

**SOLUCIONES MAGNETICAS DEL HAMILTONIANO DE
HUBBARD EN LA APROXIMACION NO RESTRINGIDA
DE HARTREE-FOCK: APLICACION A CUMULOS QUE
PRESENTAN FRUSTRACION MAGNETICA**

Tesis que para obtener el grado de
Maestro en Ciencias
(Física)

Presenta:

Miguel Angel Ojeda López

Posgrado en Física
Universidad Autónoma de San Luis Potosí

Noviembre 1994

Universidad Autónoma de San Luis Potosí

Certificado N° 80236 D

El Secretario de la Universidad Autónoma de San Luis Potosí, **CERTIFICA** que en el Expediente de **MIGUEL**

ANGEL OJEDA LOPEZ, se encuentra una Acta de Exámenes de Grado de **Maestría en Ciencias (Física)**, que a la Letra dice:-----

"Al MARGEN:-- Acta No. 35.- Examen de Grado de Maestría en Ciencias.- Fecha: 29 de Noviembre 1994.- Nombre: **MIGUEL ANGEL OJEDA LOPEZ**.- Foto y Sello de autorizar.- Al Centro: En la Ciudad de San Luis Potosí, S.L.P., a los veintinueve días del mes de Noviembre de mil novecientos noventa y cuatro, se reunieron en el Instituto de Física, ante el Secretario General de la Universidad Autónoma de San Luis Potosí, los señores: Dr. Jesús Gerardo Dorantes Dávila, Dr. José Miguel Méndez Alcaraz, Dr. Pedro Villaseñor González, Dr. Antonio Morelos Pineda y Dr. Armando Contreras Solorio, todos ellos con el carácter de Jurado Calificador y con el propósito de celebrar el **Examen de Grado que para la Maestría en Ciencias (Física)**, sustentó el **Fís. MIGUEL ANGEL OJEDA LOPEZ**, de acuerdo y de conformidad a la disposición dictada por el Señor Rector de la Universidad, y en atención a que el sustentante comprobó legalmente haber realizado todos los estudios que para obtener dicho Grado exigía el plan de estudios vigente en la época en que el sustentante estudió. El Examen de Grado comenzó a las 17:00 horas y terminó a las 19:00 horas del día y fecha antes mencionados. De conformidad con la votación que por escrutinio secreto hizo el H. Jurado Calificador, resultó el Sustentante: **APROBADO POR UNANIMIDAD**. Para Constancia se levantó la presente Acta que firman los señores miembros del Jurado ante el Secretario de la Universidad que autoriza.- Doy fé. Dr. Jesús Gerardo Dorantes Dávila, rúbrica.- Dr. José Miguel Méndez Álvarez, rúbrica.- Dr. Pedro Villaseñor González, rúbrica.- Dr. Antonio Morelos Pineda, rúbrica.- Dr. Armando Contreras Solorio, rúbrica.- Dr. José Luis Arauz Lara, como Coordinador del Posgrado.- rúbrica."



SECRETARIA

A petición del interesado y para los fines legales que al mismo convengan, así como para la formación de su **Expediente de Maestría**, se extiende el presente **CERTIFICADO** en la Ciudad de San Luis Potosí, Capital del Estado del mismo nombre, a los doce días del mes de febrero de mil novecientos noventa y seis.

EL SECRETARIO GENERAL DE LA UNIVERSIDAD.

LIC. MARIO GARCÍA VALDEZ.

EL JEFE DE LA DIV. DE SERVICIOS ESCOLARES.

SECRETARIA

ING. JOSE ARNOLDO GONZALEZ ORTIZ.

DIVISION DE SERVICIOS
ESCOLARES

Acta No. 35

Examen de
grado de
Maestría en
Ciencias

Fecha

29 de noviembre
1994

Nombre

Miguel Angel
Ojeda LópezFACULTAD de CIENCIAS
SECRETARIA

En la ciudad de San Luis Potosí, S. L. P. a los veintinueve días del mes de noviembre de mil novecientos noventa y cuatro, se reunieron en el Instituto de Física ante el Secretario General de la Universidad Autónoma de San Luis Potosí, los señores Jesús Gerardo Dorantes Pávida, José Miguel Méndez Alcaraz, Pedro Villaseñor González, Anton Morales Pineda y Armande Contreras Polanco todos ellos, en el carácter de Jurado Calificador y con el propósito de celebrar el examen de grado que para la Maestría en Ciencias (Físicas), sustentó el Fís. Miguel Angel Ojeda López, de acuerdo y de conformidad a la disposición dictada por el señor Rector de la Universidad, y en atención a que el sustentante comprobó legalmente haber realizado todos los estudios vigentes, en la época en que el sustentante estudió. El examen de grado comenzó a las 17:00 hora y terminó a las 19:00 horas del día y fecha antes mencionados. De conformidad con la votación que por escrito se hizo el H. Jurado Calificador, resultó el sustentante: - - - - -

— APROBADO POR UNANIMIDAD —

Para constancia se levantó la presente Acta que firman los señores miembros del Jurado ante el secretario de la Universidad que autoriza. Doz Fe.

J. Gerardo Dorantes J. Méndez

A mis hijos Miguel Angel, Andrés y a mi esposa Diana

Agradecimientos

Deseo expresar mi agradecimiento, a todas aquellas personas de las cuales recibí su apoyo y confianza en el desempeño de esta carrera.

Muy en especial agradezco a mi madre Griselda López por la educación que me otorgó y a mi padre Miguel Angel Ojeda Rochín por solventar mis estudios profesionales.

Agradezco al Dr. Jesús G. Dorantes Dávila quien dirigió la elaboración de esta tesis con gran atino.

Esta tesis y mis estudios de maestría no se hubiesen llevado a cabo sin el apoyo económico de CONACyT. Por esta razón mi mas sincero agradecimiento al CONACyT y a quienes fundaron los consejos de ciencia en México.

Resumen

Se estudian las propiedades magnéticas y estructurales de cúmulos pequeños. Se utiliza el hamiltoniano de Hubbard de una banda el cual se resuelve considerando soluciones generalizadas de Hartree Fock. De esta manera las soluciones con espines no colineales (NCE) son obtenidas aprovechando la invariancia de las ecuaciones de Hartree Fock ante rotaciones $SU(2)$. La solución autoconsistente de las ecuaciones de Hartree Fock, se encuentra mediante el método de punto de silla (*saddle point*). En general la solución más estable corresponde al caso de considerar NCE, excepto aquellos sistemas donde la frustración magnética no es importante (*i.e.* cúmulo de cuatro átomos con estructura de rombo). Para cúmulos de cinco átomos la estructura magnética encontrada se asemeja a la que se obtiene en los pentágonos que conforman el C_{60} . Los cúmulos de trece átomos presentan arreglos de espines similares a los encontrados en el tetrahedro. El efecto de agregación y colisión en las propiedades magnéticas es también estudiado. Se discuten las limitaciones y las posibles extensiones al presente trabajo.

Índice General

Introducción	2
1 Hamiltoniano de Hubbard: Conceptos Básicos	4
1.1 Introducción	4
1.2 Simetría $SU(2)$ del Modelo de Hubbard	6
2 Hamiltoniano de Hubbard en la Aproximación Generalizada de Hartree-Fock	8
2.1 Conceptos previos	8
2.2 Ecuaciones generalizadas de Hartree-Fock	11
2.3 Invariancia de las Ecuaciones de Hartree-Fock ante Rotaciones del Eje de Cuantización de Espín	14
2.4 Espín y correlación	17
3 Solución de las Ecuaciones de Hartree-Fock	20
3.1 Método estándar	20
3.2 Método de Punto de Silla	21
3.3 Aspectos de cálculo	23
4 Resultados y discusión	24
4.1 Introducción	24
4.2 Cúmulos de tres átomos	28
4.3 Cúmulos de cuatro átomos	34
4.4 Cúmulo de cinco átomos	39
4.5 Cúmulo tipo <i>fcc</i> de 13 átomos	43
4.6 Efectos de agregación en las propiedades magnéticas de los cúmulos	48
5 Conclusiones y perspectivas	51
Bibliografía	51

Introducción

En los últimos años el estudio del magnetismo en sistemas complejos ha sido un campo particularmente activo. El magnetismo es un fenómeno electrónico, el cual se manifiesta en una gran variedad de formas. Su naturaleza es cuántica y su origen se fundamenta en el principio de exclusión de Pauli y en la existencia del espín del electrón [1]. En particular, el comportamiento magnético de electrones itinerantes (por ejemplo los $3d$), es muy sensitivo a la estructura geométrica y al entorno de los átomos. Un ejemplo típico de este comportamiento es, por ejemplo, que α -Fe (bcc) es ferromagnético, mientras que γ -Fe (fcc) es antiferromagnético débil. Por lo tanto, la investigación de la relación entre estructura geométrica y magnetismo, y la estabilidad del ferromagnetismo contra cambios estructurales es de crucial importancia para el entendimiento de los fenómenos comprendidos en este campo. Esta variedad de comportamientos ha dado lugar a que la ciencia de materiales magnéticos haya tenido un crecimiento explosivo, ya que esta se aplica a una gran diversidad de sistemas tales como superficies, cúmulos, películas delgadas, etc.

Desde el punto de vista teórico, de particular importancia es el describir la estructura magnética de estos sistemas. Es decir, estudiar la incidencia y distribución del magnetismo en ellos (por ejemplo, espines paralelos o anti-paralelos). Desde un punto de vista electrónico, la consideración más utilizada es suponer que los espines tienen un mismo eje de cuantización *i.e* “spines colineales”. Es bien conocido que cuando el llenado de la banda responsable del nivel de Fermi es aproximadamente la mitad, la solución obtenida considerando espines colineales es aquella con acoplamiento antiferromagnético. Cuando la estructura geométrica es tal que no permite que todos los sitios tengan un acoplamiento antiferromagnético entre sus vecinos (por ejemplo el triangulo equilátero), sucede el fenómeno llamado *frustración*. Es de esperarse que el sistema, para bajar la energía, deba tener el grado de libertad adicional de que los sitios vecinos coloquen sus espines con alguna componente antiferromagnética. Esto sólo se logra si se consideran soluciones donde los espines se orienten de una manera no colineal. Fases magnéticas de este tipo han sido observadas en algunos elementos (por ejemplo volumen de Mn) y obtenidas en cálculos teóricos [2]. Dada la relación estructura geométrica con magnetismo, es de esperarse que para sistemas complejos (por ejemplo cúmulos, superficies, multicapas, cúmulos absorbidos, etc.) el comportamiento magnético complejo (spines no colineales) pueda ocurrir.

Si bien este tipo de comportamiento magnético se ha obtenido, desde un punto de vista teórico, utilizando hamiltonianos fenomenológicos (por ejemplo tipo Heisenberg), la última respuesta al problema deberá darse desde un punto de vista electrónico. Actualmente, la solución de este problema en sistemas reales continua siendo un reto teórico.

El objetivo de este trabajo es el de estudiar el magnetismo no colineal en sistemas. Para

poder dilucidar resultados de tales sistemas complejos, uno se ve forzado a considerar modelos que son lo suficientemente simples para permitir su solución, y al mismo tiempo que posean la suficiente complejidad para poder contribuir al entendimiento de la física de los sistemas reales. Uno de estos modelos está dado por el hamiltoniano de Hubbard. A pesar de su simplicidad, este hamiltoniano ha jugado un papel preponderante en el entendimiento de la teoría del magnetismo. Nosotros aquí consideraremos sistemas en los cuales podamos obtener una diagonalización exacta y por lo tanto involucrar el menor número de aproximaciones. Tales sistemas son los cúmulos de átomos, los cuales actualmente juegan un papel muy importante en la Física tanto aplicada como básica. Estos sistemas ofrecen la oportunidad de estudiar cómo las propiedades magnéticas cambian cuando los electrones localizados de un átomo aislado empiezan a deslocalizarse a través de varios átomos.

El presente trabajo está organizado de la siguiente manera: En el capítulo 1 se describe el hamiltoniano de Hubbard. En el capítulo 2 se considera el hamiltoniano de Hubbard en la aproximación generalizada de Hartree Fock, y se demuestra la invariancia de las ecuaciones de Hartree Fock ante rotaciones del eje de cuantización de espín. Algunas cantidades relevantes magnéticas (e.g. momento magnético promedio) son también obtenidas en esta sección. En el capítulo 3 se describen los métodos de solución numéricos utilizados para resolver las ecuaciones generalizadas de Hartree Fock. En el capítulo 4 se presentan los resultados obtenidos considerando cúmulos de distinto tamaño y estructura. Finalmente, en el capítulo 5 se describen conclusiones y algunas perspectivas.

Capítulo 1

Hamiltoniano de Hubbard: Conceptos Básicos

1.1 Introducción

Todas las teorías de sistemas fuertemente **correlacionados** parten del modelo de Hubbard [3], debido a su particular simplicidad. Este **es** un modelo en el cual los *electrones de banda* interactúan via un potencial repulsivo **a dos** cuerpos, sin incluir vibraciones de los iones y sin contener en forma explícita **interacciones** atractivas. El modelo de Hubbard proviene de considerar que de todas las diferentes **bandas** que pueden existir en el sólido cristalino sólo unos cuantos estados por celda unitaria **contribuyen** significativamente a las propiedades del sistema en el estado base, siendo estos **los más** cercanos al nivel de Fermi.

El modelo de Hubbard contiene el **mínimo** de características necesarias para que, el comportamiento electrónico en un cristal, **tanto** de carácter localizado como extendido, pueda obtenerse a partir del modelo en los **límites** apropiados de sus parámetros. En este modelo, el conjunto total de los estados electrónicos en un ion o sitio se restringe a sólo un orbital localizado. Los estados electrónicos se **determinan** especificando las cuatro posibles configuraciones de cada sitio: tales pueden ser: **el** estado vacío, un electrón con cualquiera de las dos posibles direcciones de espín o dos **electrones** con espín opuesto (necesariamente).

El hamiltoniano para el modelo de **Hubbard** contiene dos tipos de términos: (a) uno diagonal en estos estados, dado por el **producto** de una energía $U > 0$ y el número total de sitios doblemente ocupados (más una **energía** ϵ por el número de electrones en el sitio), y (b) un término no diagonal en estos estados **que** tiene elementos de matriz no nulos, t , sólo para aquellos pares de estados que difieren sólo **por** un electrón que ha sido removido (sin cambio en el espín) a uno de sus vecinos. El **primero** de estos términos, en ausencia del segundo, favorece la creación de momentos **magnéticos** locales ya que reduce la posibilidad de que se formen sitios doblemente ocupados. Por **esta** razón el modelo es apropiado para el estudio del magnetismo . El segundo término, **en** ausencia del primero, origina estados electrónicos extendidos en todo el cristal, lo que **implica** la existencia de una banda de energía.

Cuando ambos conjuntos están **presentes**, el modelo a pesar de su sencillez es difícil de resolver en la mayoría de los casos. De **cualquier** forma, existen casos especiales en los cuales se puede extraer información importante. Si, por ejemplo, el número total de sitios es igual al

número total de electrones, en el límite $t \gg U$ uno tiene la banda metálica semillena. En el límite opuesto, $U \gg t$, uno puede derivar el hamiltoniano de Heisenberg antiferromagnético con una constante de intercambio $|J| = 4t^2/U$ [4], con el cual se describen las excitaciones de más baja energía. Sin embargo nadie ha podido resolver exactamente el hamiltoniano de Hubbard de tal forma que sea posible entender cómo cambia el modelo de un metal no magnético a un aislante antiferromagnético, conforme el parámetro t/U varía. El modelo de Hubbard se puede obtener a partir de lo siguiente

Sea $\psi_{\mathbf{k},\alpha}(\mathbf{r})$ un estado de Bloch de energía $\epsilon_{\mathbf{k}}$, vector de onda \mathbf{k} e índice de banda α . Se puede entonces construir estados ortonormales de Wannier [5],

$$\phi_{\alpha}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k} \in B.Z} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_i} \psi_{\mathbf{k},\alpha}(\mathbf{r}), \quad (1.1)$$

donde \mathbf{R}_i es la posición del i -ésimo ion o sitio y la suma en \mathbf{k} es sobre la *Zona de Brillouin*. En el modelo sólo un índice de banda es tomado en cuenta. Eliminando el índice de banda, los elementos de la matriz de interacción de Coulomb son,

$$U_{ij,i'j'} = \int \mathbf{r}_1^3 \mathbf{r}_2^3 \phi^*(\mathbf{r}_1 - \mathbf{R}_i) \phi^*(\mathbf{r}_2 - \mathbf{R}_j) \tilde{V}(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) \phi(\mathbf{r}_1 - \mathbf{R}_{i'}) \phi(\mathbf{r}_2 - \mathbf{R}_{j'}), \quad (1.2)$$

donde $\tilde{V}(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)$ es el potencial de interacción de Coulomb (apantallado). Se espera que esta interacción decaiga conforme aumenta la separación entre los sitios, el valor más grande de los elementos de matriz $U_{ij,i'j'}$ es el correspondiente a un sólo sitio o intra-sitio: $U_{ii,ii} \equiv U$. Los siguientes en orden descendente corresponden a los primeros vecinos, segundos, etc, respectivamente. Más aún, ya que los estados de Wannier son muy localizados en torno a los sitios [5], es de esperar que $U_{ij,i'j'}$ disminuya exponencialmente con la separación entre sitios.

El hamiltoniano de los electrones en segunda cuantización (en la base de Wannier) [4] es,

$$H = - \sum_{\substack{i,j \\ \sigma=\uparrow,\downarrow}} c_{i\sigma}^{\dagger} t_{ij} c_{j\sigma} + \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j,i',j' \\ \sigma,\sigma'=\uparrow,\downarrow}} U_{ij,i'j'} c_{i\sigma}^{\dagger} c_{j\sigma'}^{\dagger} c_{i'\sigma'} c_{j'\sigma}. \quad (1.3)$$

donde $c_{i\sigma}^{\dagger}$ crea un electrón en el sitio i con espín σ (más preciso con componente σ en la dirección local de cuantización) y $c_{i\sigma}$ aniquila un electrón en el correspondiente sitio. Estos operadores son fermiónicos por lo tanto satisfacen las relaciones de anticonmutación,

$$\begin{aligned} \{c_{i\sigma}, c_{j\sigma'}^{\dagger}\} &= \delta_{\sigma,\sigma'} \delta_{i,j}, \\ \{c_{i\sigma}, c_{j\sigma'}\} &= 0. \end{aligned} \quad (1.4)$$

El modelo de Hubbard consiste en realizar una aproximación al hamiltoniano (1.3), en la cual el término de las *integrales de salto* t_{ij} es restringido a sólo aquellos sitios que son primeros vecinos,

$$t_{ij} = \begin{cases} t > 0 & \text{si } i, j \text{ corresponden a primeros vecinos,} \\ 0 & \text{en cualquier otro caso.} \end{cases}$$

La matriz de interacción de Coulomb es restringida a sólo intra-sitios. $U_{ij,i'j'} = U \delta_{ij} \delta_{i'j'} \delta_{i,i'} \delta_{\sigma,\sigma'}$. Dando como resultado el modelo de hamiltoniano,

$$H = - \sum_{\substack{i,j \\ \sigma=\uparrow,\downarrow}} t_{ij} c_{i\sigma}^{\dagger} c_{j\sigma} + U \sum_i n_{i\uparrow} n_{i\downarrow}, \quad (1.5)$$

el cual es conocido como hamiltoniano de Hubbard de una banda. Los términos en la primer suma son no nulos sólo si i, j son primeros vecinos, las interacciones electrónicas son tomadas en cuenta sólo cuando los electrones están en el mismo sitio.

Como se verá en la siguiente sección, es conveniente definir los siguientes operadores:

- Los operadores de espín \mathbf{S}_i^a ($a=1, 2, 3$) en el sitio i son definidos como (en unidades de \hbar),

$$\mathbf{S}_i^a = \frac{1}{2} \sum_{\sigma\sigma'} c_{i\sigma}^\dagger \tau_{\sigma\sigma'}^a c_{i\sigma'} \quad (a=1, 2, 3) \quad (1.6)$$

donde τ^a son las matrices de Pauli:

$$\tau^1 = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \tau^2 = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad \tau^3 = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}.$$

- Los operadores de *escalón*

$$\begin{aligned} S_i^+ &= c_{i\uparrow}^\dagger c_{i\downarrow}, \\ S_i^- &= c_{i\downarrow}^\dagger c_{i\uparrow}. \end{aligned} \quad (1.7)$$

- El operador de número (o carga) en el sitio i

$$n_i = \sum_{\sigma} n_{i\sigma} = \sum_{\sigma} c_{i\sigma}^\dagger c_{i\sigma}, \quad (1.8)$$

y la carga total Q

$$Q = e \sum_i n_i = eN_e. \quad (1.9)$$

1.2 Simetría SU(2) del Modelo de Hubbard

Supóngase que rotamos la base local de espín (i.e. los ejes de cuantización), obteniéndose un nuevo conjunto de operadores

$$\begin{aligned} d_{i\sigma} &= \sum_{\sigma'} \mathbf{D}_{\sigma\sigma'} c_{i\sigma'}, \\ d_{i\sigma}^\dagger &= \sum_{\sigma'} \mathbf{D}_{\sigma'\sigma}^\dagger c_{i\sigma'}^\dagger. \end{aligned} \quad (1.10)$$

Donde $\mathbf{D}_{\sigma\sigma'}$ es un elemento de SU(2), cuyas entradas, son los elementos de matriz del operador de rotación en el espacio de estados de espín 1/2 cuya base es $\{|z, + \rangle, |z, - \rangle\}$. Bajo esta transformación unitaria el espín \mathbf{S} se transforma como sigue.

$$\begin{aligned} \tilde{\mathbf{S}}_i^a &= \frac{1}{2} \sum_{\sigma\sigma'} d_{i\sigma}^\dagger \tau_{\sigma\sigma'}^a d_{i\sigma'} \\ &= \frac{1}{2} \sum_{\sigma\sigma'} \left(\sum_{\alpha} \mathbf{D}_{\alpha\sigma}^\dagger c_{i\alpha}^\dagger \right) \tau_{\sigma\sigma'}^a \left(\sum_{\beta} \mathbf{D}_{\sigma'\beta} c_{i\beta} \right) \\ &= \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta} \left(\mathbf{D}^\dagger \tau^a \mathbf{D} \right)_{\alpha\beta} c_{i\alpha}^\dagger c_{i\beta} \end{aligned} \quad (1.11)$$

donde $a=1, 2, 3$ especifica las componentes cartesianas del operador.

La matriz $\mathbf{D}^\dagger \tau^a \mathbf{D}$ es hermítica y de traza nula por ser una transformación de similitud de la matriz τ^a . De acuerdo con lo anterior [6], $\mathbf{D}^\dagger \tau^a \mathbf{D}$ puede expresarse como combinación lineal de las matrices de Pauli tal que:

$$\mathbf{D}^\dagger \tau^a \mathbf{D} = \sum_b R_{ab} \tau^b, \quad (1.12)$$

donde la matriz de coeficientes R_{ab} es una matriz ortogonal, finalmente

$$\tilde{\mathbf{S}}_i^a = \sum_b R_{ab} \mathbf{S}_i^b. \quad (1.13)$$

En otras palabras tenemos una rotación de los ejes de cuantización.

Los ejes de cuantización pueden ser escogidos arbitrariamente. Por lo tanto, el hamiltoniano de Hubbard no cambia su forma bajo rotación de los ejes de cuantización. Esto no es evidente en la forma estandar del hamiltoniano. La parte de las interacciones puede ser escrita en forma tal que la simetría bajo $SU(2)$ sea evidente.

Considere el operador

$$\sum_i (\mathbf{S}^i)^2 = \sum_{a=1,2,3} \mathbf{S}_a^i \mathbf{S}_a^i, \quad (1.14)$$

este puede escribirse en la forma [7]

$$\sum_i (\mathbf{S}_i)^2 = \sum_i \left(\frac{3}{4} n_i - \frac{3}{2} n_{i\uparrow} n_{i\downarrow} \right). \quad (1.15)$$

Por lo tanto podemos escribir

$$U \sum_i n_{i\uparrow} n_{i\downarrow} = -\frac{2}{3} U \sum_i (\mathbf{S}^i)^2 + \frac{N_e U}{2} \quad (1.16)$$

El último término de la expresión anterior es una constante sin importancia que puede ser eliminada del hamiltoniano. El hamiltoniano de Hubbard tiene ahora la forma

$$H = - \sum_{\substack{i,j \\ \sigma=\uparrow,\downarrow}} t_{ij} c_{i\sigma}^\dagger c_{j\sigma} - \frac{2}{3} U \sum_i (\mathbf{S}^i)^2 + \frac{N_e U}{2} \quad (1.17)$$

La cual es invariante ante operaciones $SU(2)$. En el capítulo siguiente se prueba que las ecuaciones de Hartree-Fock para el modelo de Hubbard tienen esta misma propiedad.

Capítulo 2

Hamiltoniano de Hubbard en la Aproximación Generalizada de Hartree-Fock

2.1 Conceptos previos

En la Física del estado sólido la mayoría de los sistemas que son objeto de estudio están constituidos por partículas (electrones, iones) que interactúan entre sí ya sea en forma débil o fuerte. En particular, el magnetismo en la materia es debido a la existencia de fuertes interacciones dependientes de la dirección del espín de las partículas [1, 7, 8]. No obstante, los modelos que toman en cuenta las interacciones de las partículas (al menos de manera subestimada) difícilmente se pueden resolver en forma exacta. Debido a lo anterior, son siempre útiles las simplificaciones que puedan hacerse del problema real que conserven, dentro de su rango de aplicación, las características esenciales del sistema bajo consideración.

En particular, en este trabajo nos interesa es el modelo de Hubbard, el cual sólo ha sido resuelto en forma exacta en una dimensión [9]. Como vimos en el capítulo anterior, el hamiltoniano de Hubbard (1.5) contiene un término que representa las interacciones entre los electrones. La dificultad en este término, $\sum_i n_{i\uparrow}n_{i\downarrow}$, es comúnmente removida [10] introduciendo en el hamiltoniano la identidad

$$n_i n_j = n_i \langle n_j \rangle + \langle n_i \rangle n_j - \langle n_i \rangle \langle n_j \rangle + (n_{i-} - \langle n_i \rangle)(n_{j-} - \langle n_j \rangle), \quad (2.1)$$

despreciando en el hamiltoniano de Hubbard el último término de la identidad se obtiene un hamiltoniano de una partícula, que es más sencillo de resolver que el hamiltoniano original. Esta aproximación es llamada de *campo medio* [4]. Como veremos más adelante ella es un caso particular de la aproximación de Hartree-Fock que expondremos en este capítulo.

La primera versión de la aproximación de Hartree-Fock (AHF) fue concebida inicialmente en 1928 por D. R. Hartree [11] para resolver el problema del átomo de muchos electrones, y posteriormente suplementada por V. Fock y J. C. Slater en 1930 [12, 13]. La idea física sobre la que descansa la aproximación se puede sintetizar en la siguiente. Si las interacciones determinan fundamentalmente el comportamiento del sistema real, la aproximación más simple que se haga sobre él, y que contenga como mínimo *algo* que pueda asociarse con

las interacciones, es aquella aproximación que sustituye las interacciones *directas* por su *promedio*. Tal vez bajo esta idea Hartree llevó a cabo su aproximación. Supuso que la interacción electrostática de un electrón con los restantes en el átomo se podía sustituir por la interacción de este mismo electrón con la densidad de carga promedio debida a los otros electrones (nube electrónica). Hartree asoció una función de onda para cada electrón en el sistema $e_i \rightarrow \phi_i(\mathbf{r})$, de tal forma que la interacción del i -ésimo electrón con los demás tiene la forma

$$V(\mathbf{r}) = e^2 \sum_{j \neq i} \int d\mathbf{r}_1 \frac{|\phi_j(\mathbf{r}_1)|^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}|}. \quad (2.2)$$

En esta forma se obtiene una ecuación de Schrödinger para cada electrón usando el potencial de la ecuación (2.2). Al conjunto de ecuaciones de Schrödinger para los electrones se le denominan ecuaciones de Hartree (EH). Este conjunto sólo puede ser resuelto en forma autoconsistente, más adelante veremos que significa esto.

Posteriormente Hartree determinó que las EH pueden ser obtenidas a partir de un método variacional. Supuso que la idea de sustituir las interacciones efectivas por el promedio, y de postular una función de onda a cada electrón, significa que los electrones no están correlacionados. En este contexto, la ausencia de correlación implica que la función de onda total del sistema es el producto de las funciones de onda de un electrón

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = \phi_1(\mathbf{r}_1) \cdots \phi_N(\mathbf{r}_N), \quad (2.3)$$

Las EH son obtenidas a partir de minimizar la energía total del sistema

$$E_H = \langle \Psi | H | \Psi \rangle, \quad (2.4)$$

respecto a la variación de las funciones de onda electrónicas

$$\delta E_H = \delta \langle \Psi | H | \Psi \rangle = 0. \quad (2.5)$$

De este modo que la aproximación de Hartree resulta ser al menos útil para determinar en forma aproximada el estado de mínima energía del sistema (estado base).

Tiempo después, Fock y Slater introdujeron en la aproximación los requisitos de simetría que debe tener una función de onda que describa un sistema de partículas idénticas, es decir, el principio de exclusión de Pauli. De esta forma la función de onda (2.3) es ahora un determinante de funciones de un electrón llamado determinante de Slater,

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det(\phi_1(\mathbf{r}_1) \cdots \phi_N(\mathbf{r}_N)). \quad (2.6)$$

Análogamente el conjunto de ecuaciones de un electrón es obtenido a partir del método variacional y las ecuaciones resultantes son llamadas ecuaciones de Hartree-Fock (EHF). No entraremos aquí en más detalles sobre la aplicación del método al átomo, tal como lo hizo Hartree, puesto que nos interesan sistemas de mayor tamaño, como por ejemplo un cúmulo de átomos.

Cuando se tiene un agregado de átomos, es decir, un cúmulo, las funciones de onda de un electrón en el sistema pueden construirse en forma aproximada como combinación lineal de

funciones de onda localizadas en torno a los núcleos o iones [14], los cuales suponemos que permanecen en posiciones fijas en el espacio por lo que usaremos **la palabra sitio** para denotar al ion o átomo. Tales funciones localizadas son el análogo finito de las funciones de Wannier (1.1) utilizadas en el capítulo anterior. Asimismo, las funciones de onda localizadas pueden construirse en forma tal que posean la simetría angular de las funciones de onda atómicas (s, p, d , etc.) [15]. En nuestro caso estamos interesándonos en **una sola** banda no degenerada, la cual coincide con la banda s , es decir, sólo puede haber a lo más dos electrones por sitio. Supóngase entonces que

$$\psi_k(\mathbf{r}) = \sum_i A_i^k \phi_i(\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_i), \quad (2.7)$$

donde $\phi_i(\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_i)$ es la función de onda localizada en el sitio cuyo vector de posición es \mathbf{R}_i , ψ_k es la función de onda de un electrón en el cúmulo cuya energía depende del número k . A las funciones de onda con distinto valor de este número las llamaremos estados de una partícula y a sus energías correspondientes niveles de una partícula. Los únicos parámetros, de los cuales dependen los estados de una partícula, son los números $\{A_i^k\}$, que en general son complejos. Estos son determinandos mediante el método variacional de Hartree-Fock. La idea es la siguiente: se propone un determinante de Slater compuesto por los estados de una partícula y se minimiza la energía total respecto a la variación de los parámetros, en esta forma se obtiene un conjunto de ecuaciones que determinan los $\{A_i^k\}$.

Siempre es atractivo realizar las operaciones matemáticas necesarias para resolver un problema dado, utilizando un formalismo que simplifique el álgebra. En la física contemporánea del estado sólido es ya estándar el uso del método de segunda cuantización, con el cual se evitan las complicaciones con el álgebra de los determinantes de Slater. En el formalismo de segunda cuantización el espacio de Hilbert es el espacio de números de ocupación de los estados de una partícula [16, 17], donde un estado del sistema $|n_{k1}, n_{k2}, \dots\rangle$ especifica el número de partículas n_{k1}, n_{k2}, \dots que ocupan estos estados. En este formalismo la suposición de que los estados de una partícula son combinación lineal de estados localizados se traduce en el operador

$$a_k^\dagger = \sum_i A_i^k c_i^\dagger, \quad (2.8)$$

donde a_k^\dagger y c_i^\dagger son operadores que actúan sobre los elementos del espacio de números de ocupación tal que cada operador crea una partícula en el estado correspondiente, el operador c_i^\dagger crea una partícula en el estado localizado $|i\rangle$ ó $\phi_i(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i)$ y el operador a_k^\dagger crea una partícula en el estado $|k\rangle$ ó $\psi_k(\mathbf{r})$. El estado total del sistema, esto es, el determinante de Slater, se escribe como

$$|\Psi_{HF}\rangle = \prod_{n=1}^N a_{k_n}^\dagger |vac\rangle, \quad (2.9)$$

con $|vac\rangle$ el estado vacío (sin partículas), y N el número total de electrones. Esto significa que estamos creando N electrones en el sistema, los cuales ocupan los estados k_n para $n = 1, \dots, N$. De nuevo los coeficientes $\{A_i^k\}$ son obtenidos a partir del método variacional para la energía total. Esta es entonces la aproximación de Hartree-Fock para sistemas que consisten en agregados finitos de átomos. Posteriormente entraremos un poco más en los detalles del cálculo de las EHF. Por lo pronto sólo haremos una observación importante: En los estados $|k\rangle$ no se hace ninguna referencia acerca del espín del electrón. Esto significa

que el estado es degenerado, es decir, cada estado se desdobra en dos estados de la misma energía pero de distinta dirección de espín, de modo que en el estado base del sistema los electrones ocupan los niveles de energía más bajos con dos electrones de espín opuesto en cada nivel ocupado. Lo que queremos decir es que en este método no hay dependencia de la parte orbital de la función de onda electrónica con el espín. Por lo anterior, el método se denomina restringido con el acrónimo RHF. Es claro que si todos los sitios del cúmulo son equivalentes el estado base del sistema es aproximadamente paramagnético (momento magnético nulo). Sin embargo, se ha señalado por parte de algunos autores [10, 18, 19], que en algunos sistemas esta restricción no es aplicable.

Una forma de solventar esta situación consistente en eliminar la restricción impuesta por el método RHF, Usando un método no restringido. Tal método existe y es llamado Hartree-Fock no restringido (UHF). El método no restringido considera los niveles de una partícula en la forma

$$a_{k\sigma}^\dagger = \sum_i A_{i\sigma}^k c_{i\sigma}^\dagger, \quad (2.10)$$

donde σ denota el número cuántico de espín. Así, cada nivel de energía depende del estado de espín. Por otra parte, como resultado de haber eliminado la restricción es posible obtener estados de energía más baja que los del método restringido. Por lo tanto, la aproximación a la energía del estado base real del sistema es más precisa. Principalmente, el método permite incorporar los sistemas magnéticos dentro del marco de la teoría electrónica, ya que la dependencia de los niveles de energía en el espín puede ocasionar la predominancia de una componente de espín, resultando en un momento magnético no nulo. En la siguiente sección entraremos en los detalles del método dentro de un contexto más general.

2.2 Ecuaciones generalizadas de Hartree-Fock

Antes de entrar en materia, daremos un repaso sobre el orden de ideas que anteceden a la aproximación generalizada de Hartree-Fock, la cual presentaremos en este trabajo.

En el capítulo anterior mencionamos que cuando hay en total un electrón por sitio, el límite del hamiltoniano de Hubbard cuando $U \gg t$ es el hamiltoniano antiferromagnético de Heisenberg (AHH).

$$H_H = J \sum_{\langle i,j \rangle} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j. \quad (2.11)$$

donde $\langle i, j \rangle$ significa que la suma es sólo para aquellos sitios i, j que son primeros vecinos, \mathbf{S}_i el operador de espín del sitio i . En la aproximación clásica de este hamiltoniano, los operadores de espín son considerados como vectores unitarios. La configuración de los espines en el estado de mínima energía es resuelta mediante la variación de los ángulos polares de cada espín $\{\theta_i, \phi_i\}$. Resultados recientes [20] en cúmulos de los llamados Fullerenos muestran que la solución del AHH corresponde a un ordenamiento tridimensional de los espines, es decir, el estado de mínima energía no es aquel en el cual todos los espines son colineales. Este mismo resultado fue obtenido mediante simulaciones de Monte Carlo cuánticas sobre el hamiltoniano de Hubbard con banda semillena. Debido a lo anterior se emprendieron cálculos del estado base del hamiltoniano de Hubbard en la aproximación no restringida de Hartree-Fock [21], cuya meta era encontrar soluciones con la misma simetría en los espines

locales del caso clásico. Sin embargo, antes hubo que introducir algunas modificaciones a la aproximación no restringida de Hartree-Fock. Veamos cuales son éstas.

Consideremos de nuevo la ecuación (2.10) para los estados de un electrón en el cúmulo

$$a_{k\sigma}^\dagger = \sum_i A_{i\sigma}^k c_{i\sigma}^\dagger, \quad (2.12)$$

mediante los cuales se construye el estado base de Hartree-Fock $|HF\rangle$. En este estado, producto de estados de una partícula, el valor medio para todos los operadores locales de espín esta en la misma dirección, por lo tanto no es posible en principio obtener una solución con espines no colineales. Este impedimento es removido por los autores de la anterior cita forzando la solución buscada. Con este fin, una vez que se determinan los ángulos $\{\theta_i, \phi_i\}$ se rotan los ejes de cuantización de cada sitio en la dirección local dada por la configuración de los ángulos. Con esto, los estados de una partícula son propuestos en la forma,

$$a_k^\dagger = \sum_i B_i^k d_{i\uparrow}^\dagger, \quad (2.13)$$

donde $d_{i\uparrow}^\dagger$ crea una partícula en el sitio i con espín \uparrow en la dirección local de cuantización. Una observación importante sobre este método es que no es posible resolver sin conocer las direcciones de cuantización de cada sitio. Una de las contribuciones principales de este trabajo de tesis radica en resolver el problema sin necesidad de conocer previamente las direcciones locales de cuantización.

El modelo que usamos parte del hamiltoniano de Hubbard para una banda.

$$H = - \sum_{\substack{ij \\ \sigma}} t_{ij} c_{i\sigma}^\dagger c_{j\sigma} + U \sum_i n_{i\uparrow} n_{i\downarrow}, \quad (2.14)$$

donde $c_{i\sigma}^\dagger$ y $c_{i\sigma}$ son los operadores fermiónicos de creación y aniquilación respectivamente, los cuales crean o destruyen un estado de una partícula en el sitio i con espín σ en la dirección z . $n_{i\sigma}$ es el operador de número de ocupación del estado $|i\sigma\rangle$, t_{ij} es la integral de salto y U es la energía de interacción para los electrones en un mismo sitio. Para realizar la aproximación generalizada de Hartree-Fock (AHF), se proponen los estados de una partícula en el sistema como combinación lineal de estados atómicos centrados en los distintos sitios, esto es,

$$a_k^\dagger = \sum_{i\sigma} A_{i\sigma}^k c_{i\sigma}^\dagger. \quad (2.15)$$

Esta aproximación es de la misma naturaleza que la anterior, ya que el operador $d_{i\uparrow}^\dagger$ puede expresarse como combinación lineal de $c_{i\uparrow}^\dagger$ y $c_{i\downarrow}^\dagger$. En esta ecuación a_k^\dagger es el operador que crea un estado de una partícula en el nivel k . Debido a que ambos operadores deben ser fermiónicos, se tiene la relación recíproca

$$c_{i\sigma}^\dagger = \sum_k \bar{A}_{i\sigma}^k a_k^\dagger, \quad (2.16)$$

donde la barra significa conjugación compleja.

La aproximación de AHF es obtenida considerando que el **estado** base total del sistema está dado por un determinante de Slater, que en el método de **segunda** cuantización viene dado por un solo producto de operadores de creación sobre el **estado** vacío,

$$|\Psi_{HF}\rangle = \prod_{i=1}^N a_{k_i}^\dagger |vac\rangle, \quad (2.17)$$

donde $|vac\rangle$ es el estado vacío (sin partículas). La energía de HF es el valor promedio del Hamiltoniano en el estado base de HF

$$E_{HF} = \langle \Psi_{HF} | H | \Psi_{HF} \rangle \equiv \langle H \rangle. \quad (2.18)$$

Sustituyendo la ecuación (2.14) en (2.18) se obtiene

$$E_{HF} = - \sum_{\substack{ij \\ \sigma}} t_{ij} \langle c_{i\sigma}^\dagger c_{j\sigma} \rangle + U \sum_i \langle n_{i\uparrow} n_{i\downarrow} \rangle. \quad (2.19)$$

Esta energía debe ser mínima respecto a las variación del estado de HF. En nuestra aproximación esta variación se lleva a cabo respecto de los coeficientes **que** aparecen en la ecuación (2.16). Nótese que es necesario calcular los valores promedio de **los** operadores que aparecen en la ecuación para la energía,

$$\langle c_{i\sigma}^\dagger c_{j\sigma'} \rangle = \sum_{k_1, k_2} \bar{A}_{i\sigma}^{k_1} A_{j\sigma'}^{k_2} \langle a_{k_1}^\dagger a_{k_2} \rangle. \quad (2.20)$$

Ahora bien, $\langle a_{k_1}^\dagger a_{k_2} \rangle$ es no nulo sólo si el estado k_2 está **ocupado** en el estado de HF y si el estado k_1 es el mismo. Entonces,

$$\langle a_{k_1}^\dagger a_{k_2} \rangle = \delta_{k_1, k_2} \langle a_{k_1}^\dagger a_{k_1} \rangle. \quad (2.21)$$

Se tiene entonces que

$$\rho_{i\sigma, j\sigma'} \equiv \langle c_{i\sigma}^\dagger c_{j\sigma'} \rangle = \sum_{k \text{ occ}} \bar{A}_{i\sigma}^k A_{j\sigma'}^k, \quad (2.22)$$

donde $\rho_{i\sigma, j\sigma'}$ es un elemento de la matriz de densidad de una **partícula**. El subíndice *occ* en el índice de suma significa que se suma sólo sobre estados **ocupados**. Con estas mismas consideraciones se obtiene la siguiente expresión para los operadores de número

$$\langle n_{i\uparrow} n_{i\downarrow} \rangle = \rho_{i\uparrow, i\uparrow} \rho_{i\downarrow, i\downarrow} - \rho_{i\uparrow, i\downarrow} \rho_{i\downarrow, i\uparrow}. \quad (2.23)$$

Entonces, la energía de HF en términos de los elementos de la **matriz** de densidad se escribe como

$$E_{HF} = - \sum_{\substack{ij \\ \sigma}} t_{ij} \rho_{i\sigma, j\sigma} + U \sum_i \left(\rho_{i\uparrow, i\uparrow} \rho_{i\downarrow, i\downarrow} - |\rho_{i\uparrow, i\downarrow}|^2 \right). \quad (2.24)$$

Vamos ahora a obtener las ecuaciones de Hartree-Fock (EHF) a partir de minimizar la energía E_{HF} respecto de los coeficientes $\bar{A}_{i\sigma}^k$ sujetos a la condición de normalización

$$\sum_{i\sigma} |A_{i\sigma}^k|^2 = 1, \quad \text{para todo } k. \quad (2.25)$$

Entonces,

$$\frac{\partial E_{HF}}{\partial \bar{A}_{ls}^k} = - \sum_{ij} t_{ij} \frac{\partial \rho_{i\sigma, j\sigma}}{\partial \bar{A}_{ls}^k} + U \sum_i \left\{ \frac{\partial(\rho_{i\uparrow, i\uparrow} \rho_{i\downarrow, i\downarrow})}{\partial \bar{A}_{ls}^k} - \frac{\partial(\rho_{i\uparrow, i\downarrow} \rho_{i\downarrow, i\uparrow})}{\partial \bar{A}_{ls}^k} \right\}. \quad (2.26)$$

Hace falta ahora calcular las derivadas parciales en la ecuación (2.26). Estas derivadas son fáciles de calcular dando como resultado en cada caso

$$\frac{\partial \rho_{i\sigma, j\sigma'}}{\partial \bar{A}_{ls}^k} = \delta_{il} \delta_{\sigma s} \bar{A}_{j\sigma'}^k, \quad (2.27)$$

$$\frac{\partial(\rho_{i\sigma, i\sigma} \rho_{i\bar{\sigma}, i\bar{\sigma}})}{\partial \bar{A}_{ls}^k} = \delta_{il} \delta_{\sigma s} A_{i\sigma}^k \rho_{i\bar{\sigma}, i\bar{\sigma}} + \delta_{il} \delta_{\bar{\sigma} s} A_{i\bar{\sigma}}^k \rho_{i\sigma, i\sigma}, \quad (2.28)$$

$$\frac{\partial(\rho_{i\sigma, i\bar{\sigma}} \rho_{i\bar{\sigma}, i\sigma})}{\partial \bar{A}_{ls}^k} = \delta_{il} \delta_{\sigma s} A_{i\bar{\sigma}}^k \rho_{i\bar{\sigma}, i\sigma} + \delta_{il} \delta_{\bar{\sigma} s} A_{i\sigma}^k \rho_{i\sigma, i\bar{\sigma}}, \quad (2.29)$$

donde la notación $\bar{\sigma}$ significa que la dirección de espín es la contraria a σ . Sustituyendo el resultado de las derivadas en la ecuación (2.26) y renombrando los subíndices se obtiene la ecuación para la variación de la energía de HF,

$$\frac{\partial E_{HF}}{\partial \bar{A}_{i\sigma}^k} = - \sum_j t_{ij} A_{j\sigma}^k + U \left(A_{i\sigma}^k \rho_{i\bar{\sigma}, i\bar{\sigma}} - A_{i\bar{\sigma}}^k \rho_{i\sigma, i\sigma} \right). \quad (2.30)$$

La condición de mínima energía junto con la de normalización (2.25) da origen a las ecuaciones autoconsistentes de Hartree-Fock,

$$- \sum_j t_{ij} A_{j\sigma}^k + U \left(A_{i\sigma}^k \rho_{i\bar{\sigma}, i\bar{\sigma}} - A_{i\bar{\sigma}}^k \rho_{i\sigma, i\sigma} \right) = \varepsilon_k A_{i\sigma}^k. \quad (2.31)$$

En las ecuaciones anteriores [16] el número real ε_k es el nivel de energía de una partícula o electrón en el estado k .

2.3 Invariancia de las Ecuaciones de Hartree-Fock ante Rotaciones del Eje de Cuantización de Espín

Supóngase que rotamos la base local de espín (i.e. el eje de cuantización de espín) según

$$\begin{aligned} d_{i\sigma} &= \sum_{\sigma'} \mathbf{D}_{\sigma\sigma'} c_{i\sigma'} \\ d_{i\sigma}^\dagger &= \sum_{\sigma'} \mathbf{D}_{\sigma'\sigma}^\dagger c_{i\sigma'}^\dagger, \end{aligned} \quad (2.32)$$

donde $\mathbf{D} \in \text{SU}(2)$.

Calculemos el valor medio de los nuevos operadores en el estado de HF

$$\tilde{\rho}_{i\sigma, i\sigma'} \equiv \langle d_{i\sigma}^\dagger d_{i\sigma'} \rangle = \sum_{\alpha\beta} \mathbf{D}_{\alpha\sigma}^\dagger \mathbf{D}_{\sigma'\beta} \langle c_{i\alpha}^\dagger c_{i\beta} \rangle = \sum_{\alpha\beta} \mathbf{D}_{\alpha\sigma}^\dagger \mathbf{D}_{\sigma'\beta} \rho_{i\alpha, i\beta}. \quad (2.33)$$

$$\bar{\rho}_{i\sigma, i\sigma'} = \sum_{\alpha\beta} \mathbf{D}_{\alpha\sigma}^\dagger \mathbf{D}_{\sigma'\beta} \sum_{k \text{ occ}} \bar{A}_{i\alpha}^k A_{i\beta}^k, \quad (2.34)$$

$$\tilde{\rho}_{i\sigma, i\sigma'} = \sum_{k \text{ occ}} \left(\sum_{\alpha} \mathbf{D}_{\alpha\sigma}^\dagger \bar{A}_{i\alpha}^k \right) \left(\sum_{\beta} \mathbf{D}_{\sigma'\beta} A_{i\beta}^k \right), \quad (2.35)$$

entonces es natural la extensión a

$$\begin{aligned} \bar{B}_{i\sigma}^k &= \sum_{\alpha} \mathbf{D}_{\alpha\sigma}^\dagger \bar{A}_{i\alpha}^k, \\ B_{i\sigma'}^k &= \sum_{\beta} \mathbf{D}_{\sigma'\beta} A_{i\beta}^k, \end{aligned} \quad (2.36)$$

tal que

$$\tilde{\rho}_{i\sigma, i\sigma'} = \sum_{k \text{ occ}} \bar{B}_{i\sigma}^k B_{i\sigma'}^k. \quad (2.37)$$

Con la relación inversa

$$A_{i\sigma}^k = \sum_{\sigma'} \mathbf{D}_{\sigma\sigma'}^\dagger B_{i\sigma'}^k \quad (2.38)$$

Dadas las ecuaciones de HF para los coeficientes $A_{i\sigma}^k$, vamos a mostrar que los nuevos coeficientes $B_{i\sigma}^k$, obtenidos a partir de la ecuación (2.37) satisfacen las ecuaciones de HF.

Comenzamos sustituyendo (2.38) en (2.31) obteniéndose

$$\begin{aligned} & - \sum_j t_{ij} \sum_{\sigma'} \mathbf{D}_{\sigma\sigma'}^\dagger B_{j\sigma'}^k + \\ & + U \left\{ \sum_{\sigma'} \left(\mathbf{D}_{\sigma\sigma'}^\dagger B_{i\sigma'}^k \rho_{i\bar{\sigma}, i\bar{\sigma}} - \mathbf{D}_{\bar{\sigma}\sigma'}^\dagger B_{i\sigma'}^k \rho_{i\bar{\sigma}, i\sigma} \right) \right\} = \varepsilon_k \sum_{\sigma'} \mathbf{D}_{\sigma\sigma'}^\dagger B_{i\sigma'}^k. \end{aligned} \quad (2.39)$$

Multiplicando por $\mathbf{D}_{\sigma''\sigma}$ y sumando sobre σ tenemos

$$\begin{aligned} & - \sum_{\sigma} \sum_j t_{ij} \sum_{\sigma'} \mathbf{D}_{\sigma''\sigma} \mathbf{D}_{\sigma\sigma'}^\dagger B_{j\sigma'}^k + \\ & + U \left\{ \sum_{\sigma} \sum_{\sigma'} \mathbf{D}_{\sigma''\sigma} \left(\mathbf{D}_{\sigma\sigma'}^\dagger B_{i\sigma'}^k \rho_{i\bar{\sigma}, i\bar{\sigma}} - \mathbf{D}_{\bar{\sigma}\sigma'}^\dagger B_{i\sigma'}^k \rho_{i\bar{\sigma}, i\sigma} \right) \right\} = \\ & \varepsilon_k \sum_{\sigma} \sum_{\sigma'} \mathbf{D}_{\sigma''\sigma} \mathbf{D}_{\sigma\sigma'}^\dagger B_{i\sigma'}^k. \end{aligned} \quad (2.40)$$

Como \mathbf{D} es unitaria, tenemos

$$\begin{aligned} & - \sum_j t_{ij} \sum_{\sigma'} \delta_{\sigma''\sigma'} B_{j\sigma'}^k + \\ & + U \left\{ \sum_{\sigma} \sum_{\sigma'} \mathbf{D}_{\sigma''\sigma} \left(\mathbf{D}_{\sigma\sigma'}^\dagger B_{i\sigma'}^k \rho_{i\bar{\sigma}, i\bar{\sigma}} - \mathbf{D}_{\bar{\sigma}\sigma'}^\dagger B_{i\sigma'}^k \rho_{i\bar{\sigma}, i\sigma} \right) \right\} = \\ & \varepsilon_k \sum_{\sigma'} \delta_{\sigma''\sigma'} B_{i\sigma'}^k. \end{aligned} \quad (2.41)$$

Sumando sobre σ' en los términos donde hay deltas se obtiene

$$\begin{aligned} & - \sum_j t_{ij} B_{j\sigma''}^k + \\ & + U \left\{ \sum_{\sigma} \sum_{\sigma'} \mathbf{D}_{\sigma''\sigma} \left(\mathbf{D}_{\sigma\sigma'}^\dagger B_{i\sigma'}^k \rho_{i\bar{\sigma}, i\bar{\sigma}} - \mathbf{D}_{\bar{\sigma}\sigma'}^\dagger B_{i\sigma'}^k \rho_{i\bar{\sigma}, i\sigma} \right) \right\} = \varepsilon_k B_{i\sigma''}^k. \end{aligned} \quad (2.42)$$

En la ecuación (2.42) el primer término del lado izquierdo y el primer término del lado derecho de la igualdad ya tienen la forma de las EHF (2.31). Entonces en adelante solo trabajamos el término restante

$$\sum_{\sigma\sigma'} \left\{ \left(\mathbf{D}_{\sigma''\sigma} \mathbf{D}_{\sigma\sigma'}^\dagger \rho_{i\bar{\sigma},i\bar{\sigma}} - \mathbf{D}_{\sigma''\sigma} \mathbf{D}_{\bar{\sigma}\sigma'}^\dagger \rho_{i\bar{\sigma},i\sigma} \right) B_{i\sigma'}^k \right\}. \quad (2.43)$$

Sustituyendo en (2.43) los elementos de matriz

$$\rho_{i\bar{\sigma},i\bar{\sigma}} = \sum_{\alpha\beta} \mathbf{D}_{\alpha\bar{\sigma}} \mathbf{D}_{\bar{\sigma}\beta}^\dagger \tilde{\rho}_{i\alpha,i\beta}, \quad \rho_{i\bar{\sigma},i\sigma} = \sum_{\alpha\beta} \mathbf{D}_{\alpha\bar{\sigma}} \mathbf{D}_{\sigma\beta}^\dagger \tilde{\rho}_{i\alpha,i\beta}, \quad (2.44)$$

y reordenando se obtiene

$$\sum_{\sigma\sigma'} \sum_{\alpha\beta} \left\{ \mathbf{D}_{\sigma\sigma'}^\dagger \mathbf{D}_{\bar{\sigma}\beta}^\dagger - \mathbf{D}_{\bar{\sigma}\sigma'}^\dagger \mathbf{D}_{\sigma\beta}^\dagger \right\} \mathbf{D}_{\sigma''\sigma} \mathbf{D}_{\alpha\bar{\sigma}} B_{i\sigma'}^k \tilde{\rho}_{i\alpha,i\beta}, \quad (2.45)$$

el término entre llaves es nulo si $\sigma' = \beta$, de tal forma que la sumatoria en σ' y β se reduce a una sola sumatoria, resultando finalmente la ecuación

$$\sum_{\sigma} \sum_{\alpha\beta} \left\{ \mathbf{D}_{\sigma\beta}^\dagger \mathbf{D}_{\bar{\sigma}\beta}^\dagger - \mathbf{D}_{\bar{\sigma}\beta}^\dagger \mathbf{D}_{\sigma\beta}^\dagger \right\} \mathbf{D}_{\sigma''\sigma} \mathbf{D}_{\alpha\bar{\sigma}} B_{i\beta}^k \tilde{\rho}_{i\alpha,i\beta}. \quad (2.46)$$

De nuevo, si $\sigma = \beta$ el término entre llaves es el determinante de la matriz \mathbf{D}^\dagger , el cual es uno. Si $\bar{\sigma} = \beta$ el término es el negativo del determinante. Entonces (2.46) se escribe como

$$\sum_{\sigma} \sum_{\alpha\beta} \{ \delta_{\beta\sigma} - \delta_{\beta\bar{\sigma}} \} \mathbf{D}_{\sigma''\sigma} \mathbf{D}_{\alpha\bar{\sigma}} B_{i\beta}^k \tilde{\rho}_{i\alpha,i\beta}. \quad (2.47)$$

Sumando en σ ,

$$\sum_{\alpha\beta} \left\{ \mathbf{D}_{\sigma''\beta} \mathbf{D}_{\alpha\bar{\beta}} - \mathbf{D}_{\sigma''\bar{\beta}} \mathbf{D}_{\alpha\beta} \right\} B_{i\beta}^k \tilde{\rho}_{i\alpha,i\beta}. \quad (2.48)$$

Otra vez para el término entre llaves, si $\alpha = \sigma''$ el este es nulo, de modo que sólo queda el caso $\alpha = \bar{\sigma}''$, resultando (2.48) en

$$\sum_{\beta} \left\{ \mathbf{D}_{\sigma''\beta} \mathbf{D}_{\bar{\sigma}''\bar{\beta}} - \mathbf{D}_{\sigma''\bar{\beta}} \mathbf{D}_{\bar{\sigma}''\beta} \right\} B_{i\beta}^k \tilde{\rho}_{i\bar{\sigma}'',i\beta}. \quad (2.49)$$

Realizando la sumatoria en β , para $\beta = \sigma''$ el término entre llaves es el determinante de \mathbf{D} , el cual es uno, y para $\beta = \bar{\sigma}''$ el término es el negativo del determinante. Finalmente la ecuación (2.43) resulta en

$$\left(B_{i\sigma''}^k \tilde{\rho}_{i\bar{\sigma}'',i\bar{\sigma}''} - B_{i\bar{\sigma}''}^k \tilde{\rho}_{i\bar{\sigma}'',i\sigma''} \right). \quad (2.50)$$

Por lo tanto, la ecuación (2.42) resulta en

$$- \sum_j t_{ij} B_{j\sigma''}^k + U \left(B_{i\sigma''}^k \tilde{\rho}_{i\bar{\sigma}'',i\bar{\sigma}''} - B_{i\bar{\sigma}''}^k \tilde{\rho}_{i\bar{\sigma}'',i\sigma''} \right) = \varepsilon_k B_{i\sigma''}^k. \quad (2.51)$$

Lo cual significa que los coeficientes $B_{i\sigma}^k$ satisfacen las ecuaciones de HF.

Así las ecuaciones de HF son invariantes ante las rotaciones de los ejes de cuantización de espín. Esto implica que si un estado $\{A_{i\sigma}^k\}$ es solución de las EHF, la rotación de este estado también lo es.

2.4 Espín y correlación

Una vez resueltas las ecuaciones (2.31) se obtienen los coeficientes A_{σ}^k y a partir de éstos los elementos de la matriz de densidad con los cuales es posible construir los valores promedio de cualquier operador. En esta sección construimos los valores promedio de los operadores de espín locales \mathbf{S}_i .

El operador de espín en el sitio i es el operador

$$\mathbf{S}_i = (\mathbf{S}_i^x, \mathbf{S}_i^y, \mathbf{S}_i^z). \quad (2.52)$$

Mediante los operadores de ascenso y descenso, S_i^+ y S_i^- , escribimos los operadores \mathbf{S}_i^x y \mathbf{S}_i^y como

$$\mathbf{S}_i^x = \frac{S_i^+ + S_i^-}{2}, \quad (2.53)$$

$$\mathbf{S}_i^y = \frac{S_i^+ - S_i^-}{2i}. \quad (2.54)$$

Estos operadores se escriben, en segunda cuantización, en términos de los operadores locales de creación y aniquilación como

$$S_i^+ = c_{i\uparrow}^\dagger c_{i\downarrow} \quad (2.55)$$

y

$$S_i^- = c_{i\downarrow}^\dagger c_{i\uparrow}. \quad (2.56)$$

El operador \mathbf{S}_i^z es

$$\mathbf{S}_i^z = \frac{c_{i\uparrow}^\dagger c_{i\uparrow} - c_{i\downarrow}^\dagger c_{i\downarrow}}{2}. \quad (2.57)$$

De esta forma tenemos los valores promedio en el estado base

$$\langle S_i^+ \rangle = \langle c_{i\uparrow}^\dagger c_{i\downarrow} \rangle = \rho_{i\uparrow, i\downarrow}, \quad (2.58)$$

$$\langle S_i^- \rangle = \langle c_{i\downarrow}^\dagger c_{i\uparrow} \rangle = \rho_{i\downarrow, i\uparrow} \quad (2.59)$$

y

$$\langle \mathbf{S}_i^z \rangle = \frac{\langle c_{i\uparrow}^\dagger c_{i\uparrow} \rangle - \langle c_{i\downarrow}^\dagger c_{i\downarrow} \rangle}{2} = \frac{\rho_{i\uparrow, i\uparrow} - \rho_{i\downarrow, i\downarrow}}{2}. \quad (2.60)$$

De manera que al valor promedio del operador de espín en el sitio i es

$$\langle \mathbf{S}_i \rangle = \left(\frac{\rho_{i\uparrow, i\downarrow} + \rho_{i\downarrow, i\uparrow}}{2}, \frac{\rho_{i\uparrow, i\downarrow} - \rho_{i\downarrow, i\uparrow}}{2i}, \frac{\rho_{i\uparrow, i\uparrow} - \rho_{i\downarrow, i\downarrow}}{2} \right), \quad (2.61)$$

o bien

$$\langle \mathbf{S}_i \rangle = \left(\text{Re}\{\rho_{i\uparrow, i\downarrow}\}, \text{Im}\{\rho_{i\uparrow, i\downarrow}\}, \frac{\rho_{i\uparrow, i\uparrow} - \rho_{i\downarrow, i\downarrow}}{2} \right). \quad (2.62)$$

su norma es

$$|\langle \mathbf{S}_i \rangle|^2 = |\rho_{i\uparrow, i\downarrow}|^2 + \frac{1}{4}(\rho_{i\uparrow, i\uparrow} - \rho_{i\downarrow, i\downarrow})^2 \quad (2.63)$$

Obsérvese que si $\rho_{i\uparrow, i\downarrow} = 0$ implica $\langle \mathbf{S}_i \rangle = \langle \mathbf{S}_i^z \rangle$, es decir, el eje de cuantización de espín del sitio i es paralelo al eje z . En general, la dirección de cuantización es aquella en la cual

la matriz densidad en el sitio es diagonal en los espines. Claramente la energía no cambia bajo la diagonalización de la matriz puesto que esta depende del determinante de la matriz, el cual es invariante en la diagonalización.

Ahora vamos a calcular la correlación entre espines en distintos sitios $\langle \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j \rangle$ para $i \neq j$. Con este fin calculamos primero el valor promedio del producto de operadores de ascenso y descenso en los distintos sitios i, j .

$$\begin{aligned}
\langle S_i^+ S_j^- \rangle &= \langle c_{i\uparrow}^\dagger c_{i\downarrow} c_{j\downarrow}^\dagger c_{j\uparrow} \rangle \\
\langle S_i^- S_j^+ \rangle &= \langle c_{i\downarrow}^\dagger c_{i\uparrow} c_{j\uparrow}^\dagger c_{j\downarrow} \rangle \\
\langle S_i^+ S_j^+ \rangle &= \langle c_{i\uparrow}^\dagger c_{i\downarrow} c_{j\uparrow}^\dagger c_{j\downarrow} \rangle \\
\langle S_i^- S_j^- \rangle &= \langle c_{i\downarrow}^\dagger c_{i\uparrow} c_{j\downarrow}^\dagger c_{j\uparrow} \rangle
\end{aligned} \tag{2.64}$$

Utilizando la ec.(2.16), el valor promedio de cualquiera de estos operadores está dado por la ecuación

$$\langle c_{i\sigma}^\dagger c_{i\sigma'} c_{j\sigma}^\dagger c_{j\sigma'} \rangle = - \sum_{\substack{k_1 k_2 \\ k_3 k_4}} A_{i\sigma}^{k_1} A_{j\sigma}^{k_3} \bar{A}_{i\sigma'}^{k_2} \bar{A}_{j\sigma'}^{k_4} \langle a_{k_1}^\dagger a_{k_3}^\dagger a_{k_2} a_{k_4} \rangle. \tag{2.65}$$

En esta ecuación el valor promedio

$$\langle a_{k_1}^\dagger a_{k_3}^\dagger a_{k_2} a_{k_4} \rangle \tag{2.66}$$

es nulo si $k_2 = k_4$ ó $k_1 = k_3$, Así, si a_{k_4} destruye una partícula en k_4 ocupado, $a_{k_1}^\dagger$ ó $a_{k_3}^\dagger$ deben de crear una partícula en el mismo nivel, de lo contrario el valor promedio es nulo puesto que a_{k_4} aparece a la izquierda. La misma consideración es necesaria al considerar el nivel k_2 . Esto da el siguiente resultado

$$\begin{aligned}
\langle a_{k_1}^\dagger a_{k_3}^\dagger a_{k_2} a_{k_4} \rangle &= (1 - \delta_{k_2 k_4})(1 - \delta_{k_1 k_3}) \cdot \\
&\quad \{ \delta_{k_3 k_2} \delta_{k_1 k_4} n_{k_3} n_{k_1} - \delta_{k_3 k_4} \delta_{k_1 k_2} n_{k_3} n_{k_1} \},
\end{aligned} \tag{2.67}$$

donde n_{k_3} , n_{k_1} son los números de ocupación de los correspondientes estados k_3 y k_1 . Entonces

$$\langle c_{i\sigma}^\dagger c_{i\sigma'} c_{j\sigma}^\dagger c_{j\sigma'} \rangle = \sum_{\substack{k_1 \text{ occ} \\ k_3 \text{ occ}}} A_{i\sigma}^{k_1} A_{j\sigma}^{k_3} \bar{A}_{i\sigma'}^{k_1} \bar{A}_{j\sigma'}^{k_3} - \sum_{\substack{k_1 \text{ occ} \\ k_3 \text{ occ}}} A_{i\sigma}^{k_1} A_{j\sigma}^{k_3} \bar{A}_{i\sigma'}^{k_3} \bar{A}_{j\sigma'}^{k_1}, \tag{2.68}$$

con lo cual obtenemos

$$\langle S_i^+ S_j^- \rangle = \sum_{\substack{k_1 \text{ occ} \\ k_3 \text{ occ}}} A_{i\uparrow}^{k_1} A_{j\downarrow}^{k_3} \bar{A}_{i\downarrow}^{k_1} \bar{A}_{j\uparrow}^{k_3} - \sum_{\substack{k_1 \text{ occ} \\ k_3 \text{ occ}}} A_{i\uparrow}^{k_1} A_{j\downarrow}^{k_3} \bar{A}_{i\downarrow}^{k_3} \bar{A}_{j\uparrow}^{k_1}, \tag{2.69}$$

$$\langle S_i^- S_j^+ \rangle = \sum_{\substack{k_1 \text{ occ} \\ k_3 \text{ occ}}} A_{i\downarrow}^{k_1} A_{j\uparrow}^{k_3} \bar{A}_{i\uparrow}^{k_1} \bar{A}_{j\downarrow}^{k_3} - \sum_{\substack{k_1 \text{ occ} \\ k_3 \text{ occ}}} A_{i\downarrow}^{k_1} A_{j\uparrow}^{k_3} \bar{A}_{i\uparrow}^{k_3} \bar{A}_{j\downarrow}^{k_1}, \tag{2.70}$$

$$\langle S_i^+ S_j^+ \rangle = \sum_{\substack{k_1 \text{ occ} \\ k_3 \text{ occ}}} A_{i\uparrow}^{k_1} A_{j\uparrow}^{k_3} \bar{A}_{i\downarrow}^{k_1} \bar{A}_{j\downarrow}^{k_3} - \sum_{\substack{k_1 \text{ occ} \\ k_3 \text{ occ}}} A_{i\uparrow}^{k_1} A_{j\uparrow}^{k_3} \bar{A}_{i\downarrow}^{k_3} \bar{A}_{j\downarrow}^{k_1}, \tag{2.71}$$

$$\langle S_i^- S_j^- \rangle = \sum_{\substack{k_1 \text{ occ} \\ k_3 \text{ occ}}} A_{i\downarrow}^{k_1} A_{j\downarrow}^{k_3} \bar{A}_{i\uparrow}^{k_1} \bar{A}_{j\uparrow}^{k_3} - \sum_{\substack{k_1 \text{ occ} \\ k_3 \text{ occ}}} A_{i\downarrow}^{k_1} A_{j\downarrow}^{k_3} \bar{A}_{i\uparrow}^{k_3} \bar{A}_{j\uparrow}^{k_1}. \tag{2.72}$$

A partir de estos valores promedio obtenemos $\langle \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j \rangle$ mediante las relaciones

$$\langle \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j \rangle = \langle \mathbf{S}_i^x \mathbf{S}_j^x \rangle + \langle \mathbf{S}_i^y \mathbf{S}_j^y \rangle + \langle \mathbf{S}_i^z \mathbf{S}_j^z \rangle, \quad (2.73)$$

con

$$\begin{aligned} \mathbf{S}_i^x \mathbf{S}_j^x &= (S_i^+ + S_i^-)(S_j^+ + S_j^-)/4, \\ \mathbf{S}_i^y \mathbf{S}_j^y &= (S_i^+ - S_i^-)(S_j^+ - S_j^-)/4 \end{aligned} \quad (2.74)$$

y

$$\mathbf{S}_i^z \mathbf{S}_j^z = (n_{i\uparrow} - n_{i\downarrow})(n_{j\uparrow} - n_{j\downarrow})/4 \quad (2.75)$$

y haciendo un poco de álgebra.

Capítulo 3

Solución de las Ecuaciones de Hartree-Fock

En el capítulo anterior hicimos notar que todos los valores medios, de los operadores del sistema en el estado de HF pueden ser determinados si se conocen los elementos de la matriz densidad $\rho_{i\sigma'j\sigma'}$. A su vez, la matriz densidad se calcula a partir de los coeficientes de HF, $\{A_{i\sigma}^k\}$, para los niveles k ocupados en el estado base de HF. Estos coeficientes deben determinarse mediante la solución de las ecuaciones de HF (2.31).

3.1 Método estándar

Los coeficientes $\{A_{i\sigma}^k\}$ para los cuales la energía es mínima deben ser solución de las EHF

$$-\sum_j t_{ij}A_{j\sigma}^k + U\left(A_{i\sigma}^k\rho_{i\bar{\sigma},i\bar{\sigma}} - A_{i\bar{\sigma}}^k\rho_{i\bar{\sigma},i\sigma}\right) = \varepsilon_k A_{i\sigma}^k. \quad (3.1)$$

donde

$$\begin{aligned} \rho_{i\bar{\sigma},i\bar{\sigma}} &= \sum_{k'=1}^{k'=k_f} \bar{A}_{i\bar{\sigma}}^{k'} A_{i\bar{\sigma}}^{k'} \\ \rho_{i\bar{\sigma},i\sigma} &= \sum_{k'=1}^{k'=k_f} \bar{A}_{i\bar{\sigma}}^{k'} A_{i\sigma}^{k'}. \end{aligned} \quad (3.2)$$

Aquí k_f corresponde al nivel ocupado de mayor energía, ε_{k_f} , o nivel de Fermi.

La ecuación (3.1) representa un conjunto de $M = 2N_s$ ecuaciones simultaneas, donde N_s es el número total de sitios. Esto proviene de las dos direcciones de espín $A_{i\uparrow}^k, A_{i\downarrow}^k$. Dicho conjunto se puede escribir en la forma matricial

$$[\mathbf{H}(\{\rho_{i\sigma,i\sigma'}\})] \cdot [\mathbf{A}^k] = \varepsilon_k [\mathbf{A}^k] \quad (3.3)$$

donde $\mathbf{H}(\{\rho_{i\sigma,i\sigma'}\})$ es una matriz hermítica de $M \times M$ función del conjunto $\{\rho_{i\sigma,i\sigma'}\}$ y \mathbf{A}^k es un vector de $M \times 1$, cuyas entradas son los coeficientes $\{A_{i\sigma}^k\}$.

A primera vista la ecuación (3.3) representa el método de diagonalización de la matriz $\mathbf{H}(\{\rho_{i\sigma,i\sigma'}\})$, donde \mathbf{A}^k es autovector de eigenvalor ε_k de la matriz. Pero esto no es tan simple:

el problema principal es que la misma matriz es función de la solución buscada. Por lo **tanto**, la única forma en que se puede resolver la ecuación (3.3) es de manera autoconsistente. Esta es una característica intrínseca de las ecuaciones de Hartree-Fock. Por ejemplo, si se considera un cúmulo de 13 átomos, el número de variables que se tienen que determinar autoconsistentemente es de 52.

La manera o el método autoconsistente de resolver la ecuación (3.3) es por iteraciones sucesivas. Los pasos del método son los siguientes:

1. Se propone un conjunto inicial $\{\xi_{i\sigma,i\sigma'}\}$ como probable solución, en correspondencia con el conjunto $\{\rho_{i\sigma,i\sigma'}\}$.
2. Se calcula la matriz \mathbf{H} como función de $\{\xi_{i\sigma,i\sigma'}\}$, es decir, $\mathbf{H}(\{\xi_{i\sigma,i\sigma'}\})$.
3. Se diagonaliza la matriz $\mathbf{H}(\{\xi_{i\sigma,i\sigma'}\})$, obteniéndose en esta forma un conjunto ortonormal de autovectores $\{\mathbf{A}^k\}$.
4. Con las entradas de los autovectores $\{\mathbf{A}^k\}$ se construye el conjunto $\{\rho_{i\sigma,i\sigma'}\}$. Luego si $\rho_{i\sigma,i\sigma'} = \xi_{i\sigma,i\sigma'}$ (para todo i, σ, σ'), se tiene entonces la solución autoconsistente de las ecuaciones de HF.
5. Si el conjunto $\{\xi_{i\sigma,i\sigma'}\}$ no es solución comienza un nuevo ciclo proponiendo ahora a $\{\rho_{i\sigma,i\sigma'}\}$ como conjunto inicial

Una observación sobre el último paso. Hartree demostró [13] que tomando como conjunto inicial de la n -ésima iteración al conjunto calculado en la iteración anterior, las iteraciones sucesivas convergen a la solución de las EHF. Sin embargo, este método de cálculo involucra un número de iteraciones muy grande que no hacen posible que el método se pueda llevar a la práctica en este modelo. Una alternativa para solventar esta situación es optimizar el conjunto propuesto para una iteración dada, de tal forma que la energía disminuya en la siguiente iteración. En la siguiente sección presentamos un método de cálculo con el cual es posible alcanzar la autoconsistencia en las EHF más rápidamente.

3.2 Método de Punto de Silla

El método de punto de silla proviene del hecho de que el hamiltoniano de Hubbard se puede resolver a temperatura finita en la aproximación *estática* [7]. En esta aproximación el hamiltoniano de muchos cuerpos se reduce a un hamiltoniano para una partícula en presencia de *campos* de carga e intercambio (definidas posteriormente) los cuales representan en promedio la interacción de esta partícula con las demás en el sistema. Una vez obtenido el hamiltoniano de una partícula se calcula la energía libre de Helmholtz como función de los *campos*, y por medio de ésta se resuelven autoconsistentemente [10] los valores medios de todos los observables del sistema. El límite de la aproximación *estática* a temperatura igual a cero es la aproximación de Hartree-Fock. Es en esta conexión sobre la que descansa el método de punto de silla. El procedimiento es el siguiente:

Escribimos un hamiltoniano de Hubbard para una partícula en la aproximación de Hartree-Fock como función de las variables $\{\xi_{i\sigma, i\sigma'}\}$,

$$H_{HF} = \sum_{\substack{i,j \\ \sigma}} t_{ij} c_{i\sigma}^\dagger c_{j\sigma} + U \sum_{i\sigma} \left(n_{i\sigma} \xi_{i\bar{\sigma}, i\bar{\sigma}} - c_{i\sigma}^\dagger c_{i\bar{\sigma}} \xi_{i\bar{\sigma}, i\sigma} \right) + U \sum_i (\xi_{i\uparrow, i\downarrow} \xi_{i\downarrow, i\uparrow} - \xi_{i\uparrow, i\uparrow} \xi_{i\downarrow, i\downarrow}), \quad (3.4)$$

Definiendo las variables

$$\begin{aligned} \eta_i &= \xi_{i\uparrow, i\uparrow} + \xi_{i\downarrow, i\downarrow}, \\ \zeta_i &= \xi_{i\uparrow, i\uparrow} - \xi_{i\downarrow, i\downarrow}, \\ \alpha_i &= \text{Re}(\xi_{i\uparrow, i\downarrow}), \\ \beta_i &= \text{Im}(\xi_{i\uparrow, i\downarrow}), \end{aligned} \quad (3.5)$$

a las que llamaremos *campos* la energía de Hartree-Fock, $\langle H_{HF} \rangle = E_{HF}$ se escribe en términos de los *campos* como

$$\begin{aligned} E_{HF} &= \sum_{\substack{i,j \\ \sigma}} t_{ij} \rho_{i\sigma, j\sigma} + \frac{U}{2} \sum_i \{ (\rho_{i\uparrow, i\uparrow} + \rho_{i\downarrow, i\downarrow}) \eta_i - (\rho_{i\uparrow, i\uparrow} - \rho_{i\downarrow, i\downarrow}) \zeta_i \} \\ &\quad - 2U \sum_i \{ \text{Re}(\rho_{i\uparrow, i\downarrow}) \alpha_i + \text{Im}(\rho_{i\uparrow, i\downarrow}) \beta_i \} + \\ &\quad + U \sum_i \{ (\alpha_i^2 + \beta_i^2) + (\zeta_i^2 - \eta_i^2)/4 \} \end{aligned} \quad (3.6)$$

Esta ecuación representa la energía de una partícula en presencia de los *campos* autoconsistentes de carga η_i y de intercambio ζ_i , α_i y β_i ocasionados por la presencia de las demás partículas en el sistema.

Haciendo uso de la aproximación estática a $T = 0$, la energía debe ser mínima [10] respecto a variaciones en los *campos*, entonces

$$\begin{aligned} \frac{\partial E_{HF}}{\partial \eta_i} &= \frac{U}{2} (\langle n_i \rangle - \eta_i) \\ \frac{\partial E_{HF}}{\partial \zeta_i} &= -\frac{U}{2} (\langle n_{i\uparrow} \rangle - \langle n_{i\downarrow} \rangle - \zeta_i) \\ \frac{\partial E_{HF}}{\partial \alpha_i} &= -2U (\text{Re}(\langle c_{i\uparrow}^\dagger c_{i\downarrow} \rangle) - \alpha_i) \\ \frac{\partial E_{HF}}{\partial \beta_i} &= -2U (\text{Im}(\langle c_{i\uparrow}^\dagger c_{i\downarrow} \rangle) - \beta_i) \end{aligned} \quad (3.7)$$

En estas derivadas se observa que cuando η_i es igual a $\langle n_i \rangle$ la energía tiene un máximo, y cuando $\zeta_i = 2 < \mathbf{S}_i^z \rangle$, $\alpha_i = < \mathbf{S}_i^x \rangle$ y $\beta_i = < \mathbf{S}_i^y \rangle$ un mínimo. Entonces esto nos sugiere que la energía tiene un punto de silla en la autoconsistencia. Así, la solución autoconsistente se puede determinar encontrando el punto de silla de la energía. El algoritmo puede ser el siguiente:

1. Se propone una carga inicial (para banda semillena y en cúmulos con todos los sitios equivalentes, la mejor elección para la carga propuesta es un electrón en cada sitio).

2. Se minimiza la energía con la carga fija.
3. Una vez encontrados los valores de los espines locales que dan el mínimo, se fijan éstos y se maximiza en la carga.
4. La solución que da el máximo respecto a la carga se compara con la carga en el punto 1. Si esta es la misma, se tiene el punto de silla, y por tanto la solución autoconsistente de las ecuaciones de Hartree-Fock.

3.3 Aspectos de cálculo

Una vez resueltas las ecuaciones de Hartree-Fock, se calculan los valores medios de la energía total, así como de sus componentes, la energía cinética (E_{kin}) y la energía de interacción electrónica (E_{coul}). También se obtiene la carga promedio en cada sitio y los valores medios de espín locales $\langle \mathbf{S}_i^x \rangle$, $\langle \mathbf{S}_i^y \rangle$ y $\langle \mathbf{S}_i^z \rangle$. En el capítulo anterior vimos que dada una solución autoconsistente de las ecuaciones de Hartree-Fock, esta es invariante ante rotaciones de espín $SU(2)$. Las posibles configuraciones de espín se obtienen utilizando rotaciones, usando el siguiente algoritmo.

1. Se asigna un número a cada sitio del cúmulo y se fija el eje z de las coordenadas cartesianas.
2. Se rotan todos los espines, la rotación que se usa es aquella que lleva el espín en el sitio 1 a ser paralelo al eje z .
3. Se determina la dirección del radio vector \mathbf{r}_{12} que une el sitio 1 con el sitio 2.
4. Se realiza una rotación alrededor del eje z tal que el espín del sitio 2 quede en el plano formado por el espín del sitio 1 y el vector \mathbf{r}_{12} .

Antes de entrar en la parte de los resultados queremos mencionar que siempre es posible obtener una solución autoconsistente con $\langle \mathbf{S}_i^x \rangle = \langle \mathbf{S}_i^y \rangle = 0$ en todos los sitios, es decir, todos los espines son colineales. Resolver para éste tipo de soluciones, que son las comúnmente encontradas en la literatura, disminuye a la mitad el número de variables a resolver autoconsistentemente respecto de la solución en la que los espines no son colineales. Es de notar que en algunos casos la solución con espines colineales puede ser la única.

Capítulo 4

Resultados y discusión

4.1 Introducción

Hemos aplicado la teoría expuesta anteriormente a cúmulos de distintas estructuras geométricas como función del parámetro U/t . Para poder resolver el problema notarse que en el modelo de Hubbard solamente es relevante, para el cálculo de las propiedades electrónicas, el aspecto topológico de la estructura geométrica, en otras palabras, definir la estructura del sistema es equivalente a definir para cada átomo i los átomos j que son conectados a i a través del elemento de salto t_{ij} . En este caso, t_{ij} toma sólo dos posibles valores: $t_{ij} = t$ si la distancia es a primeros vecinos (R_0) y $t_{ij} = 0$ si la distancia es mayor que R_0 . Para todos los cúmulos estudiados hemos resuelto autoconsistentemente las ecuaciones de Hartree-Fock en el rango $0.5 \leq U/t \leq 25.0$. En la mayoría de las estructuras geométricas fue posible obtener una solución con espines colineales (CE) y con espines no colineales (NCE). No obstante, salvo en un caso, la solución de espines no colineales es la de menor energía. En todos los casos hemos resuelto para banda semillena (el número total de electrones es igual al número total de sitios). Resolver el caso *dopado* (número de electrones más grande que el número de sitios) es siempre de mayor dificultad que el caso no *dopado* especialmente cuando el cúmulo posee simetría espacial (presencia de sitios equivalentes). Esto último es debido a que la simetría tiene el efecto de producir degeneración en el nivel de Fermi, lo que dificulta en extremo encontrar una solución autoconsistente.

Los cúmulos para los que hemos resuelto autoconsistentemente las ecuaciones (2.31) son:

1. Cúmulos de tres átomos.
 - (a) Sitios localizados en una recta (Figura 4.1).
 - (b) Sitios localizados en los vértices de un triángulo equilátero (Figura 4.2).
2. Cúmulos de cuatro átomos.
 - (a) Sitios localizados en los vértices de un cuadrado (Figura 4.3).
 - (b) Sitios localizados en los vértices de un tetraedro (Figura 4.4).
 - (c) Sitios localizadas en los vértices de un rombo formado por dos triángulos equiláteros (Figura 4.5).

3. Cúmulo de cinco átomos.

(a) Sitios localizados en los vértices de un pentágono (Figura 4.6).

4. Cúmulo de trece átomos (Figura 4.7).

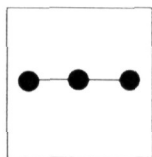


Figura 4.1: El sitio del centro tiene dos vecinos y los extremos un vecino.

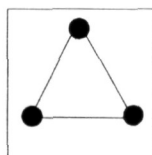


Figura 4.2: Cada sitio tiene dos vecinos.

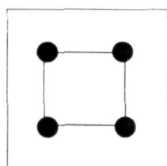


Figura 4.3: Cada sitio tiene dos primeros vecinos.

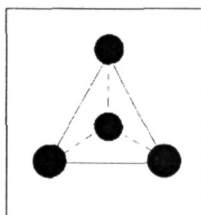


Figura 4.4: Cada sitio tiene tres vecinos.

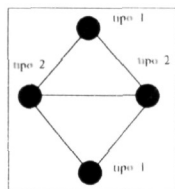


Figura 4.5: Los sitios del tipo 1 tienen dos vecinos y los del tipo 2 tienen tres vecinos.

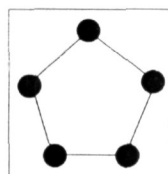


Figura 4.6: Cada sitio tiene dos primeros vecinos.

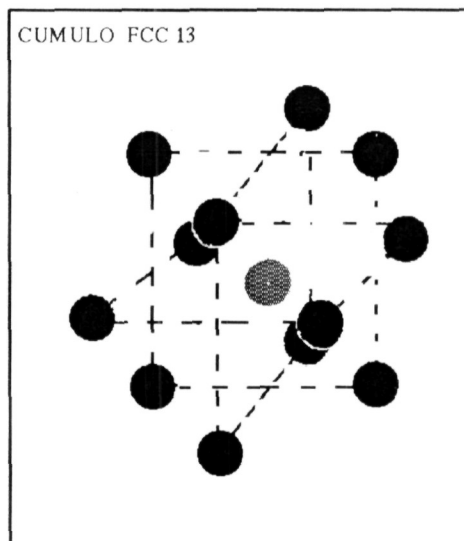


Figura 4.7: Cúmulo del tipo *fcc*. Este es construido a partir de un átomo central y sus doce primeros vecinos según la estructura cristalina *fcc*. En la figura el átomo central se ha sombreado distinto de sus vecinos. Todos los vecinos del central tiene a su vez cinco primeros vecinos en el cúmulo.

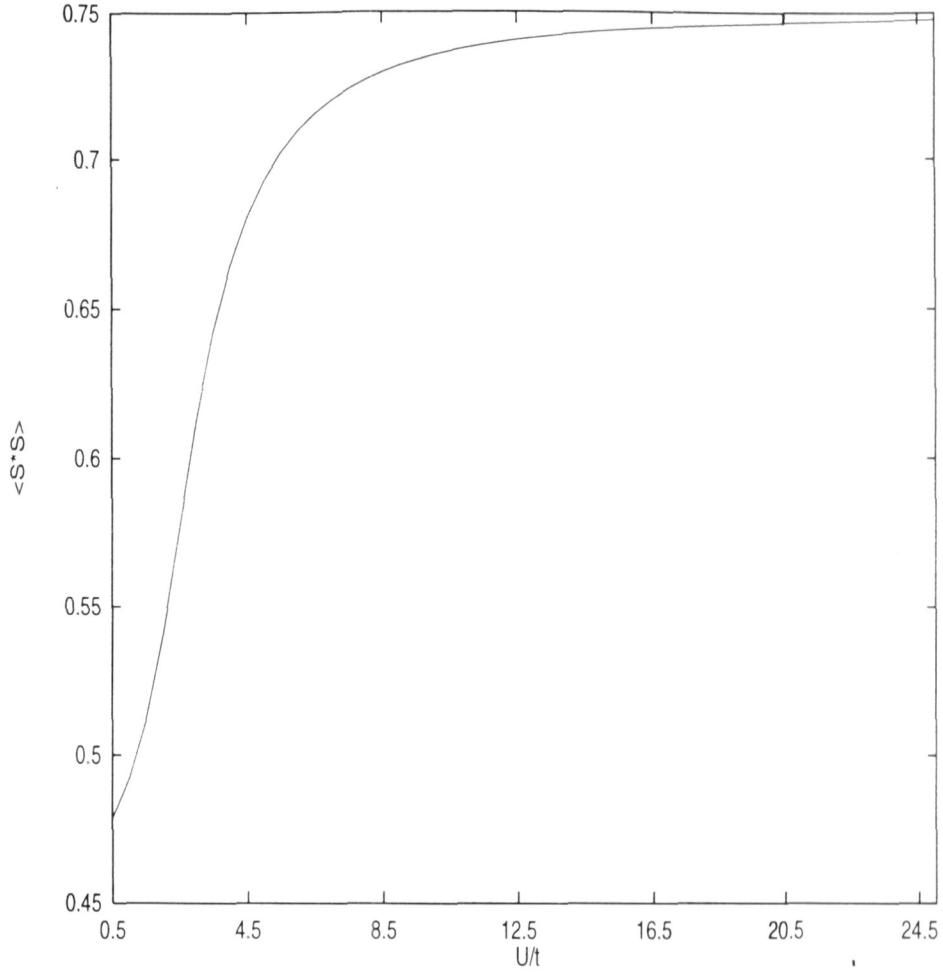


Figura 4.8: Variación del valor medio de Hartree-Fock del cuadrado del espín $\langle S_i^2 \rangle$, $i = 1, 2$ que son los sitios extremos para la estructura antiferromagnética de tres sitios.

4.2 Cúmulos de tres átomos

Los resultados para los cúmulos de tres átomos son mostrados en las Figuras (4.8)-(4.14). No obstante el tamaño pequeño de estos cúmulos, los resultados muestran ya una relación entre el comportamiento magnético y la estructura geométrica del sistema. Esto se manifiesta al comparar los resultados de los cúmulos con el arreglo geométrico de las Figuras (4.1) y (4.2) (la cadena lineal y el triángulo). Para la cadena lineal no existe una solución con espines no colineales para cualquier valor de U/t . La solución de mínima energía para los espines en cada sitio es antiferromagnética, con los espines extremos siempre de igual magnitud pero de mayor valor que el del centro que apunta en sentido contrario. El valor menor del espín del centro es sin duda debido a que tiene mayor número de coordinación [22]. Para valores menores que un cierto valor crítico ($U/t \approx 6$) la magnitud de los espines comienza a disminuir drásticamente, tal como es de esperarse en el modelo de Hubbard debido a la competencia entre t y U . Esta disminución se muestra en la figura (4.8) donde se ha graficado

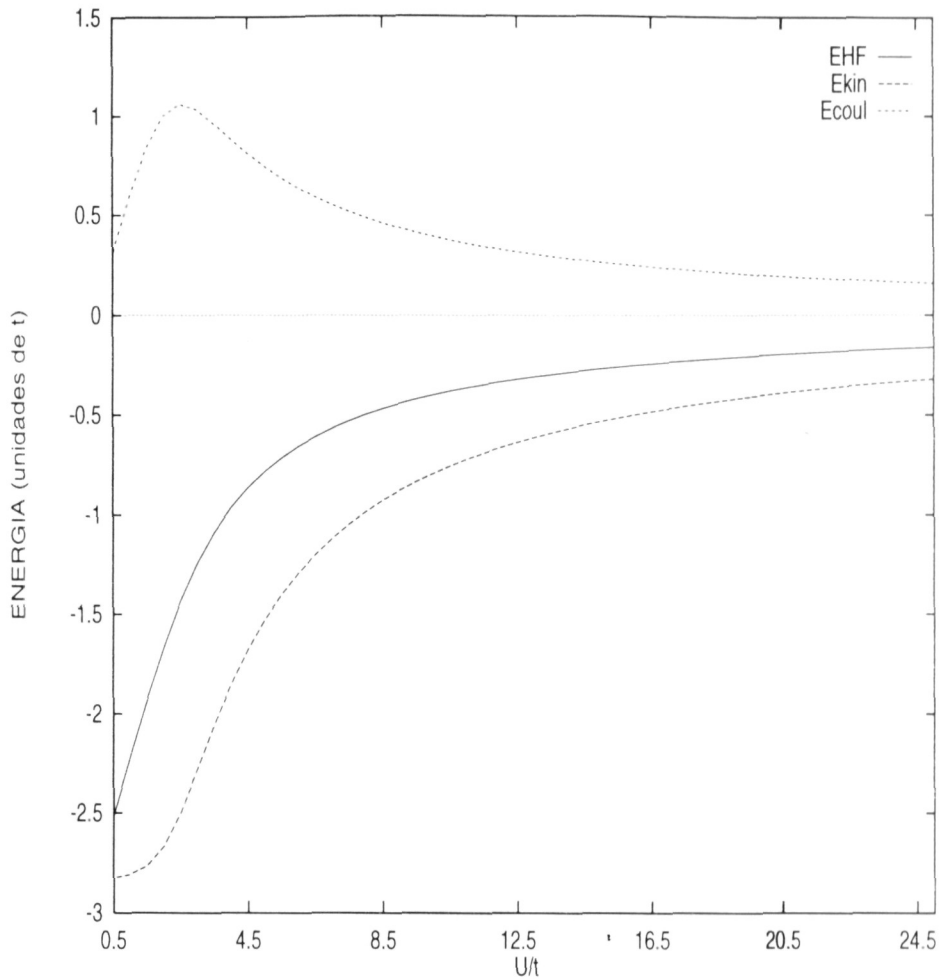


Figura 4.9: Energías promedio de Hartree-Fock como función de U/t . E_{coul} es la energía de interacción electrónica, E_{kin} es la energía debida a la transferencia de carga entre los sitios y E_{HF} es la energía total, es decir la suma de las dos anteriores.

$\langle S_1^2 \rangle$ como función de U/t . Nótese que la solución magnética es tal que no puede haber *frustración*, es decir, todos los sitios tienen un arreglo antiparalelo de espines con sus vecinos. Este puede ser el motivo de que para este caso, no existan soluciones NCE. La dependencia de la energía con U/t es mostrada en la figura (4.9), esta es una curva típica del Hubbard. Cuando $U/t \rightarrow \infty$ los electrones se localizan y la energía Coulómbica (E_{coul}) crece. Esto significa que las doble ocupaciones disminuyen a expensas de una disminución en la energía cinética (E_{kin}). También cuando U crece la brecha de energía entre el nivel de Fermi y el primer estado no ocupado tiende a U , ya que las excitaciones del estado de Hartree-Fock corresponden a invertir un espín contra el campo medio ocasionado por los demás electrones. Algo notorio en la figura (4.9) es un máximo en la E_{coul} en un valor de $U/t \approx 2$.

Resultados más interesantes aparecen para el cúmulo de tres sitios en los vértices del triángulo equilátero. Aquí cada sitio tiene dos vecinos. Resolviendo las ecuaciones de

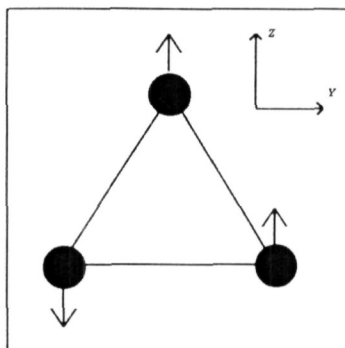


Figura 4.10: Solución con espines colineales. Hay un sitio para el cual sus vecinos tienen espín opuesto. Los demás sitios están frustrados.

Hartree-Fock, hemos encontrado tres distintas soluciones autoconsistentes (esta es una característica del método de H.F.). No obstante las tres son de distinta energía. Entre ellas existen dos soluciones con espines colineales. La de más alta energía corresponde a una solución ferromagnética. Este es el tipo de solución que se obtiene cuando se consideran sitios equivalentes (todos los sitios son geoméricamente equivalentes) y sólo soluciones con espines colineales. La otra solución con espines colineales, pero de más baja energía que la ferromagnética, se muestra en la figura (4.10). El sitio cuyo espín apunta en la dirección negativa del eje z , tiene sus vecinos en dirección contraria, este sitio tiene menor carga promedio que sus vecinos cuya carga es igual. Este tipo de solución ha sido encontrada en cúmulos con la estructura del C_{60} [20]. Este arreglo de espines, sin embargo, presenta una fuerte frustración magnética, es decir, a pesar de la tendencia de los espines a tener una orientación anti-paralela, la estructura geométrica del sistema hace que esta orientación sea imposible (ver Figura (4.11)). El sistema, para bajar la energía, debería tener el grado de libertad adicional a que los sitios vecinos coloquen sus espines de manera antiferromagnética. Esto solo se logra si se consideran soluciones donde los espines se orienten de una manera no colineal.

En la Figuras (4.12)-(4.14) se muestran la comparación de la energía total de H.F y energía cinética, respectivamente. La ganancia de E_{kin} para la solución NCE es la responsable de su mayor estabilidad con respecto a la solución CE. La figura (4.14) muestra la diferencia en la energía de HF para las dos soluciones NCE y CE.

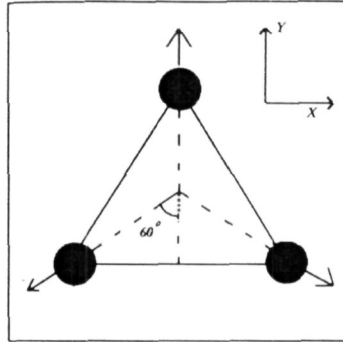


Figura 4.11: Solución con espines no colineales. Esta solución no presenta frustración y es la más estable.

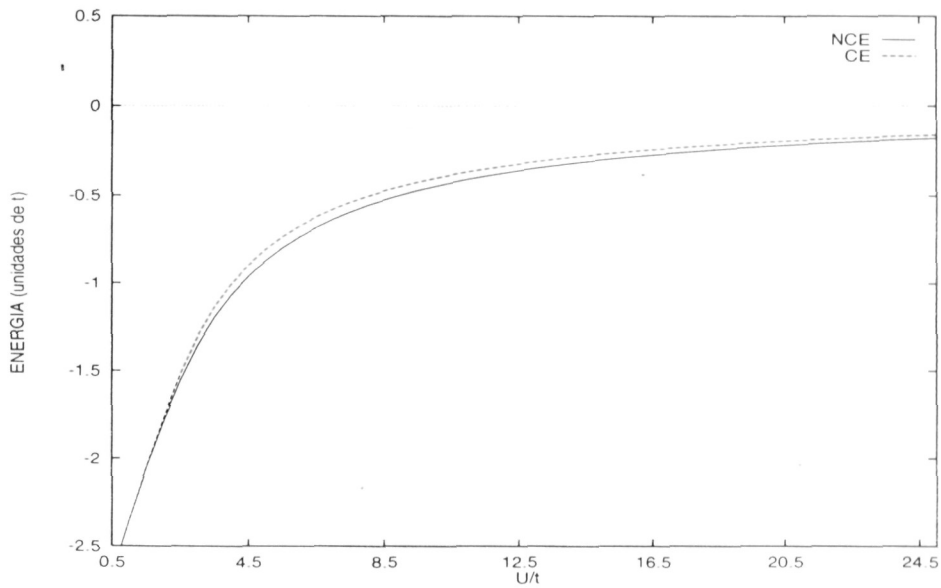


Figura 4.12: Energías de H.F. como función de U/t para las diferentes soluciones magnéticas. La leyenda NCE etiqueta la no frustrada y la CE la frustrada.

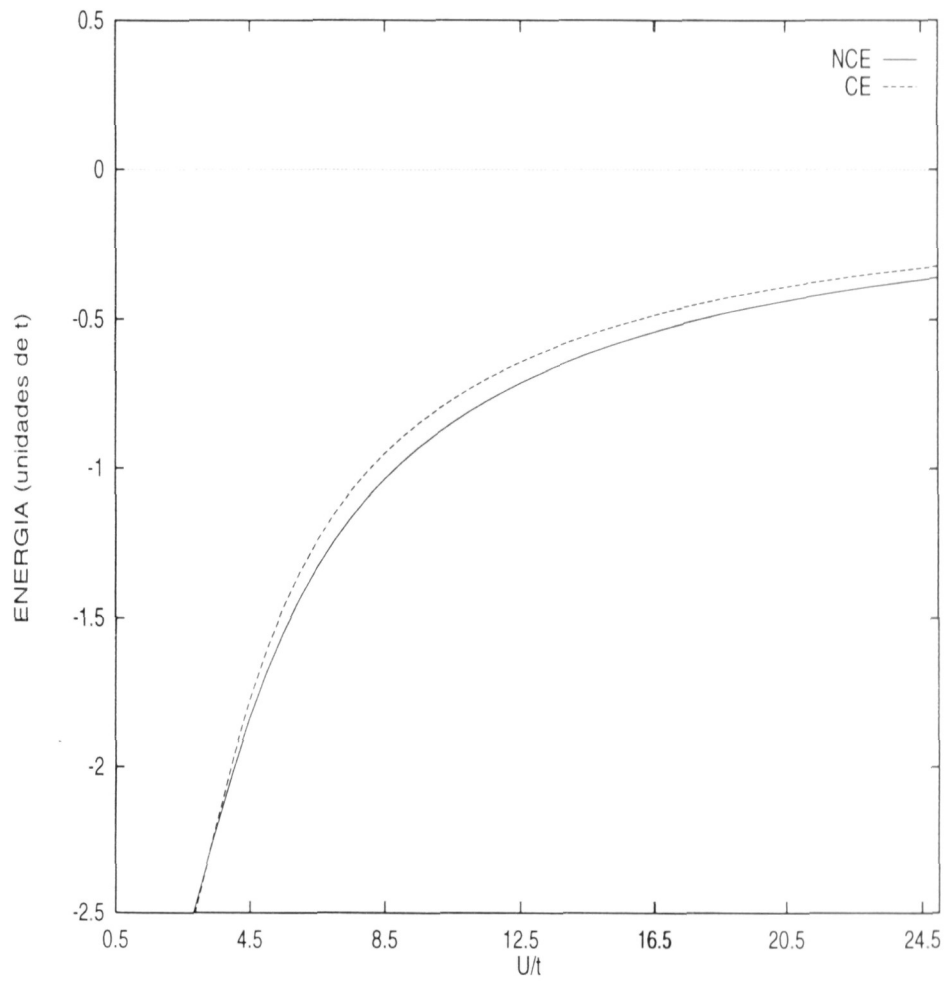


Figura 4.13: Energía cinética E_{kin} para las soluciones magnéticas CE y NCE del triángulo.

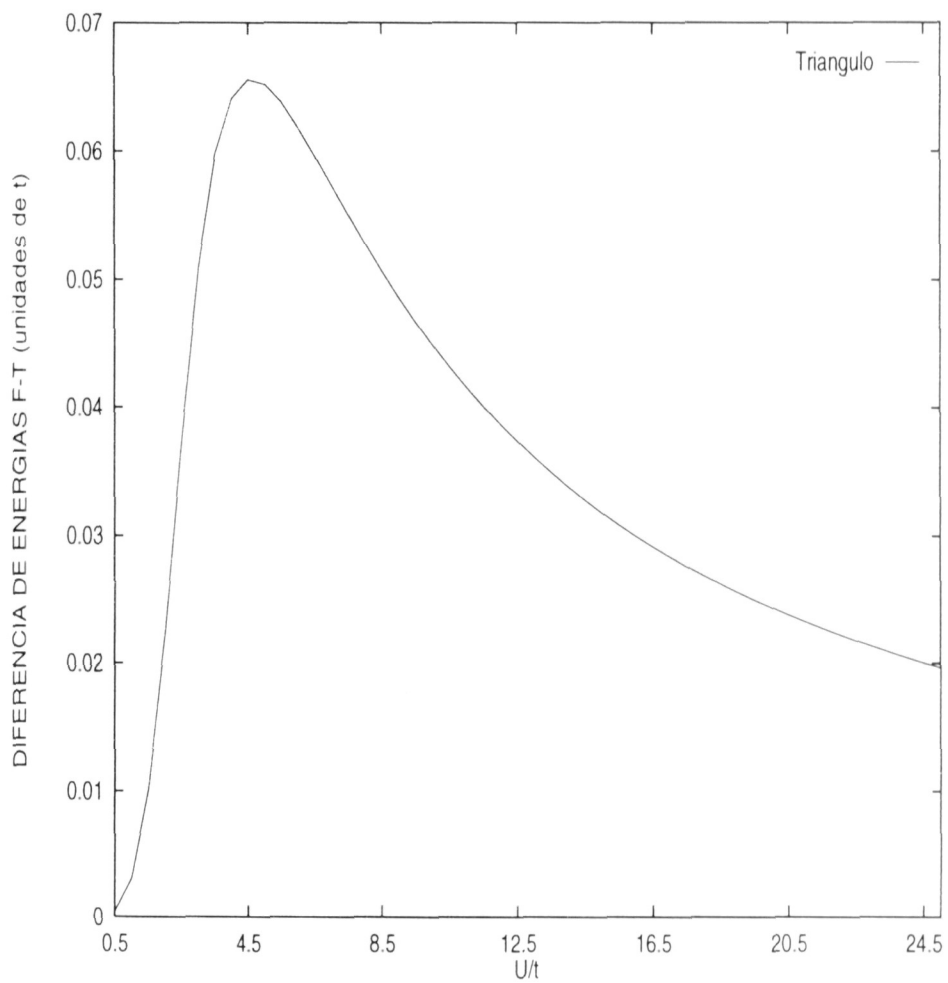


Figura 4.14: Diferencia de energía total entre la solución CE y NCE del triángulo.

4.3 Cúmulos de cuatro átomos

Para los cúmulos de cuatro sitios (cuadrado, tetrahedro y rombo) se observa un comportamiento interesante, inducido por la geometría del sistema. Para el cuadrado y el tetrahedro las soluciones son degeneradas en energía para toda $U/t > 0$. Este resultado ya había sido encontrado previamente considerando métodos exactos [23]. En el cuadrado se encuentra que la solución de mínima energía corresponde a la antiferromagnética. Como el cálculo es a primeros vecinos, cada sitio tiene dos vecinos. En el caso del tetrahedro, todos los sitios tienen por vecinos a todos los demás sitios, es decir, tres vecinos. Se tiene entonces que el tetrahedro tiene mayor conectividad que el cuadrado. Por otra parte, la solución de espines colineales del tetrahedro esta frustrada, (figura 4.15). Como consecuencia se espera que exista una solución no frustrada de espines no colineales (como en el caso del triángulo). El hecho es que esta solución existe (figura 4.16) y es de la misma energía que la frustrada para todo valor de U/t para ambas energías, E_{coul} y E_{kin} , (al menos para los parámetros estudiados). Sin embargo, como se mencionó arriba, las energías son las mismas que en el cuadrado.

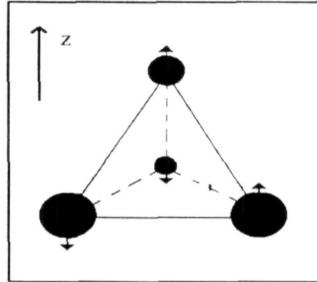


Figura 4.15: Configuración magnética con espines colineales para el tetrahedro. En cada cara hay dos espines iguales y uno opuesto a estos. Cada sitio tiene dos vecinos con espín antiparalelo a él y un vecino con espín paralelo.

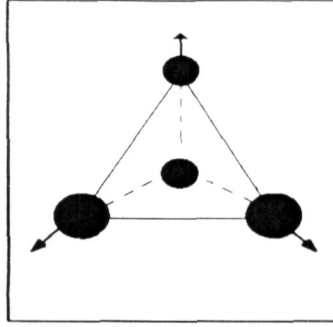


Figura 4.16: Configuración magnética con espines no colineales para el tetrahedro (el espín del sitio del fondo no es visible en la figura). Esta configuración es de completa simetría, es decir, cada sitio es idéntico a los demás.

La estructura con los sitios en los vértices de un rombo formado por dos triángulos equiláteros presenta la solución con menor energía para toda $U/t > 0$. ofrece un sistema interesante donde se establece la fuerte dependencia de las correlaciones de espín. Para $U/t \leq 2$ la solución que se obtiene es la paramagnética. Para este caso, los sitios que tienen dos vecinos muestran una mayor densidad de carga que los que tienen 3 vecinos. Para $U/t \geq 2$, la solución de mínima energía es la mostrada en la figura (4.17), donde se han dibujado dos tipos de flechas para representar los espines. Las flechas de línea continua indican la solución autoconsistente. Notese que existe una fuerte correlación antiferromagnética entre los sitios que tienen dos vecinos y aquellos que tienen tres. Esta solución está frustrada puesto que los sitios de espín hacia abajo tienen tres vecinos. Esta frustración de los átomos centrales con el de arriba compite con la que tiene a su vez con el de abajo. Las líneas punteadas indican las soluciones no colineales que tendrían si alguno de los átomos con sólo dos vecinos fuera removido. Al superponer estas dos soluciones se obtiene la solución de la línea continua. En la próxima sección se discutirá más en detalle este comportamiento. En las Figuras (4.18) y (4.19) se muestran las energías obtenidas para el tetrahedro y el rombo, respectivamente. Obsérvese que para el rombo existe una discontinuidad en la E_{coul} y E_{kin} en $U/t \approx 2.0$. Esta discontinuidad es debida a que para $U/t \leq 2.0$ la solución es paramagnética, mientras que para $U/t \geq 2.0$ la solución es la mostrada en la figura (4.17).

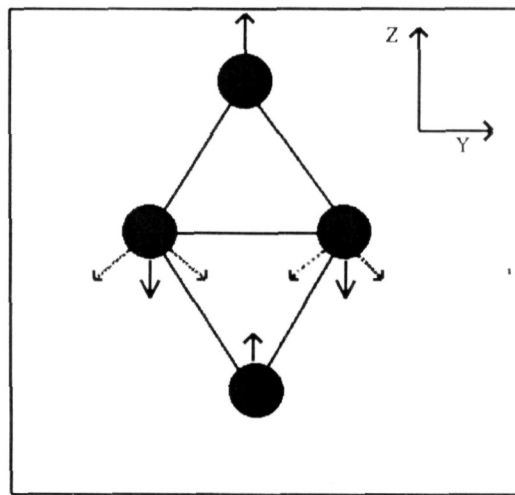


Figura 4.17: Configuración magnética del rombo. Las flechas continuas indican la solución obtenida. Las líneas punteadas se utilizan en el texto para explicar esta situación.

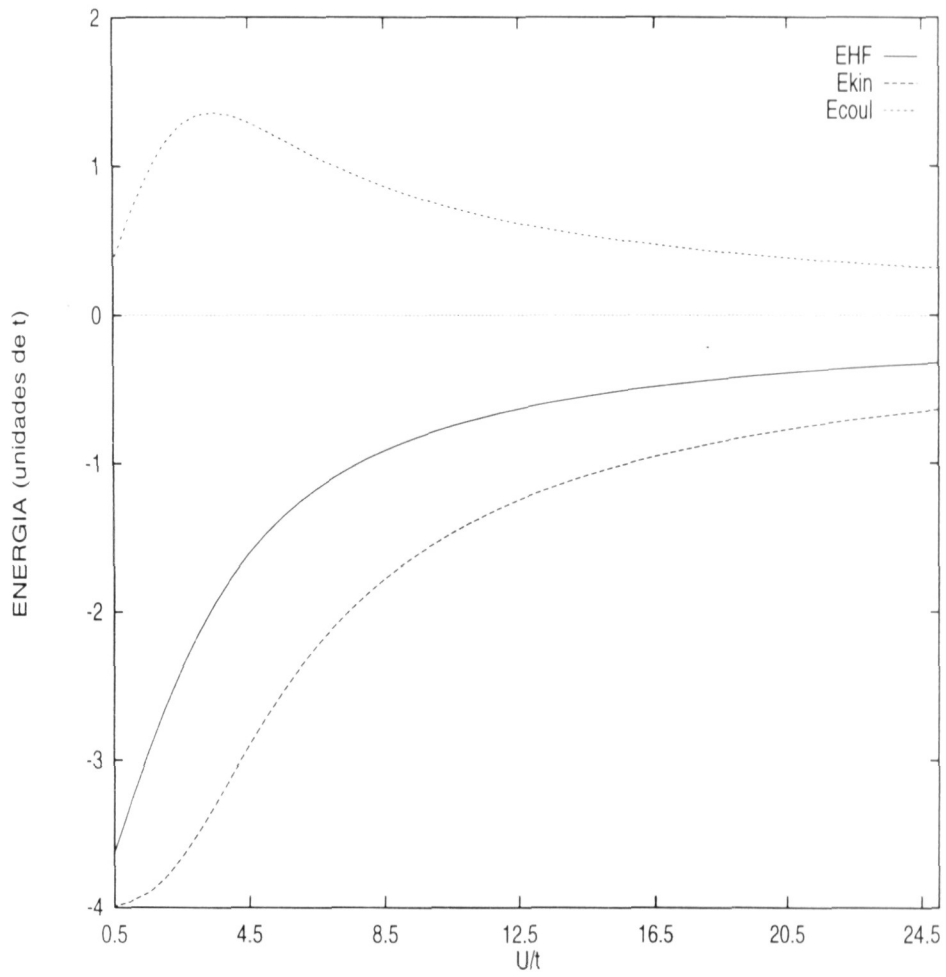


Figura 4.18: Energías de Hartree-Fock para el tetrahedro.

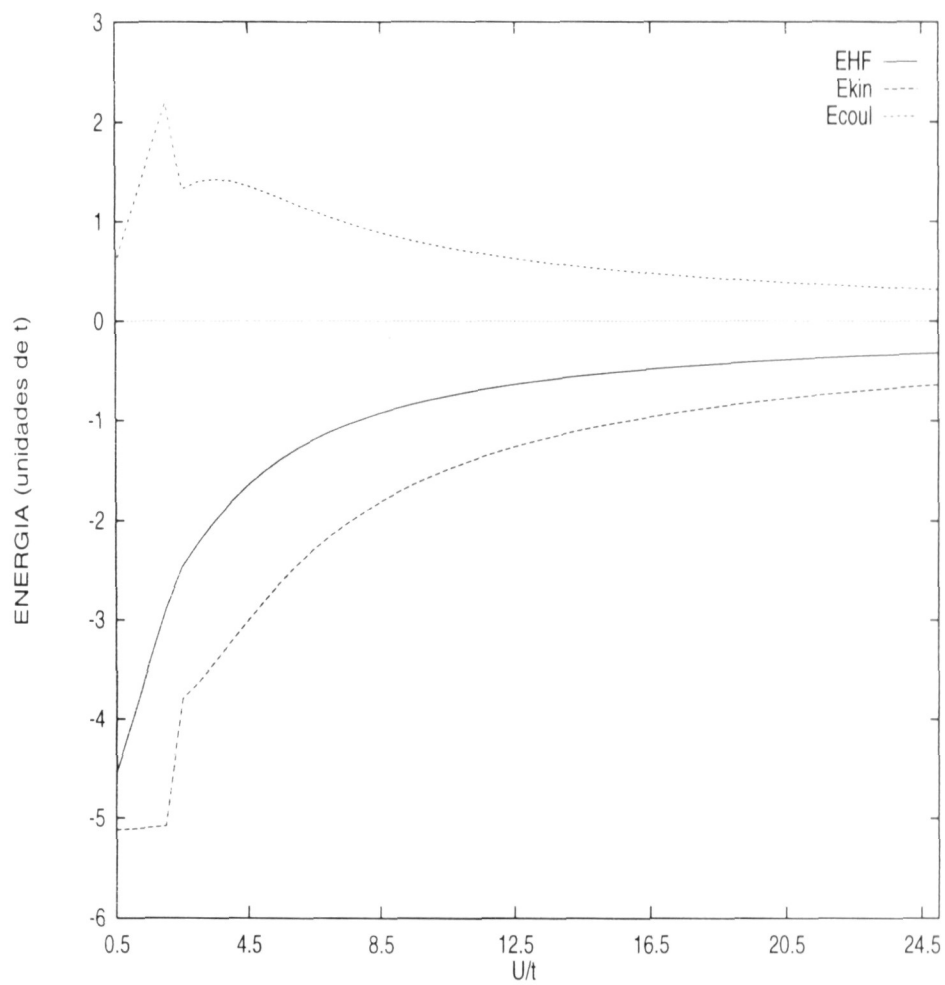


Figura 4.19: Energías de Hartree-Fock para el rombo. La discontinuidad en E_{coul} y E_{kin} indica el inicio de la solución paramagnética.

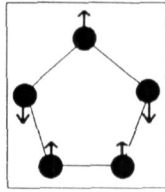


Figura 4.20: Solución magnética con espines colineales. Los espines están a lo largo del eje z , paralelo al plano de la figura. Los espines que yacen en la base del pentágono están antiferromagnéticamente frustrados.

4.4 Cúmulo de cinco átomos

En esta sección se muestran los resultados obtenidos para el cúmulo de cinco sitios en los vértices de un pentágono. Para esta estructura existe solución con espines colineales tanto como con espines no colineales. Nuevamente, al igual que para el triángulo, la solución de espines no colineales es de menor energía que la otra. La solución con espines colineales se muestra en la Figura (4.20). Note la frustración magnética de los sitios colocados en la línea horizontal.

La solución con espines no colineales es mostrada en la Figura (4.21). Esta solución es similar a la encontrada en las caras pentagonales de la estructura C_{60} [20]. De esto se deduce que la solución para el C_{60} es fundamentalmente debida a la frustración en los pentágonos. En las Figuras (4.22)- (4.24) se muestran la energías de Hartree-Fock para ambas soluciones. En la figura (4.24) se muestra la diferencia de energía entre la solución CE y NCE.

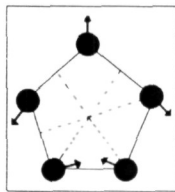


Figura 4.21: Solución magnética con espines no colineales. Aquí los espines apuntan a lo largo de los ejes de simetría del pentágono, sólo que, a diferencia del triángulo, el eje de simetría a lo largo del cual apunta el espín de cada sitio no corresponde al eje de simetría que pasa por el sitio.

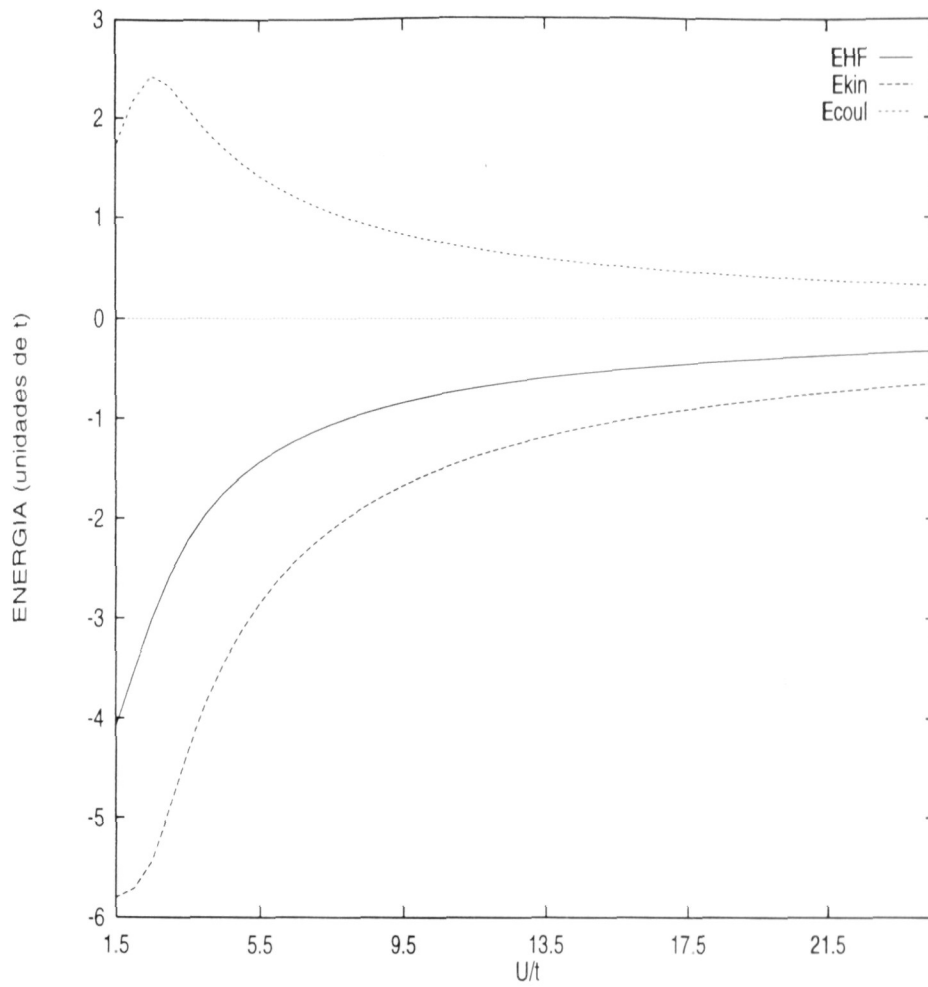


Figura 4.22: Energía de Hartree-Fock para el pentágono con espines colineales.

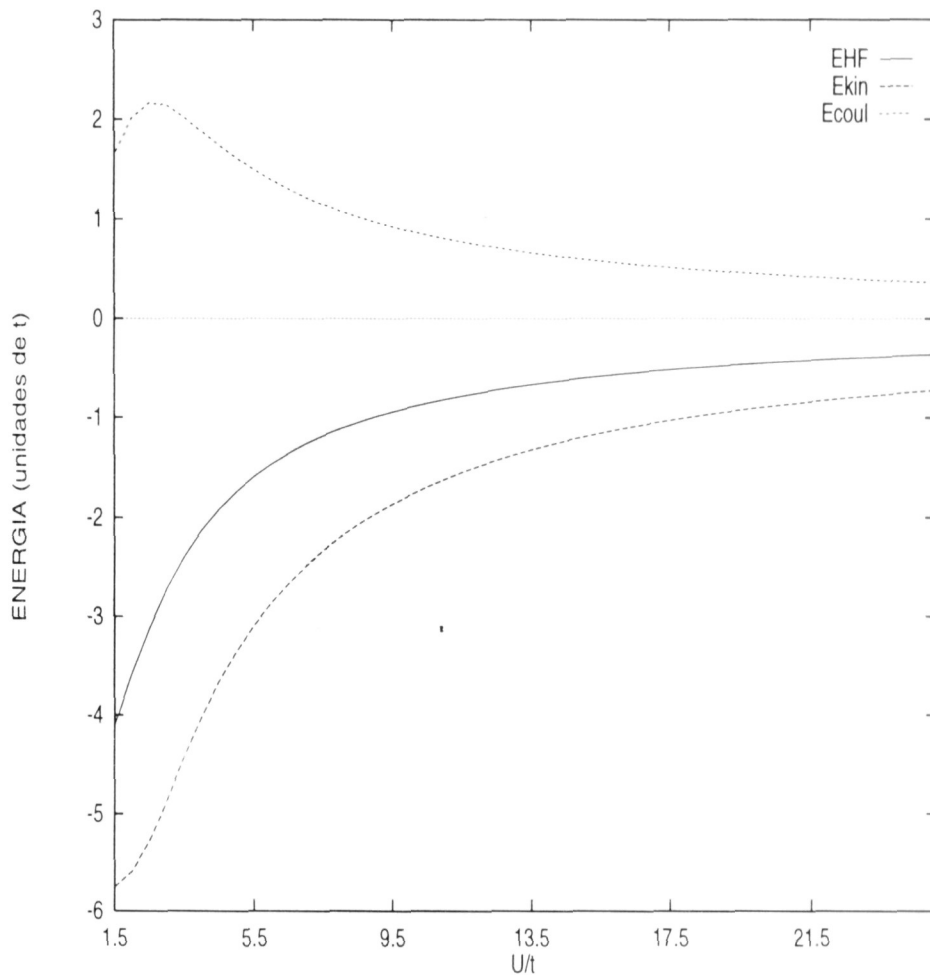


Figura 4.23: Energía de Hartree-Fock para el pentágono con espines no colineales.

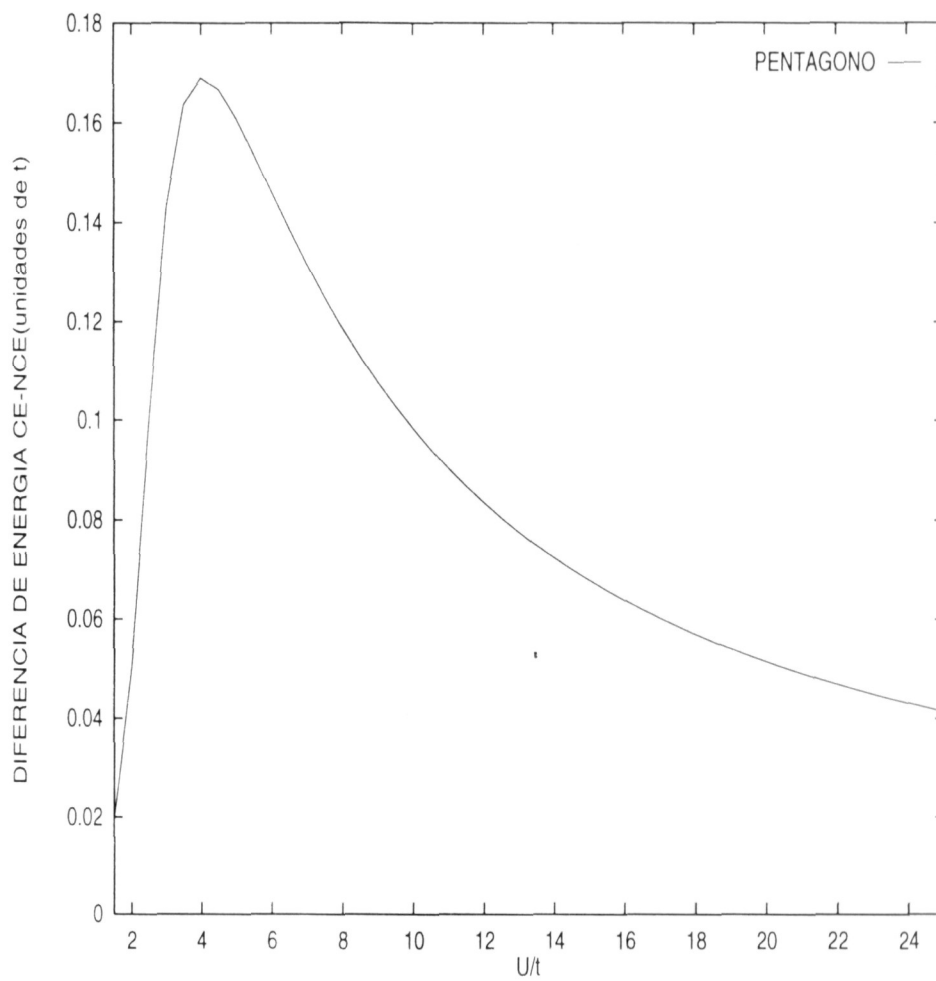


Figura 4.24: Diferencia de la Energía de Hartree-Fock entre la solución CE y la NCE para el pentágono.

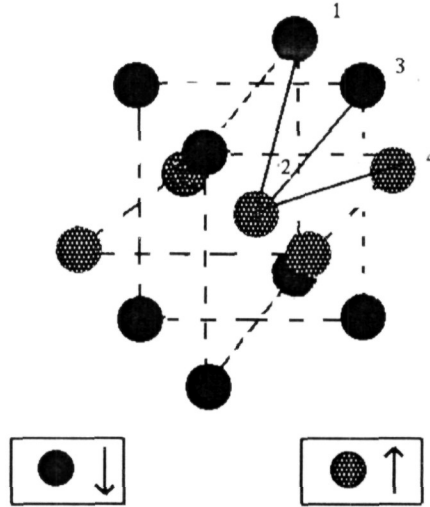


Figura 4.25: Solución magnética con espines colineales.

4.5 Cúmulo tipo *fcc* de 13 átomos

Los cúmulos del tipo fcc_n , donde n es el número de sitios, son de particular interés puesto que conforme $n \rightarrow \infty$ se tiene la estructura cristalina de algunos elementos de la tabla periódica. El estudio de estos cúmulos como función del tamaño es importante puesto que ofrece la posibilidad de entender la evolución de las propiedades electrónicas al ir de un átomo a un sólido. En particular, en este trabajo calculamos las propiedades magnéticas del cúmulo de 13 sitios. En la Figura (4.25) la solución CE es presentada esquemáticamente. Esta solución se asemeja a la solución antiferromagnética encontrada en un volumen *fcc*. Esto es, las subredes de espines opuestos se pueden visualizar en las direcciones (110) o (001) de una red *fcc*. Cuando se considera la solución NCE, se obtiene una distribución de espines como la mostrada en la Figura (4.26). Lo interesante de esta solución es que los sitios comprendidos en un mismo plano presentan la misma distribución de espines. Aún más, si uno considera tetrahedros formados por el átomo central y tres de sus vecinos en la superficie, el arreglo magnético encontrado en estos sub-cúmulos es muy similar al que se obtiene para un cúmulo de cuatro átomos con estructura de tetrahedro. Estas soluciones autoconsistentes dan también una distribución de carga polarizada diferente para ambas soluciones, es decir, existe una transferencia de carga del átomo central a la superficie para el caso NCE, mientras que para el caso CE sucede lo opuesto. En las Figuras (4.27)-(4.29) se muestran las energías como función de U/t obtenidas para las soluciones CE y NCE respectivamente. Para todo el rango de valores de U/t la solución NCE es aquella que presenta menor energía, alcanzando una diferencia mayor para U/t pequeñas (ver figura (4.29)).

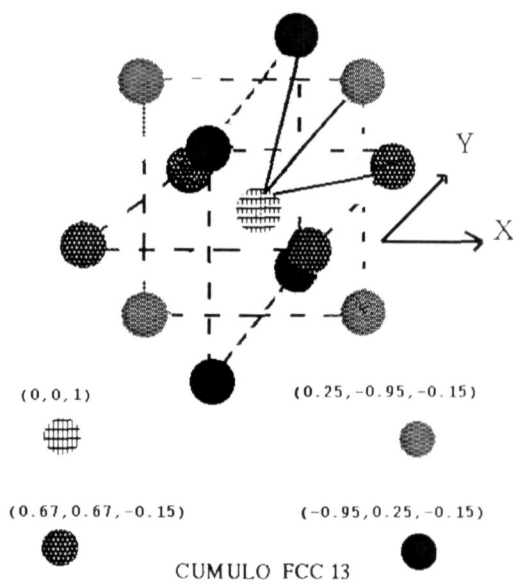


Figura 4.26: Solución magnética con espines no colineales. Los sitios en la figura sombreados en forma igual representan átomos del mismo espín, los vectores escritos sobre cada círculo señalan la dirección del espín. Las líneas continuas representan los subcúmulos tetrahedrales, cada uno de los cuales tiene una configuración de espines similar al de un cúmulo tetrahédrico aislado.

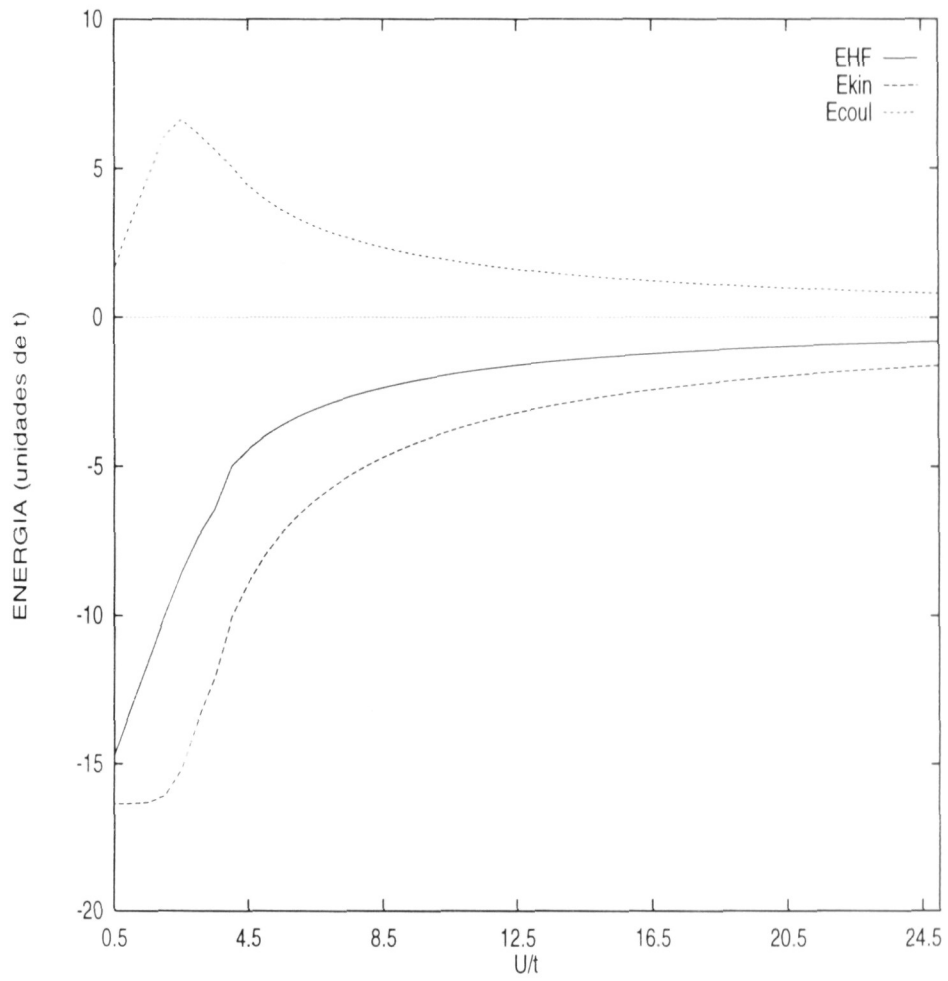


Figura 4.27: Energía de la solución de espines colineales.

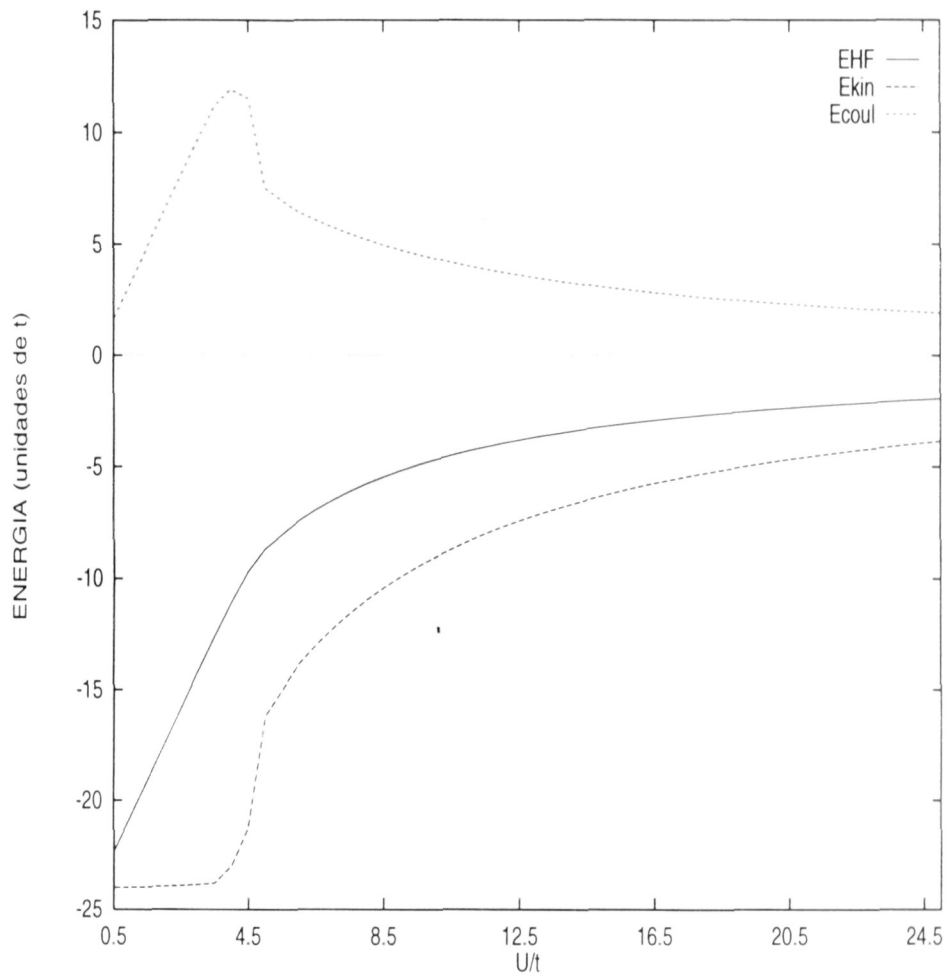


Figura 4.28: Energía de la solución de espines no colineales.

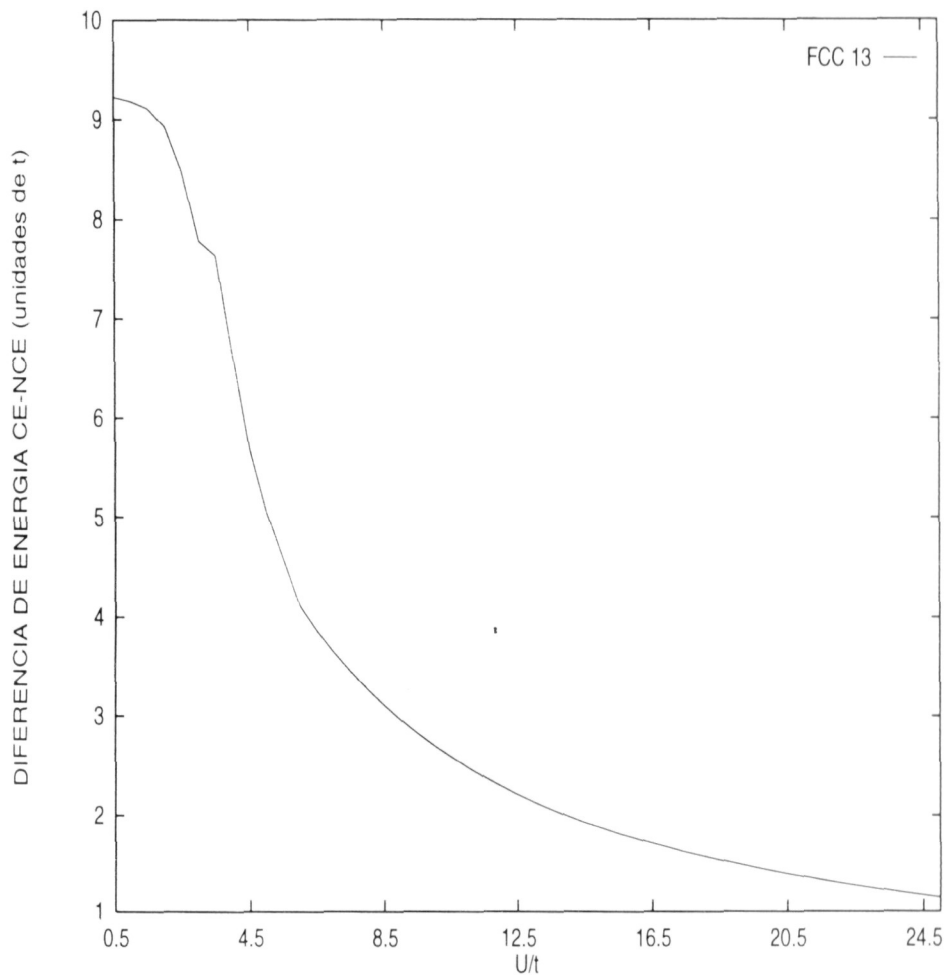


Figura 4.29: Diferencia de energía entre la solución CE y la NCE.

4.6 Efectos de agregación en las propiedades magnéticas de los cúmulos

Un fenómeno que presenta gran interés desde el punto de vista de investigación básica y de aplicación tecnológica es el estudio del efecto en el magnetismo de cúmulos cuando se agregan o colisionan átomos. Obviamente este tipo de fenómenos sólo se pueden estudiar desde un punto de vista electrónico, ya que cuando un átomo se aproxima a un cúmulo existe una redistribución de los niveles de energía y por ende una redistribución de la carga polarizada de espín. En este trabajo consideramos dos casos: a) cúmulo de tres átomos con geometría de triángulo equilátero al que se le aproxima un átomo en la dirección de su mediatriz hasta formar un rombo (Figura (4.30)) y b) cúmulo de 12 átomos al que se le aproxima un átomo hasta formar el cúmulo de trece átomos con estructura *fcc*. En ambos casos se considera una dependencia en la distancia R de integral de salto como R^{-2} . Para el caso a) ya se tienen las dos soluciones extremas, a saber, para $R \rightarrow \infty$ la solución es la NCE del triángulo equilátero, y cuando $R \rightarrow R_0$ la solución es la del rombo (R_0 se refiere a la distancia de equilibrio del rombo). La Figura (4.31) muestran la variación de la componente y del espín (ver Figura (4.17)) para el caso de distancias intermedias. Nótese que la dependencia en la distancia del espín en la dirección y varía en forma continua con ésta, indicando la gran estabilidad de esta solución magnética. Esto explicaría la ausencia de solución NCE en el cúmulo de cuatro átomos con estructura en forma de rombo.

En el b) el átomo se aproxima a lo largo de una recta formada por el átomo central y un otro de la superficie del cúmulo de trece átomos.

i) Cuando $R = R_0$ (R_0 es la distancia a primeros vecinos del cúmulo de trece átomos tipo *fcc*) la solución más estable es la NCE con planos de simetría magnéticos, tal y como se discutieron en la sección anterior. Al aumentar R con respecto a R_0 , estos planos de simetría magnética se rompen y la solución obtenida es totalmente no colineal (ver Figura (4.32)). Esto trae como consecuencia una disminución en el promedio del cuadrado del espín total ($\langle S^2 \rangle$ en el caso CE). Por el contrario, $\langle S^2 \rangle$ aumenta en el caso NCE al aumentar la distancia. Estos resultados son no triviales y sólo se pueden dilucidar a través de un cálculo de estructura electrónica.

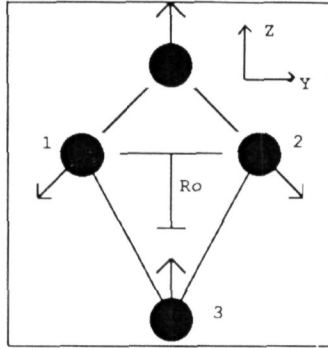


Figura 4.30: Se muestra la disposición geométrica de los átomos, los tres sitios de arriba forman el triángulo equilátero. El átomo que se acerca a lo largo de la dirección z está en la parte inferior de la figura, R_0 es la distancia a la cual se forma el rombo.

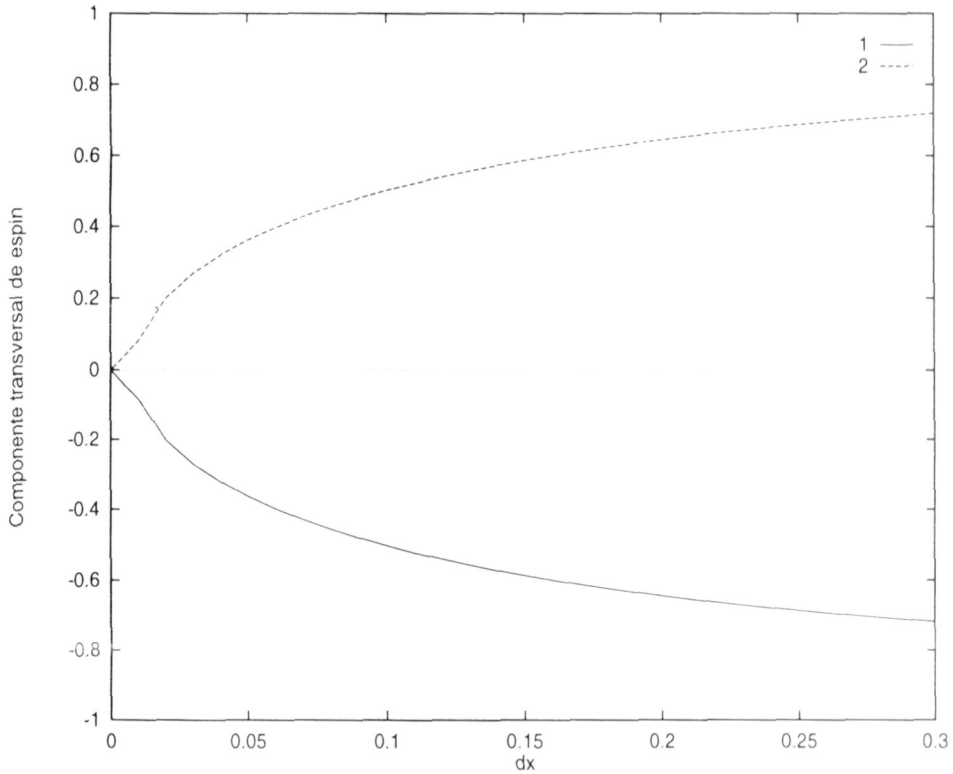


Figura 4.31: Variación de la componente en la dirección y del espín de los sitios 1 y 2 de la figura anterior como función de la distancia del sitio 3 a R_0 .

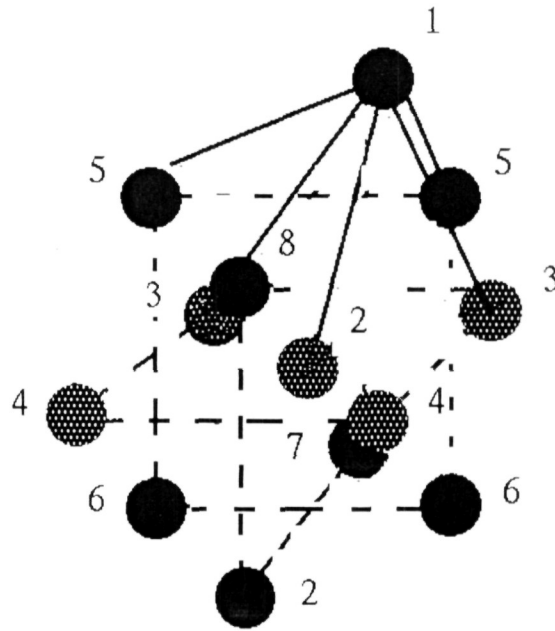


Figura 4.32: Se muestra el arreglo geométrico de los átomos, el átomo que se desplaza es el 1. Su desplazamiento ocurre a lo largo de la línea que lo une con el átomo 2. Se han unido con líneas continuas los átomos que son vecinos del sitio 1. la configuración de espines se muestra de manera cualitativa a través de los números con los que se han marcado los átomos; todos los átomos con el mismo número tienen el mismo espín. El espín del átomo 1 y 2 está en la misma dirección, los átomos 1, 8 y 7 conforman un arreglo de espines similar al del triángulo, los espines de las parejas 3 y 5 están relacionados entre sí en tal forma que tienen componentes que se anulan entre sí cuando éstas se suman, lo mismo sucede con las parejas 6 y 4.

Capítulo 5

Conclusiones y perspectivas

En este trabajo se estudiaron las propiedades magnéticas y estructurales de cúmulos pequeños. Se encontró la solución generalizada de las ecuaciones de Hartree Fock aprovechando la invariancia ante rotaciones $SU(2)$. Se obtuvo que el método numérico más eficiente para resolver autoconsistentemente estas ecuaciones es el *método de punto de silla*. En general la solución más estable corresponde a aquella en que la configuración de espines es no colineal. Las estructuras magnéticas encontradas son características del sistema geométrico considerado. Por ejemplo, para el caso *fcc* la solución no colineal asemeja a sub-cúmulos de cuatro átomos en forma de tetraedro. Los resultados obtenidos son similares a cálculos electrónicos exactos [23]. Soluciones magnéticas interesantes se encontraron cuando se agrega un átomo a un cúmulo dado, las cuales nos permiten concluir que este tipo de problemas sólo se pueden abordar usando los métodos de estructura electrónica.

Este trabajo se puede extender en varias direcciones:

1. Considerar el caso dopado, *i.e.*, más de un electrón por sitio.
2. Una aplicación útil de este método es que se pueden considerar sistemas mucho más grandes que los que se podrían estudiar con cálculos exactos (típicamente, el límite de un cálculo exacto es de aproximadamente 20 átomos).
3. Estudio de sistemas reales de metales de transición *3-d*. En este tipo de sistemas los electrones de valencia presentan un carácter itinerante, dependiente de la dirección en que están enlazados los átomos. Esto traería como consecuencia una muy fuerte dependencia de las propiedades magnéticas en la estructura geométrica.
4. Considerar una mejora en el tratamiento de las correlaciones electrónicas, considerando por ejemplo el método de *bosones esclavos* [24].
5. Estudio de otros sistemas complejos, por ejemplo, multicapas.

Bibliografía

- [1] L.M. Falicov et al, *J. Matèr. Res.*, **5** 1299 (1990).
- [2] D. R. Penn, *Phys. Rev.* **142**, 350, (1966).
- [3] Hubbard, *Proc. Roy. Soc. (London)*, A276 (1963).
- [4] E. Fradkin, *Fields Theories of Condensed Matter Physics*. (Addison-Wesley 1991)
- [5] N. W. Ashcroft and N. D. Mermin, *Solid State Phisycs*, (Saunders Collage, Philadelphia 1976)
- [6] M. Tinkham, *Group Theory and Quantum Mechanics* (Mc Graw-Hill, 1964).
- [7] T. Moriya, *Spin Fluctuations in Itinerant Electron Magnetism* (Springer Series in Solid-State Sciences 56 1985).
- [8] Mark H. et al *J. Chem. Phys.* **88**(1), 1988.
- [9] The Hubbard model-A Reprint Volume (World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd. (1992))
- [10] Gustavo Pastor *Tesis Doctoral* FU Berlin, Alemania (1989).
- [11] D. R. Hartree, *Proc. Cambridge Phil. Soc.*, **24**:89, 111 (1928)
- [12] V. Fock, *Z. Physik*, **61**:126 (1930), **62**:795 (1930)
- [13] John C. Slater, *Quantum Theory of Atomic Structure*, (McGraw-Hill Book Company (1960)).
- [14] W. A. Harrison, *Electronic Structure and the Properties of Solids*. (Freeman, San Francisco, (1980)).
- [15] J.C. Slater and G.F. Koster, *Phys. Rev.*, **94** 1498 (1954).
- [16] P. W. Anderson *Concepts in Solids* (W.A. Benjamin, Inc (1963)).
- [17] C. Kittel *Quantum Theory of Solids* (John Wiley and Sons, New York (1963)).
- [18] George W. Pratt, Jr. *Phys. Rev.*, **102**, 1303 (1956).

- [19] J. C. Slater *The Self-consistent Field for Molecules and Solids, Vol. 4* (McGraw-Hill Book Company, (1974)).
- [20] D. Coffey *Phys. Rev. Lett.*, **69**, 1, 176, (1992).
- [21] L. Bergomi, J. P. Blaizot, Th. Jolicoeur *Phys. Rev. B*, **47**, 9, (1993)
- [22] G.M. Pastor, J. Dorantes Dávila y K.H. Bennemann, *Phys. Rev. B* **40** 7642 (1989).
- [23] G.M. Pastor, R. Hirsch and B. Mühlischlegel *Phys. Rev. Lett.* en prensa.
- [24] G. Kotliar and A.E. Ruckenstein, *Phys. Rev. Lett.* **57**, 1362 (1986).

EX LIBRIS



SISTEMA DE
BIBLIOTECAS
U.A.S.L.P.

No. DE REG.