

# LECTURE 1

## Electrones en Sólidos

### 2.1. Teoría de un electrón

Un electrón que se mueve en un potencial periódico está descrito por la siguiente ecuación de Schrödinger que define la estructura de bandas:

$$(2.1) \quad H^0 \phi_{\mathbf{k}s}^\nu(x) \equiv \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V^{\text{ion}}(\mathbf{x}) \right] \phi_{\mathbf{k}s}^\nu(x) = \epsilon_{\mathbf{k}}^\nu \phi_{\mathbf{k}s}^\nu(x)$$

donde  $\nu$  es un índice de banda,  $\phi_{\mathbf{k}\sigma}^\nu(x)$  es la función de onda de Bloch,  $\epsilon_{\mathbf{k}}^\nu$  es la autoenergía y  $s = \uparrow, \downarrow$  indica el autoestado de  $S^z$ . En lo que sigue suprimiremos el índice de banda para simplificar la notación. La ecuación de Schrödinger para  $N_e$  electrones se reduce a un conjunto de ecuaciones de la forma (2.1) sólo si el Hamiltoniano es una suma de Hamiltonianos de una partícula.

$$(2.2) \quad \mathcal{H}^0 = \sum_{i=1}^{N_e} H^0(\nabla_i, \mathbf{x}_i).$$

Los autoestados de (2.2) son estados de Fock que corresponden a determinantes de Slater de la forma:

$$(2.3) \quad \Psi_{[\mathbf{k}s]}(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_{N_e}) = \frac{1}{\sqrt{N_e!}} \det_{ij} [\phi_{\mathbf{k}_i s_i}(\mathbf{x}_j)],$$

y las correspondientes autoenergías son:

$$(2.4) \quad E_{[\mathbf{k}]} = \sum_{i=1}^{N_e} \epsilon_{\mathbf{k}_i}.$$

El estado fundamental corresponde a ocupar los  $N_e$  estados de menor energía, y el máximo autovalor de energía entre los estados ocupados se denomina *nivel de Fermi*:  $\max[\epsilon_{\mathbf{k}}^{\text{oc}}]$ .

El Hamiltoniano que incluye interacciones entre electrones es:

$$(2.5) \quad \mathcal{H} = \mathcal{H}^0 + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} v_{\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j}^{\text{el-el}}.$$

$\mathcal{H}$  no es más separable en presencia de  $v_{\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j}^{\text{el-el}}$  y esto hace que sea mucho más difícil diagonalizarlo.

Buena parte de la interacción Coulombiana entre electrones puede incorporarse en el Hamiltoniano de una partícula mediante una modificación del potencial iónico.

$$(2.6) \quad \tilde{\mathcal{H}}^0 = \sum_{i=1}^{N_e} \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + V^{\text{ion}}(\mathbf{x}_i) + v^{\text{eff}}[\mathbf{x}_i, \rho] \right],$$

donde  $v^{\text{eff}}[\mathbf{x}_i, \rho]$  es una funcional de la densidad en el estado fundamental. Existen varios tipos de aproximaciones para obtener el potencial  $v^{\text{eff}}[\mathbf{x}_i, \rho]$ . La mayoría de los cálculos de estructura de bandas suponen que la funcional  $v^{\text{eff}}[\mathbf{x}_i, \rho]$  es local, es decir, que depende de  $\rho$ , y tal vez de sus derivadas, evaluados en el punto  $\mathbf{x}$ . A su vez,  $\rho$  se calcula de forma autoconsistente resolviendo la ecuación de Schrödinger asociada con  $\tilde{\mathcal{H}}^0$ .

Las interacciones residuales son

$$(2.7) \quad \tilde{v}_{ij} = v_{\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j}^{\text{el-el}} - [v^{\text{eff}}(\mathbf{x}_i) + v^{\text{eff}}(\mathbf{x}_j)]/N_e.$$

La transformación  $v^{\text{el-el}} \rightarrow \tilde{v}_{ij}$  da cuenta del apantallamiento, es decir, la interacción efectiva decae más rápidamente con la distancia que la interacción desnuda. En metales, la interacción apantallada decae exponencialmente en una longitud característica  $\lambda^{TF}$  (longitud de Thomas-Fermi). En realidad, el apantallamiento es un fenómeno dinámico que involucra fluctuaciones colectivas de carga cuya frecuencia característica es la frecuencia de plasma. Si la frecuencia de plasma es mucho mayor que la energía de las excitaciones que queremos describir, la interacción  $\tilde{v}$  puede ser considerada como instantánea.

Las aproximaciones de un sólo electron suelen ser útiles para predecir la estructura de muchos materiales. Sin embargo, las interacciones residuales  $v^{\text{el-el}} \rightarrow \tilde{v}_{ij}$  son imprescindibles a la hora de describir muchos estados de la materia tales como el magnetismo, el orden de carga electrónica, la superconductividad, etc. Esto ha dado lugar a una rama de la materia condensada conocida como “electrones altamente correlacionados”. En este curso aprenderemos algunas técnicas para tratar este tipo de problemas.

## 2.2. Campos e interacciones

Para trabajar en el espacio de Hilbert generado por los estados de varios electrones es conveniente usar segunda cuantización. La idea es respresentar los estados por medio de operadores de creación de partículas que actúan sobre el estado vacío  $|0\rangle$ . En particular definiremos a  $\psi_s^\dagger(\mathbf{x})$  como el operador que crea una partícula localizada en el punto  $\mathbf{x}$  en el estado de espín  $s$ :

$$(2.8) \quad |\mathbf{x}, s\rangle = \psi_s^\dagger(\mathbf{x})|0\rangle$$

La condición de ortonormalidad de los estados  $|\mathbf{x}, s\rangle$  implica que:

$$(2.9) \quad \langle \mathbf{x}', s' | \mathbf{x}, s \rangle = \delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}') \delta_{ss'}$$

Usando la ecuación (1.7) podemos expandir el operador de campo electrónico en cualquier base ortonormal de estados  $\{\phi\}$  de una partícula:

$$(2.10) \quad \psi_s^\dagger(\mathbf{x}) = \sum_i \phi_i^*(\mathbf{x}) c_{is}^\dagger$$

Normalmente es conveniente elegir a los  $\{\phi\}$  como la base de autoestados de Hamiltoniano de una partícula  $\tilde{H}^0$ . La condición de antisimetría de la función de onda respecto del intercambio de cualquier par de fermiones, implica que los operadores de creación y destrucción de partículas obedecen reglas de anticonmutación:

$$(2.11) \quad \{\psi_s^\dagger(\mathbf{x}), \psi_{s'}(\mathbf{x}')\} = \delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}') \delta_{ss'}$$

El operador de densidad local se define como:

$$(2.12) \quad \hat{\rho}(\mathbf{x}) = \sum_s \psi_s^\dagger(\mathbf{x}) \psi_s(\mathbf{x}) = \sum_{sii'} \phi_i^*(\mathbf{x}) \phi_{i'}(\mathbf{x}) c_{is}^\dagger c_{i's'}$$

El operador  $\hat{\rho}(\mathbf{x})$  permite obtener la densidad de probabilidad de encontrar una partícula en la posición  $\mathbf{x}$  con cualquier estado de espín. Es importante notar que, en general, el operador de densidad local tiene términos no diagonales  $i \neq i'$ .  $\hat{\rho}(\mathbf{x})$  es la representación en segunda cuantización del operador densidad de Schrödinger

$$(2.13) \quad \rho(\mathbf{x}) = \sum_i \delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}_i).$$

El estado de Fock  $|\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots\rangle$  es un autoestado de  $\hat{\rho}(\mathbf{x})$  con autovalor  $\rho(\mathbf{x})$ . Por lo tanto es natural representar el operador local  $\mathcal{H}$  usando los operadores de campo y densidad local dados por las ecuaciones (2.12) and (2.10). Es decir:

$$(2.14) \quad \tilde{H} = \tilde{H}^0 + \mathcal{H}^{el-el},$$

donde

$$(2.15) \quad \tilde{H}^0 = \sum_s \int d^3x \psi_s^\dagger(\mathbf{x}) \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V^{ion} + v^{eff}(\mathbf{x}) \right] \psi_s(\mathbf{x}),$$

y

$$(2.16) \quad \begin{aligned} \tilde{\mathcal{H}}^{el-el} &= \frac{1}{2} \int d^3x d^3y \tilde{v}(\mathbf{x}, \mathbf{y}) [\hat{\rho}(\mathbf{x})\hat{\rho}(\mathbf{y}) - \delta(\mathbf{x} - \mathbf{y})\hat{\rho}(\mathbf{x})] \\ &= \frac{1}{2} \int d^3x d^3y \tilde{v}(\mathbf{x}, \mathbf{y}) \sum_{ss'} \psi_s^\dagger(\mathbf{x})\psi_{s'}^\dagger(\mathbf{y})\psi_{s'}(\mathbf{y})\psi_s(\mathbf{x}). \end{aligned}$$

El *orden normal* (operadores de creación a la izquierda y de destrucción a la derecha) de la segunda línea de (2.16) elimina el término de autointeracción  $\tilde{v}(0)\delta(\mathbf{x} - \mathbf{y})\hat{\rho}(\mathbf{x})$ .

### 2.3. Magnitud de las interacciones en metales

En qué casos esperamos que el término  $\mathcal{H}^{el-el}$  pueda tener un efecto dramático sobre las correlaciones electrónicas del estado fundamental y los estados excitados de baja energía? Crudamente hablando, cuando el cociente entre la energía de interacción Coulombiana y la energía de Fermi,

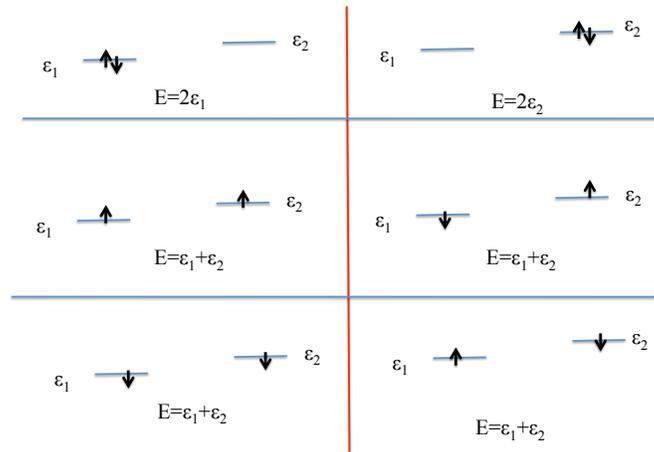
$$(2.17) \quad g = \frac{e^2}{\kappa e_F \langle r_{ij} \rangle},$$

se hace mucho mayor que uno. Aquí  $\kappa$  es la constante dieléctrica del material,  $\langle r_{ij} \rangle$  es la distancia media entre electrones,  $e$  es la carga del electrón y  $e_F$  es la energía de Fermi medida desde el fondo de la banda de conducción. En general, el efecto de la interacción Coulombiana entre electrones es débil cuando las bandas de conducción son de carácter *s* o *p*. Por el contrario, la interacción entre electrones se vuelve muy importante en lantánidos y actínidos debido al carácter *f* de sus electrones de conducción o valencia. Lo mismo ocurre con muchos compuestos que contienen metales de transición (orbitales de carácter *d*) tales como los cupratos superconductores de alta temperatura crítica.

En general, siempre se trabaja con modelos efectivos que solo incluyen los grados de libertad de más baja energía. Esto es necesario porque el espacio de Hilbert de  $\tilde{\mathcal{H}}$  aumenta exponencialmente en el número de grados de libertad (por ejemplo orbitales atómicos) del sistema considerado. La derivación de un modelo efectivo que deriva de otro más fundamental, en este caso  $\mathcal{H}$ , se denomina *renormalización*. En este curso veremos algunos ejemplos de renormalización. Normalmente, aunque no siempre, la renormalización se basa en la aplicación controlada de teoría de perturbaciones.

## 2.4. Intercambio ferromagnético

Consideremos ahora el problema de dos electrones de valencia que pueden ocupar dos orbitales de una partícula  $\phi_1$  y  $\phi_2$  con energías  $\epsilon_1$  y  $\epsilon_2$  respectivamente. Vamos a suponer que el resto del espectro está separado de estos estados por un gap que es mucho mayor que  $\langle \nu | \tilde{v}^{el-el} | \nu \rangle$ , donde  $|\nu\rangle$  es alguno de los estados que estamos considerando mientras que  $|\nu\rangle$  es alguno de los estados que estamos proyectando fuera del espacio de Hilbert. En la realidad, estos dos estados podrían ser parte de un multiplete atómico o molecular de bajo momento angular. Para fijar ideas vamos a suponer que  $\phi$  son orbitales atómicos con proyección de momento angular  $L^z$  bien definida,  $L^z|\phi_i\rangle = m_i|\phi_i\rangle$ , y  $m_1 \neq m_2$ . Veremos ahora cómo se remueve la degeneración del espectro sin interacciones (ver Fig.1) una vez que incluimos la interacción Coulombiana entre electrones.



**Figure 1.** Autoestados y autovalores del Hamiltoniano sin interacciones

Como ya vimos, el término de interacción entre electrones se puede escribir como:

$$(2.18) \quad \tilde{\mathcal{H}}^{el-el} = \frac{1}{2} \int d^3x d^3y \tilde{v}(\mathbf{x}, \mathbf{y}) \sum_{ss'} \psi_s^\dagger(\mathbf{x}) \psi_{s'}^\dagger(\mathbf{y}) \psi_{s'}(\mathbf{y}) \psi_s(\mathbf{x}).$$

Haciendo uso de la ecuación (2.10) podemos reescribir  $\tilde{\mathcal{H}}^{el-el}$  en función de los operadores  $c_{is}^\dagger$  ( $c_{is}$ ) que crean (destruyen) un electrón con espín  $s$  en el orbital  $\phi_i$ . Recordemos que  $i$  sólo toma dos valores ( $i = 1, 2$ ) en el caso que estamos considerando porque los demas orbitales han sido proyectados

fuera del espacio de Hilbert. El resultado es:

$$(2.19) \quad \tilde{\mathcal{H}}^{el-el} = 2U_{12}n_1n_2 + U_{11}n_{1\uparrow}n_{1\downarrow} + U_{22}n_{2\uparrow}n_{2\downarrow} + J^F \sum_{ss'} c_{1s}^\dagger c_{2s'}^\dagger c_{1s'} c_{2s}$$

donde  $n_i = \sum_s c_{is}^\dagger c_{is}$ . Los parámetros de interacción de los términos directos son

$$(2.20) \quad U_{ii'} = \frac{1}{2} \int dx^3 dy^3 \tilde{v}(\mathbf{x}, \mathbf{y}) |\phi_i(\mathbf{x})|^2 |\phi_{i'}(\mathbf{y})|^2,$$

mientras que el parámetro de intercambio es

$$(2.21) \quad J^F = \int dx^3 dy^3 \tilde{v}(\mathbf{x}, \mathbf{y}) \phi_1(\mathbf{x}) \phi_2^*(\mathbf{x}) \phi_2(\mathbf{y}) \phi_1^*(\mathbf{y}).$$

Es evidente que los  $U_{ii'}$  son positivos y que  $J^F$  es real. También es evidente que  $J^F > 0$  para una interacción repulsiva de contacto  $\tilde{v}(\mathbf{x}, \mathbf{y}) = u\delta(\mathbf{x} - \mathbf{y})$  ( $u > 0$ ). Es simple demostrar que  $J^F$  permanece positivo para la interacción Coulombiana de largo alcance  $\tilde{v}^x(\mathbf{x}, \mathbf{y}) = e^2/|\mathbf{x} - \mathbf{y}|$  (sólo hace falta notar que  $\tilde{v}^x(\mathbf{x}, \mathbf{y})$  es un operador definido positivo en el espacio de funciones de onda de dos partículas).

Si  $\epsilon_1 + \epsilon_2 + U_{12} \ll \min[2\epsilon_1 + U_{11}, 2\epsilon_2 + U_{22}]$ , los estados de más baja energía contienen un electrón en cada orbital. Estos estados se pueden describir completamente dando el estado de espín de cada uno de los dos electrones. Una base posible para este subespacio es la siguiente:

$$(2.22) \quad \{|s_1, s_2\rangle\}, \quad s_i = \uparrow, \downarrow$$

Es simple verificar que el término  $J^F$  de la ecuación (2.19) actúa como un término de Heisenberg sobre este espacio de estados de espín:

$$(2.23) \quad \mathcal{H}_{\text{Heis}} = J^F \sum_{ss'} c_{1s}^\dagger c_{2s'}^\dagger c_{1s'} c_{2s} = -2J^F \left( \mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2 + \frac{1}{4} n_1 n_2 \right),$$

dónde

$$(2.24) \quad \mathbf{S}_i \equiv \frac{1}{2} \sum_{ss'} c_{is}^\dagger \boldsymbol{\sigma}_{ss'} c_{is'},$$

y  $\boldsymbol{\sigma}$  es el vector de matrices de Pauli. Notemos que  $n_1 n_2 = 1$  en espacio de Hilbert reducido que generan los estados (2.22). La ecuación (2.23) muestra explícitamente que la repulsión Coulombiana ha generado una interacción efectiva *ferromagnética* entre espines que ocupan orbitales cuasi degenerados. La integral de intercambio (2.21) depende del solapamiento entre ambos orbitales. El argumento físico que explica la generación de dicha interacción ferromagnética está ligado al principio de exclusión de Pauli. La parte orbital de la función de onda con espines paralelos tiene que ser antisimétrica. Esto implica que se anula para  $\mathbf{x} = \mathbf{y}$ , es decir, en la región

donde el potencial Coulombiano es máximo. El efecto es de primer orden en la interacción Coulombiana y da origen a la primera regla de Hund en física atómica: los electrones de valencia ocupan los orbitales de una capa abierta de forma tal de maximizar el espín total.

**Exercise 1.** Derivar cuidadosamente la ecuación (2.19) a partir de las ecuaciones (2.18) y (2.10).

**Exercise 2.** Derivar cuidadosamente la ecuación (2.23).

**Exercise 3.** Calcule los autoestados y autovalores de  $\mathcal{H}_{\text{Heis}}$  y clasifíquelos por medio de los números cuánticos de espín total y su proyección sobre el eje de cuantización  $z$  (autoestados de  $\mathbf{S}_1 + \mathbf{S}_2$  y  $S_1^z + S_2^z$ ).

**Exercise 4.** El Hamiltoniano  $\mathcal{H}$  es explícitamente invariante ante una rotación global de las coordenadas y el espín. El Hamiltoniano de Heisenberg [ecuación (2.23)] es un modelo de bajas energías que derivamos por medio de una proyección de  $\mathcal{H}$  sobre el subespacio generado por sus autoestados de más baja energía. Esto implica que  $\mathcal{H}_{\text{Heis}}$  debe ser también invariante ante rotaciones globales. Demostrar que el Hamiltoniano más general que describe la interacción de dos espines  $1/2$  y es invariante ante una rotación global tiene la forma:

$$(2.25) \quad J\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2 + b.$$

Optativo: si se anima repita el ejercicio para el caso de dos espines  $S = 1$  y demuestre que en tal caso el Hamiltoniano más general es:

$$(2.26) \quad J\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2 + K(\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2)^2 + b.$$

**Exercise 5.** Pruebe que las componentes de  $\mathbf{S}_i$  satisfacen relaciones de conmutación de momento angular [álgebra  $\text{su}(2)$ ]. Demuestre que las componentes de  $\mathbf{S}_i$  y  $\mathbf{S}_j$  conmutan si  $i \neq j$ . Encuentre una expresión simple de  $\mathbf{S}_i^2$  como función de  $n_i$ .