Universidad de Cantabria

Facultad
de
Ciencias

Estudio de la dinámica electrónica en fases dopadas de la cadena lineal de hidrógeno

Study of the dynamic of electrons in the doped linear hydrogen chain

Trabajo de Fin de Grado
para acceder al

GRADO EN FÍSICA

Autor: Mario Álvarez García

Director: Pablo García Fernández

Junio de 2024

A mi padre y a mi madre, por hacerme como soy.
Y a mi abuelo Fernando, porque la familia nunca será lo mismo sin él.

Agradecimientos

La física no es más que una parte de la vida y, por ello, es de las personas y para las personas. Por eso, quiero emplear este espacio para agradecer a todas aquellas que han ayudado a la elaboración de este trabajo, o a mí como su autor.

Debo comenzar por mi director, Pablo García. Alabar su profesionalidad y dedicación conmigo sería quedarse corto, ya que por encima de un gran profesor e investigador, Pablo es una gran persona. Cercano en el trato, siempre atento y dispuesto a ayudar, con paciencia infinita. Sin su gran ayuda, este trabajo no habría sido lo mismo. No tengo sino palabras de agradecimiento y admiración hacia él, y no puedo sino desearle la mejor de las suertes en todos los ámbitos.

En el ámbito más personal, quiero agradecer también a todas las personas que han ayudado a que estos cuatro años de carrera hayan sido algo mejores. A Juan, Larre, Sol, Lucía, Alia, Bárbara y Bea por todos los días de biblioteca, pero sobre todo por las risas y los buenos momentos. También me gustaría dedicarle unas palabras al personal de la Facultad, por hacer más agradable nuestro camino. En particular, me gustaría destacar el buen trato y la cercanía de Ramón con nosotros.

Fuera del este ámbito, quiero acordarme de todos mis amigos, los que me han acompañado estos años. Sé que no he podido estar tan presente como me gustaría, pero intentaré mejorar. En particular, Javi, gracias por cuidarme y creer en mí. Creo que pocas cosas más bonitas pueden pedirse.

Por último, quiero dar las gracias a mis padres, ya que sin ellos nada de esto tendría sentido. Estoy seguro de que no hemos podido disfrutar tanto de estos años como nos hubiera gustado. Han sido años difíciles para todos, en lo académico y en lo familiar y por eso este trabajo es tan vuestro como mío.

Resumen

Desde que se observó por primera vez hace más de un siglo, el estudio de la superconductividad ha sido uno de los campos más activos en la investigación científica. Sus posibles aplicaciones hacen que el interés en desarrollar superconductores de alta temperatura crítica (T_c) sea enorme. Sin embargo, no existe una teoría análoga a BCS que sea capaz de explicar qué mecanismos están involucrados en la superconductividad no convencional, que precisamente es aquella que sufren los materiales conocidos que más altas temperaturas críticas presentan en ausencia de altas presiones: los cupratos.

El comportamiento de esta familia de compuestos parece deberse a su estructura laminar, en la que planos de óxido de cobre en configuración antiferromagnética son los responsables de la superconductividad. Dicha superconductividad se alcanza por medio del dopaje con huecos.

Para tratar de estudiar qué ocurre en este tipo de sistemas antiferromagnéticos dopados, en este trabajo se han estudiado las propiedades de la cadena lineal de átomos de hidrógeno. Tal como puede verse en este trabajo, la cadena presenta orden antiferromagnético si la distancia entre átomos consecutivos es suficientemente alta, por lo que es un sistema que puede asemejarse a esas láminas de óxido de cobre características de los cupratos, pero en una dimensión.

Por medio de cálculos de primeros principios, empleando el programa CRYSTAL, se han estudiado diversas propiedades de la cadena lineal de átomos de hidrógeno. La geometría, el magnetismo y el comportamiento del sistema ante el dopaje con huecos se han estudiado en detalle. Aplicando modelos de enlace fuerte y modelos de Hubbard, se ha elaborado un código para la simulación de la dinámica electrónica en entados dopados de la cadena.

A pesar de que el sistema es en apariencia sencillo, se han encontrado efectos no triviales en su dinámica electrónica, como son la aparición de corrientes de espín en la cadena. En lo relativo a sus demás propiedades, el sistema ha demostrado presentar una gran riqueza de fenómenos diversos, que se han estudiado y analizado en detalle a lo largo de las siguientes páginas.

Abstract

Since it was first observed over a century ago, the study of superconductivity has been one of the most active fields in scientific research. Its potential applications make the interest in developing high critical temperature (T_c) superconductors enormous. However, there is no analogous theory to BCS capable of explaining the mechanisms involved in unconventional superconductivity, which is precisely what cuprates exhibit. These compounds are currently known to have the highest critical temperatures in the absence of high pressures.

The behavior of this family of compounds seems to be due to their layered structure, in which copper oxide planes in an antiferromagnetic configuration are responsible for the superconductivity which is achieved through hole doping.

To try to study what happens in these types of doped antiferromagnetic systems, this work has studied the properties of the linear chain of hydrogen atoms. As can be seen in this work, the chain presents antiferromagnetic order if the distance between consecutive atoms is sufficiently high, making it a system that can resemble those copper oxide layer, characteristic of cuprates, but in only one dimension.

Through first-principles calculations, using CRYSTAL, various properties of the linear hydrogen atom chain have been studied. The geometry, magnetism, and the system's behavior under hole doping have been studied in detail. By applying tight-binding models and Hubbard models, a code for simulating the electronic dynamics in doped states of the chain has been developed.

Despite the system's apparent simplicity, non-trivial effects in its electronic dynamics have been found, such as the appearance of spin currents in the chain. Regarding its other properties, the system has demonstrated a great richness of diverse phenomena, which have been studied and analyzed in detail throughout the following pages.

Índice

1 Introducción **1**
- 1.1 Superconductividad: impacto experimental y teórico . . . 1
- 1.2 Superconductores de alta temperatura crítica (T_c) . . . 2
- 1.3 Alternativas al mecanismo de la teoría BCS . . . 4
- 1.4 Objetivos de este estudio . . . 5
- 1.5 Estructura del trabajo . . . 5

2 Métodos computacionales **7**
- 2.1 Métodos de primeros principios . . . 7
  - 2.1.1 Hamiltoniano . . . 8
  - 2.1.2 Aproximación de Born-Oppenheimer . . . 9
  - 2.1.3 Método de Hartree-Fock . . . 10
  - 2.1.4 Teoría del funcional de la densidad . . . 11
- 2.2 CRYSTAL. Herramienta computacional de cálculo . . . 15
  - 2.2.1 Geometría y grupo espacial . . . 16
  - 2.2.2 Parámetros del cálculo . . . 17
- 2.3 Modelo de enlace fuerte . . . 17
  - 2.3.1 Aplicación a un sistema antiferromagnético . . . 19
  - 2.3.2 Modelo de Hubbard . . . 21
- 2.4 Programa de dinámica electrónica . . . 21
  - 2.4.1 Ecuación de Liouville-von Neumann . . . 22
  - 2.4.2 Matrices ρ y H . . . 22

3 Resultados y análisis **24**
3.1 Convergencia y fiabilidad de los resultados 24
3.2 Geometría de la cadena lineal de átomos de hidrógeno 26
3.2.1 Dimerización en la cadena lineal de átomos de hidrógeno 29
3.2.2 Estructura electrónica de la cadena en función de la geometría 32
3.3 Magnetismo en la cadena lineal de átomos de hidrógeno 33
3.3.1 Estructura electrónica de la cadena en función de la localización del espín 34
3.3.2 Combinación del magnetismo y la dimerización de la cadena 35
3.4 Estados dopados de la cadena lineal de átomos de hidrógeno 36
3.4.1 Formación de polarones 36
3.4.2 Dinámica de electrones en un sistema antiferromagnético dopado con huecos 39

4 Conclusiones **48**

5 Apéndice **50**
5.1 Ajuste de las bandas mediante el modelo de enlace fuerte 50
5.2 Programa de dinámica electrónica 56

Referencias **66**

1 Introducción

1.1. Superconductividad: impacto experimental y teórico

El fenómeno de la superconductividad fue descubierto en 1911 por el físico holandés Heike Kamerlingh Onnes [1], quien observó que el mercurio, al ser enfriado a una temperatura cercana al cero absoluto (4.2 K), perdía toda resistencia eléctrica. Este descubrimiento no solo marcó un hito en la física de materiales, sino que también abrió nuevas posibilidades tecnológicas y teóricas.

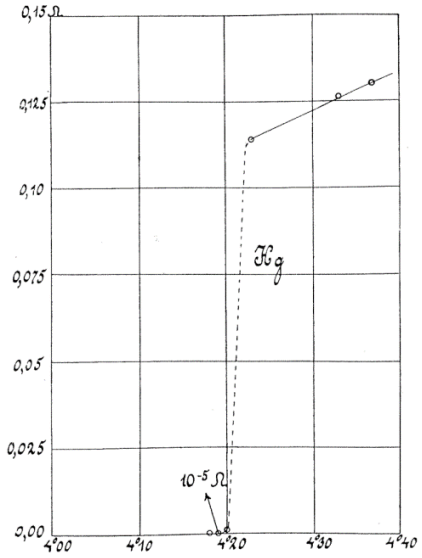


Figura 1.1: Representación original de la resistencia frente a la temperatura realizada por Kamerlingh Onnes y su equipo [1].

Kamerlingh Onnes, trabajando en la Universidad de Leiden, había desarrollado técnicas para licuar helio, lo que le permitió alcanzar temperaturas extremadamente bajas. La intención del experimento era determinar cuál era el comportamiento eléctrico de los metales a temperaturas cercanas al cero absoluto. De manera completamente inesperada, y opuesta a lo que esperaban encontrar, el equipo de Onnes observó que la resistencia caía abruptamente a cero para temperaturas inferiores a 4.2 K (Ver figura 1.1). Este fenómeno, que denominó superconductividad, sugería que los electrones podían moverse sin disipar energía en forma de calor.

Durante varias décadas, no hubo una comprensión teórica de la superconductividad. En 1957, John Bardeen, Leon Cooper y Robert Schrieffer propusieron la teoría BCS [2], explicando la superconductividad a través de la formación de pares de electrones, denominados pares de Cooper, que se comportan como bosones y que pueden moverse a través del material sin resistencia gracias a un potencial efectivo atractivo entre ambos electrones.

El mecanismo de emparejamiento asociado a este nuevo estado está mediado por fonones, es decir, interacciones entre los electrones y los átomos de la red.

La teoría BCS funcionó bien para los denominados **superconductores convencionales**, que son aquellos en los que, precisamente, la formación de los pares de Cooper se debe únicamente a interacciones fonónicas. Un fenómeno consistente con este comportamiento es el efecto isotópico, en el que la sustitución isotópica de alguno de los elementos del material hace que varíe la temperatura crítica del sistema, T_c, que es aquella a la que el sistema pasa al estado superconductor. Este cambio se produce porque, de acuerdo a la teoría BCS, la temperatura crítica es proporcional a la frecuencia de Debye del material, que en última instancia depende de la masa de los átomos que lo forman. Desde el punto de vista experimental, este efecto es clave para clasificar materiales superconductores.

Sin embargo, esta teoría no es válida para explicar la **superconductividad no convencional**, que es aquella que no presenta este efecto isotópico. En la década de los 80, se encontraron muchos superconductores que no podían explicarse de acuerdo a la teoría BCS, comenzando por el $CeCu_2Si_2$, en el año 1979 [3]. Desde entonces, aún no existe un consenso sobre qué mecanismo no exclusivamente fonónico está detrás de la formación de los pares de Cooper en este tipo de superconductores.

1.2. Superconductores de alta temperatura crítica (T_c)

La posibilidad de hacer circular corrientes eléctricas por un material sin pérdidas es, sin duda, una de las mayores ventajas que presenta un material superconductor. Sin embargo, debe encontrarse por debajo de su temperatura crítica, T_c. Para los primeros superconductores encontrados, como el mercurio, estas temperaturas eran muy bajas, por lo que las aplicaciones estaban muy limitadas debido a la necesidad de uso del helio líquido como refrigerante. Desde el descubrimiento de la superconductividad, uno de los mayores focos de interés de la física de materiales ha sido el desarrollo de superconductores cuya temperatura crítica fuera cada vez mayor, idealmente igual a la temperatura ambiente.

Si bien esto aún no se ha conseguido, en 1986 se descubrió el que fue denominado como el primer superconductor de alta temperatura ($LaBaCuO_4$), gracias al trabajo de Bednorz y Müller [4]. Tal fue el impacto de este descubrimiento que ambos obtuvieron el premio Nobel de manera inmediata, tan solo un año después de publicar su resultado. El estudio de este compuesto abrió la puerta a la investigación de otros óxidos de cobre, también denominados cupratos, cuyo análisis ha llevado al descubrimiento de algunos de los superconductores de más alta temperatura crítica conocidos, como el $YBa_2Cu_3O_7$, que presenta una temperatura crítica de 93 K [5]. Es importante matizar que este estado superconductor ocurre sin necesidad de aplicar altas presiones, ya que hay una gran evidencia científica de que bajo altas presiones hay ciertos materiales que presentan superconductividad [6] a temperaturas muy elevadas ($T_c = 250$ K en el caso de la referencia [6]). En relación con el tipo de superconductividad, ni el primer compuesto descubierto ($LaBaCuO_4$), ni otros similares de la familia de los cupratos presentan efecto isotópico [7], por lo que no pueden explicarse desde el punto de vista de la teoría BCS.

La estructura cristalina es muy similar en todos estos cupratos: son materiales por capas. Por una parte, se tienen planos conductores de óxido de cobre, responsables de la superconductividad, separados por capas que contienen iones como el lantano o el bario [8]. Estas capas de separación

actúan de dopantes para las capas superiores de CuO_2. Se trata de un material en que la interacción entre los diversos planos es pequeña, por lo que las propiedades pueden asemejarse a las de materiales bidimensionales. La figura 1.2 ilustra cómo es la estructura del La_2CuO_4.

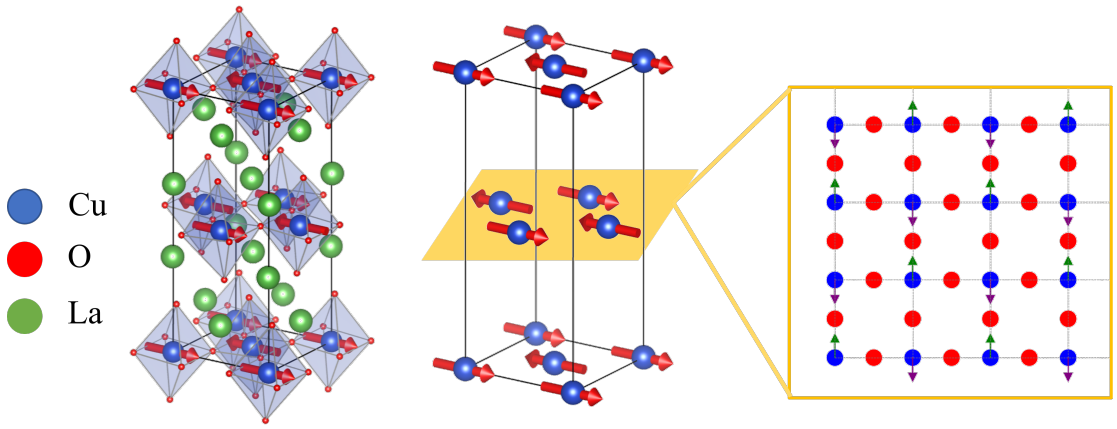


Figura 1.2: Representación de la estructura y estructura magnética del La_2CuO_4 (Referencias [9] y [10]). El área marcada en dorado se corresponde con una de las láminas, que se ha ampliado en dos dimensiones. Las flechas indican las diferentes orientaciones del espín de los átomos de cobre.

Sin embargo, los cupratos suelen ser aislantes de Mott [8]: presentan un orden antiferromagnético (Ver figura 1.2) y, a pesar de tener una banda parcialmente ocupada, son aislantes debido a la fuerte interacción electrón-electrón. Es por ello que las propiedades superconductoras aparecen al introducir dopantes a la estructura, por lo que es habitual tratar este tipo de materiales de acuerdo a un diagrama de fases en el que uno de los ejes es el dopaje (Figura 1.3).

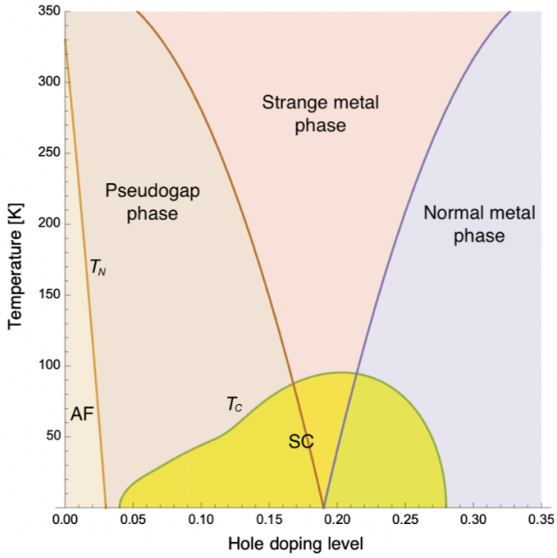


Figura 1.3: Diagrama de fases de los cupratos [11]. En él se representa el estado del sistema en función de la temperatura T y el dopaje con huecos. El estado antiferromagnético aparece denotado como **AF** en la figura. El estado superconductor viene marcado en color amarillo y denotado como **SC**, siendo la frontera de ese área marcada la temperatura crítica de transición (T_c).

Se observa como, para dopajes nulos, los cupratos presentan configuración antiferromagnética (AF, en la figura 1.3), lo que va en consonancia con la estructura vista en la figura 1.2. Al variar temperatura y dopaje, se alcanzan diferentes estados, entre los que se incluye el estado superconductor (SC, en la figura 1.3). Así pues, es el dopaje con huecos (o electrones) el responsable de inducir un cambio de fase en el material.

Dado el carácter laminar del compuesto, así como la baja interacción con las demás capas, la comprensión de este cambio de comportamiento está claramente asociada con la comprensión de la dinámica de las capas conductoras de óxido de cobre, una vez se va dopando el sistema. Si bien estas capas son bidimensionales, tal y como se ve en la figura 1.2, una primera aproximación al problema podría ser el estudio del comportamiento del sistema unidimensional, que traducido desde el punto de vista de la estructura, es una cadena lineal de átomos en configuración antiferromagnética. Tal y como se demostrará más adelante, la cadena lineal de átomos de hidrógeno adquiere un comportamiento aislante en configuración antiferromagnética si los átomos están suficientemente alejados, por lo que es una buena candidata para simular de manera sencilla y aproximada una de estas capas de óxido de cobre sin dopar. Añadir huecos o electrones a este sistema aproximado es una manera indirecta de estudiar cómo varía el comportamiento al desplazarse por el diagrama de fases de este sistema.

1.3. Alternativas al mecanismo de la teoría BCS

Un campo muy activo desde el punto de vista teórico y experimental consiste en encontrar qué mecanismo subyace bajo la superconductividad no convencional. La ausencia de efecto isotópico hace que los fonones no sean el mecanismo principal, por lo que deben buscarse alternativas para resolver este problema.

Hay varios candidatos no fonónicos como mediadores de la formación de los pares de Cooper en superconductores no convencionales, aunque sigue siendo una incógnita. Las interacciones de tipo magnético son uno de esos candidatos. La estructura electrónica de los cupratos, con su plano de cobre y oxígeno, tal como se ha mencionado anteriormente, sugiere que el antiferromagnetismo y las interacciones de espín desempeñan un papel crucial en la superconductividad [12], como propuso el premio Nobel Philip Anderson. Este tipo de interacciones también podría ser relevante en los superconductores basados en hierro, descubiertos más recientemente [13].

Otra de las opciones, considerada incluso por Bednorz y Müller, se basa en polarones. Un polarón es una cuasipartícula que consiste en un electrón o un hueco acompañado por una distorsión local de la red cristalina. En ciertos óxidos y sulfuros de metales de transición, la interacción entre los electrones y la red cristalina es fuerte, lo que puede llevar a la formación de polarones. Concretamente, experimentos ópticos han demostrado que los portadores de carga en los cupratos en su fase antiferromagnética (AF en la figura 1.3) son precisamente polarones [14], por lo que parece razonable que jueguen un papel relevante en la transición al estado superconductor.

Ciertos modelos incluso plantean que la superconductividad puede deberse a un conjunto de dos polarones emparejados, lo que se denomina bipolarón. El estado bipolarónico puede ser favorable desde el punto de vista energético, lo que puede generar una atracción efectiva entre polarones [15], al igual que ocurre entre los electrones en la teoría BCS. Estos bipolarones pueden formar un condensado de Bose-Einstein bajo ciertas condiciones, lo que ha llevado a sugerirlos como un posible meca-

nismo para la superconductividad no convencional [15]. Es un concepto que sigue siendo explorado actualmente, con publicaciones recientes en revistas de impacto (Por ejemplo, ver la referencia [16]).

En conclusión, los posibles mecanismos de superconductividad de alta temperatura abarcan una gran variedad de interacciones complejas y aún no completamente comprendidas. Las interacciones magnéticas o los polarones representan candidatos clave en este contexto. La coexistencia de antiferromagnetismo y superconductividad en cupratos, así como el rol de las fluctuaciones de espín en los superconductores basados en hierro, resaltan la diversidad de comportamientos que pueden mediar el emparejamiento de los electrones. Aunque se han logrado avances significativos, la búsqueda de una teoría unificada y la comprensión completa del fenómeno de la superconductividad de alta temperatura continúan siendo áreas activas de investigación.

1.4. Objetivos de este estudio

A la vista de todo lo mencionado anteriormente, la motivación de este trabajo emerge de manera natural: estudiar en detalle el comportamiento de la cadena lineal de átomos de hidrógeno, particularmente en estados dopados y en configuración antiferromagnética. Este sistema monodimensional es, en primera aproximación, comparable a las láminas de CuO_2 responsables de la superconductividad de alta temperatura en los cupratos, por lo que entender bien qué le ocurre al variar los diferentes parámetros del sistema (distancia entre átomos, posiciones de los átomos, dopaje de huecos...) es un paso más para comprender la dinámica de los sistemas bidimensionales.

El estudio de esta cadena lineal se realizará desde cálculos de primeros principios. Estos métodos parten de constantes físicas universales y, empleando ciertas aproximaciones, son capaces de determinar una solución computacional de precisión similar a la que podría obtenerse de manera experimental para ciertas magnitudes. Este trabajo nos llevará a comprender cómo funcionan estos métodos computacionales y sus aproximaciones principales. Para soslayar estas limitaciones, se realizarán modelos sencillos y cálculos de dinámica electrónica. Todo ello se explica en detalle en la sección 2. Para conseguir la meta de este estudio, deben alcanzarse también los siguientes objetivos específicos:

- Conocer cuál es la estructura electrónica de la cadena lineal de átomos de hidrógeno, tanto desde el punto de vista de las bandas electrónicas como de su ordenamiento magnético.
- Estudiar cómo afecta el dopaje con huecos a una posible localización de carga formando polarones.
- Estudiar cómo es la dinámica de los electrones en los estados dopados con huecos de la cadena.

Tras alcanzar estos objetivos, estaremos en disposición de dar una visión general del comportamiento de la cadena lineal de átomos de hidrógeno, lo que abre la puerta al estudio de la cadena bidimensional de átomos de hidrógeno, así como de los materiales bidimensionales en general.

1.5. Estructura del trabajo

Este trabajo se divide en cuatro capítulos diferentes. Este primer capítulo ha consistido en presentar de manera breve la motivación de este proyecto, junto a un somero análisis del estado de la técnica en el área de superconductores de alta temperatura. El segundo capítulo, por su parte, está

orientado a explicar en detalle las bases teóricas de los cálculos de primeros principios, así como las aproximaciones y los métodos empleados para la realización de este trabajo. En ese capítulo, se pone de manifiesto de manera más sistemática cuáles son los objetivos de este trabajo, y en qué aspectos se dividen los resultados obtenidos.

Precisamente, son los resultados y su análisis quienes ocupan el tercer capítulo. Los resultados se presentan ordenados en tres ámbitos de estudio: la geometría de la cadena lineal, el estudio de su magnetismo y el estudio de estados dopados. Este es, con diferencia, el capítulo más largo, ya que hay un gran número de resultados interesantes que han de ser discutidos. Por último, una vez presentados y discutidos los resultados, se desarrollan brevemente las conclusiones alcanzadas y la relación con los objetivos iniciales del trabajo. Este cuarto capítulo, si bien es breve, es de vital importancia, ya que resume el conocimiento adquirido a lo largo de la investigación realizada.

Fuera ya del contenido estrictamente relativo a la investigación, se incluye un apéndice con los programas desarrollados durante la realización de este trabajo (Sección 5). Estos programas están destinados a la simulación de la dinámica electrónica de la cadena lineal de átomos de hidrógeno en configuración antiferromagnética, tal y como se explica a lo largo de las siguientes páginas.

2 Métodos computacionales

En este capítulo se van a describir las técnicas computacionales empleadas en este trabajo, así como las bases y aproximaciones que las sustentan. Esta sección se divide, a su vez, en dos partes diferenciadas. La primera de estas partes engloba las secciones 2.1 - 2.2, y se caracteriza por ser una parte esencialmente teórica, por lo que contiene una alta carga bibliográfica. Dicha información se ha obtenido principalmente de las referencias [17] y [18] en lo referente a las bases conceptuales de estos métodos, y de la referencia [19] en lo relativo al funcionamiento del software empleado: CRYSTAL. La segunda parte del capítulo se corresponde con las secciones 2.3 - 2.4, y aunque también tiene un contenido teórico importante, está más aplicada al trabajo realizado expresamente para esta memoria.

2.1. Métodos de primeros principios

Durante las últimas décadas los métodos de primeros principios, o 'ab initio', se han convertido en una pieza clave tanto en la química teórica como en la física, gracias a su excelente capacidad de predicción de estructura y niveles energéticos en átomos, moléculas y sólidos. Estos métodos parten de constantes físicas universales como la constante de Planck o la carga del electrón y, en base a ellas, son capaces de ofrecer una solución computacional de la ecuación de Schrödinger, lo que permite obtener las propiedades intrínsecas del sistema.

La ecuación de Schrödinger aplicada a los electrones y los núcleos es un problema de muchos cuerpos cuya complejidad computacional crece exponencialmente con el número de cuerpos que se consideren. Teniendo en cuenta la dificultad que supone esto, es sorprendente la capacidad que han demostrado estos métodos para proporcionar soluciones precisas con sistemas de centenares de átomos [20]. Por otra parte, se trata de unos métodos tremendamente versátiles, ya que pueden estimar propiedades físicas de compuestos existentes, pero también determinar propiedades de materiales que no se dan en la naturaleza, o bajo condiciones que no pueden lograrse de manera sencilla en los laboratorios. Se trata pues, de una herramienta a medio camino entre la física teórica y la física más experimental.

En los últimos 50 años se han desarrollado dos tipos principales de métodos para abordar el proble-

ma: los métodos basados en la función de onda y los métodos basados en la densidad electrónica. En el primer grupo encontramos el modelo de Hartree-Fock, mientras que en el segundo encontramos la teoría del funcional de la densidad (DFT, por sus siglas en inglés), por la que el científico austríaco Walter Kohn recibió el primio Nobel de química en el año 1998. Ambos modelos serán explicados en detalle a lo largo de las siguientes páginas.

2.1.1. Hamiltoniano

El objetivo de este trabajo es el estudio de ciertas propiedades relativas a un sólido unidimensional. Por tanto, se trata de un sistema formado por electrones y núcleos que interaccionan electrostáticamente. El resto de interacciones fundamentales son despreciables frente a la interacción electromagnética. El conjunto de interacciones del sistema aparece recogido en el hamiltoniano del sistema, que es el punto de partida para todos los métodos computacionales.

El hamiltoniano total del sistema H es una suma de diferentes contribuciones, asociadas tanto a los núcleos como a los electrones. Para distinguir ambos tipos de partícula, hemos de emplear diferentes notaciones. Si en el sistema hay N núcleos y n electrones, la posición de los núcleos se denotará por $\{\vec{R}\} = \{\vec{R_A}, \vec{R_B}, ..., \vec{R_N}\}$ mientras que la de los electrones se denotará como $\{\vec{r}\} = \{\vec{r_a}, \vec{r_b}, ..., \vec{r_n}\}$. En ambos casos, las coordenadas vienen dadas por un vector tridimensional $\vec{r_i} = (r_{ix}, r_{iy}, r_{iz})$. Si asumimos que ni electrones ni núcleos son relativistas (ya que las correcciones relativistas suelen ser pequeñas salvo que se trate con átomos pesados, y los átomos a estudiar en este trabajo son átomos de hidrógeno), la energía cinética de ambos iones vendrá dada por las siguientes expresiones, en las que $\hat{p}$ es el operador momento y $\vec{\nabla}^2$ es el operador laplaciano. Por otra parte, m_e y m_N son las masas de electrones y núcleos, respectivamente.

$$\hat{T}_{e^-} = \sum_n \frac{\hat{p_n}^2}{2m_e} = -\sum_n \frac{\hbar^2}{2m_e} \vec{\nabla}^2_{\vec{r_n}} \tag{2.1}$$

$$\hat{T}_{N^+} = \sum_N \frac{\hat{p_N}^2}{2m_N} = -\sum_N \frac{\hbar^2}{2m_N} \vec{\nabla}^2_{\vec{R_N}} \tag{2.2}$$

La otra contribución al hamiltoniano del sistema es la interacción electrostática. Por una parte, hay una interacción atractiva entre núcleos y electrones (V_{e-N}), mientras que hay dos interacciones repulsivas entre iones de misma carga (V_{e-e} y V_{N-N}). Estas interacciones vienen dadas por las siguientes expresiones:

$$\hat{V}_{e-e} = \frac{1}{2} \sum_{n \neq j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \mid \vec{r}_n - \vec{r}_j \mid} \tag{2.3}$$

$$\hat{V}_{N-N} = \frac{1}{2} \sum_{N \neq J} \frac{Z_N^2 \, e^2}{4\pi\epsilon_0 \mid \vec{R}_N - \vec{R}_J \mid} \tag{2.4}$$

$$\hat{V}_{e-N} = -\frac{1}{2} \sum_{n,N} \frac{Z_N \, e^2}{4\pi\epsilon_0 \mid \vec{R}_N - \vec{r}_n \mid} \tag{2.5}$$

Donde Z_N es el número de protones del núcleo y ϵ_0 es la permitividad eléctrica del vacío. El factor $1/2$ se incluye para evitar un doble conteo. Considerando todas las contribuciones, el hamiltoniano total del sistema se expresa de la siguiente manera [21]:

$$H\left(\{\vec{R}\}, \{\vec{r}\}\right) = \hat{T}_{e^-} + \hat{T}_{N^+} + \hat{V}_{e-e} + \hat{V}_{e-N} + \hat{V}_{N-N} \tag{2.6}$$

Una forma usual de expresar este hamiltoniano consiste en separar la energía cinética de los núcleos del resto de elementos, que se agrupan en un hamiltoniano electrónico $\hat{H}_e(\{\vec{R}\},\{\vec{r}\}) = \hat{T}_{e^-} + \hat{V}_{e-e} + \hat{V}_{e-N} + \hat{V}_{N-N}$.

2.1.2. Aproximación de Born-Oppenheimer

La aproximación de Born-Oppenheimer es ampliamente utilizada en la resolución computacional de moléculas y sólidos gracias a que permite separar las funciones de onda de los electrones y los núcleos. Si definimos la función de onda de los electrones en el estado i como un estado propio del operador hamiltoniano electrónico se obtiene la siguiente ecuación de autovalores [17]:

$$\hat{H}_e\left(\{\vec{R}\},\{\vec{r}\}\right)\psi_e^{(i)}\left(\{\vec{R}\},\{\vec{r}\}\right) = E_i\left(\{\vec{R}\}\right)\psi_e^{(i)}\left(\{\vec{R}\},\{\vec{r}\}\right) \tag{2.7}$$

Que el hamiltoniano electrónico dependa de las posiciones de los núcleos $\{\vec{R}\}$ hace que la energía asociada al estado electrónico (E_i) también dependa paramétricamente de ellas. Algo lógico, ya que en el hamiltoniano electrónico se incluyen varios términos electrostáticos que dependen explícitamente de las posiciones de los núcleos (Ec 2.4 y 2.5). La energía del estado electrónico y su variación con la posición de los núcleos forma la superficie adiabática de energía del estado electrónico i, $E_i(\{\vec{R}\})$. De manera general y exacta, la función de onda total del sistema puede expresarse como una combinación lineal de funciones electrónicas, ponderadas por unos coeficientes que dependen de las coordenadas de los núcleos [17]:

$$\Psi\left(\{\vec{R}\},\{\vec{r}\}\right) = \sum_{i,J}\psi_e^{(i)}\left(\{\vec{R}\},\{\vec{r}\}\right)\cdot\psi_N^{(i,J)}\left(\{\vec{R}\}\right) \tag{2.8}$$

El siguiente paso es lo que verdaderamente se conoce como aproximación de Born-Oppenheimer, que consiste en asumir que, al ser tan diferentes las velocidades de electrones y núcleos, los electrones no se ven afectados por la velocidad de los núcleos. Ya que su velocidad es muy superior, los perciben como si estuvieran en reposo. Desde el punto de vista del hamiltoniano, esto se relaciona con la energía cinética de los núcleos. Empleando el operador energía cinética nuclear (Ec 2.2), puede expresarse de la siguiente manera [17].

$$\hat{T}_N\ \psi_e \approx 0 \tag{2.9}$$

En otras palabras, la energía cinética de los núcleos no afecta a la dinámica de los electrones. Aplicando el hamitoniano total a la ecuación 2.8, la aproximación de la ecuación 2.9 y las propiedades de ortonormalidad de los estados propios del hamiltoniano se deriva la siguiente ecuación de autovalores, cuya demostración puede verse en [17].

$$\left(\hat{T}_N + E_i(\{\vec{R}\})\}\right)\psi_N^{(i,J)}\left(\{\vec{R}\}\right) = E\ \psi_N^{(i,J)}\left(\{\vec{R}\}\right) \tag{2.10}$$

De acuerdo con esta ecuación, los núcleos se mueven en una superficie de potencial de energía (APES, por sus siglas en inglés), regida por el valor de $E_i(\{\vec{R}\})$, que es una solución de la ecuación de Schrödinger aplicada a los electrones. Por lo general, esta aproximación funciona bien, salvo en casos en los que hay soluciones de la ecuación electrónica cuyas energías son muy próximas.

Una vez explicada la formulación y la física detrás de esta aproximación, hemos de detenernos un momento a comprender por qué es tan útil en la resolución computacional de moléculas y sólidos. Imaginemos un sistema formado por N núcleos y n electrones. Resolver la ecuación de Schrödinger supondría resolver una ecuación de $3(N+n)$ variables, sin contar el espín. Sin embargo, empleando esta aproximación, tan solo hay que resolver una ecuación de $3n$ variables, la ecuación

electrónica, y repetir para muchas coordenadas nucleares diferentes. Debido al aumento exponencial de la complejidad del cálculo con el número de cuerpos considerado, resolver el segundo problema es mucho más sencillo que resolver el primero.

2.1.3. Método de Hartree-Fock

El método de Hartree-Fock es un método variacional para aproximar las soluciones de la ecuación de autovalores del hamiltoniano electrónico. La función de onda es, entonces, una solución aproximada, y su energía será siempre mayor o igual a la energía real del estado. De acuerdo con el principio variacional, cuánto menor sea la predicción de la energía, mejor es la aproximación de la función de onda electrónica [21].

La función de onda adecuada para describir completamente un electrón desde el punto de vista de la mecánica cuántica es un orbital de espín, que es el producto tensorial entre una función de onda espacial y una función de espín.

$$\mid \psi(\vec{x},\chi)\rangle = \mid \phi(\vec{x})\rangle \otimes \mid \chi\rangle \tag{2.11}$$

Por simplificar la notación, a partir de este momento emplearemos $\psi(\vec{x})$ para referirnos a los orbitales de espín, aunque no figure explícitamente la variable χ. Para encontrar la función de onda total propuesta por Hartree, podemos imaginar lo siguiente: si se considera un sistema de N electrones no interaccionantes entre sí, el hamiltoniano del sistema puede escribirse como un sumatorio de hamiltonianos a una partícula $h(i)$, que contemplan su energía cinética y su posible energía potencial no derivada de la interacción con los otros electrones.

$$H = \sum_{i=1}^{N} h(i) \tag{2.12}$$

Si denominamos $\psi_i(x_i)$ y ε_i a los autovectores y autovalores de $h(i)$, respectivamente, la función de onda total del sistema viene dada por el producto entre los orbitales a un electrón (Ec 2.13). Esta función se denomina producto de Hartree, y fue su propuesta inicial para este modelo.

$$\Psi(\vec{x}_1,...,\vec{x}_n) = \psi_1(\vec{x}_1)\cdot\psi_2(\vec{x}_2)\ldots\psi_N(\vec{x}_n) \tag{2.13}$$

En cuanto al valor propio del hamiltoniano total H, no es más que la suma de todos los autovalores de cada electrón individual $E = \sum_{i=1}^{N}\varepsilon_i$ [21]. Sin embargo, es fácil demostrar que el producto de Hartree (la función de onda total del sistema) no satisface el principio de antisimetrización que requieren los electrones a causa de su carácter fermiónico. De acuerdo con este principio, la función de onda de un sistema de fermiones debe ser impar con respecto a la permutación de dos de ellos, lo que no se da en la ecuación 2.13.

Para solucionar este problema se introduce el concepto de **determinante de Slater**. Este determinante presenta n electrones ocupando n orbitales de espín, pero sin etiquetar qué electrón está en cada uno de los orbitales. El primer factor de la ecuación 2.14 es un factor de normalización para la función de onda total.

$$\Psi(\vec{x}_1,...,\vec{x}_n) = \frac{1}{\sqrt{n!}}\begin{vmatrix} \psi_1(\vec{x}_1) & \psi_1(\vec{x}_2) & \cdots & \psi_1(\vec{x}_n) \\ \psi_2(\vec{x}_1) & \psi_2(\vec{x}_2) & \cdots & \psi_2(\vec{x}_n) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_n(\vec{x}_1) & \psi_n(\vec{x}_2) & \cdots & \psi_n(\vec{x}_n) \end{vmatrix} \tag{2.14}$$

Es inmediato que intercambiar dos electrones se corresponde con intercambiar dos columnas, lo que cambia el signo del determinante. Por otra parte, si dos electrones están en el mismo estado, dos filas serían iguales y el determinante sería nulo, cumpliendo también con el principio de exclusión de Pauli. Asumiendo que la función de onda total es un único determinante de Slater, podemos evaluar el hamiltoniano electrónico para obtener la energía del sistema.

$$E = \langle \Psi \mid H_e \mid \Psi \rangle = \sum_{i}^{N} \left[t_i + v_{(e-N),i} + \sum_{j>i}^{N} (J_{ij} - K_{ij}) \right] + v_{N-N} \tag{2.15}$$

Donde v_{N-N} es la repulsión entre los núcleos, t_i es el valor esperado de la energía cinética del electrón en el estado i y $v_{(e-N),i}$ es el valor esperado de su atracción con los núcleos. En relación con los términos restantes tenemos lo siguiente:

$$J_{ij} = \int \int \frac{\mid \psi_i(\vec{r}_1) \mid^2 \mid \psi_j(\vec{r}_2) \mid^2}{\mid \vec{r}_1 - \vec{r}_2 \mid} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \tag{2.16}$$

$$K_{ij} = \int \int \frac{\psi_j^*(\vec{r}_1)\psi_i(\vec{r}_1) \cdot \psi_j(\vec{r}_2)\psi_i^*(\vec{r}_2)}{\mid \vec{r}_1 - \vec{r}_2 \mid} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \tag{2.17}$$

El primer término es el **término de Coulomb**, que da cuenta de la repulsión entre las densidades electrónicas i y j. El segundo término se denomina **término de intercambio** y representa una energía puramente cuántica que aparece a causa del postulado de antisimetrización para partículas fermiónicas. Este término favorece que los electrones tengan mismo espín, ya que se anula para espines diferentes como consecuencia de la ortonormalidad de las funciones de espín. Cabe destacar que si $i = j$, el término de intercambio se cancela con el término de Coulomb, por lo que no se está considerando ninguna autointeracción del electrón consigo mismo en la energía total.

Minimizando la energía con respecto a las funciones de onda iniciales en el determinante de Slater, de acuerdo al principio variacional, se obtienen las ecuaciones de Hartree-Fock. Estas ecuaciones acopladas permiten determinar la forma de los orbitales ψ_i.

$$\hat{h}\psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\vec{r}) \tag{2.18}$$

Siendo $\hat{h}$ el hamiltoniano a un electrón, que viene dado por la siguiente expresión.

$$\hat{h} = t_i + v_{(e-N),i} + \sum_{J} (J_{ij} - K_{ij}) \tag{2.19}$$

Toda familia de orbitales de espín que verifiquen la ecuación de autovalores 2.18, se conocen como orbitales de campo autoconsistente. Se denominan autoconsistentes porque, tal y como se ve en la ecuación 2.19, el hamiltoniano depende de los orbitales que se eligen como punto de partida. Optimizando la energía en función de los orbitales de manera iterativa, se termina por obtener un conjunto de orbitales que minimizan la energía, y que se corresponden con la solución aproximada del problema. A menudo se denomina al método de Hartree-Fock como método de campo medio, ya que cada electrón se ve influenciado por un campo promedio generado por el resto de los electrones $(J_{ij} - K_{ij})$.

2.1.4. Teoría del funcional de la densidad

La teoría del funcional de la densidad (**DFT**, por sus siglas en inglés) surge en el año 1964 a partir de un artículo de Hohenberg y Kohn [22], en el que demuestran que existe un funcional universal de

la densidad electrónica, tal que la energía electrónica del estado fundamental está completamente determinada. Esto supone un cambio de paradigma con respecto a los métodos anteriores, basados en la función de onda. Como notación, emplearemos corchetes en lugar de paréntesis para referirnos a funcionales (Por ejemplo, $F[x]$). Para una explicación más en detalle sobre el contenido de esta subsección, puede acudirse a las referencias [17] y [18], de donde se ha extraído la derivación de las ecuaciones clave.

Si la función de onda multielectrónica se construye con un determinante de Slater (Ec 2.14) de k orbitales de espín, cada uno de ellos con una ocupación n_k, tal que $\sum_k n_k = N$, siendo N el número de electrones; la densidad electrónica viene dada por la siguiente expresión.

$$\rho(\vec{x}) = \sum_k n_k \mid \psi(\vec{x})_k \mid^2 \tag{2.20}$$

El primer **teorema de Hohenberg-Kohn** [22] demuestra que no puede haber dos potenciales V, que den lugar a una misma densidad electrónica para el estado fundamental. Ya que la superficie de energía del sistema depende del potencial electrón-núcleo, existe una correspondencia entre la densidad electrónica del sistema, su energía y su geometría. Si la energía total del estado fundamental (E_0) puede expresarse como un funcional de la densidad electrónica del estado fundamental (ρ_0), también sus componentes individuales deben poder ser expresadas de la misma manera [18].

$$E_0[\rho_0] = T[\rho_0] + E_{e-e}[\rho_0] + E_{e-N}[\rho_0] = T[\rho_0] + J[\rho_0] + E_{\mathrm{XC}}[\rho_0] + E_{e-N}[\rho_0] \tag{2.21}$$

Donde T es la energía cinética de los electrones, E_{e-e} es la suma de la repulsión coulombiana clásica ($J[\rho_0]$) con los términos no clásicos de correlación e intercambio ($E_{\mathrm{XC}}[\rho_0]$) y E_{e-N} es la atracción debido al potencial generado por los núcleos. De estas contribuciones, la energía cinética y los términos de repulsión electrónica son universales, en el sentido de que su forma es independiente del número de átomos, la carga o la posición de los núcleos. En cambio, la atracción entre electrones y núcleos sí que es dependiente del potencial del sistema y toma la siguiente forma:

$$E_{e-N}[\rho_0] = \int \rho_0(\vec{r}) V_{e-N}(\vec{r})\ d\vec{r} \tag{2.22}$$

Agrupando las partes independientes del sistema en el **funcional de Hohenberg-Kohn** ($F_{HK}[\rho_0]$), la energía del sistema en el estado fundamental se escribe:

$$E_0[\rho_0] = \int \rho_0(\vec{r}) V_{e-N}\ d\vec{r} + F_{HK}[\rho_0] \tag{2.23}$$

Aunque pueda parecer extraño que la densidad sea la única variable necesaria para describir el estado fundamental, es posible intuir por qué es capaz de definir completamente el estado del sistema. Sin entrar en el formalismo matemático de la demostración, por una parte, la integral de la densidad define el número de electrones, si los orbitales de espín ψ están normalizados a la unidad.

$$\int \rho(\vec{x}) d\vec{x} = \int \sum_k n_k \mid \psi(\vec{x})_k \mid^2 d\vec{x} = \sum_k n_k \int \mid \psi(\vec{x})_k \mid^2 d\vec{x} = \sum_k n_k = N \tag{2.24}$$

Por otra parte, es bastante intuitivo pensar que los máximos de la densidad se corresponden con la posición de los núcleos. A su vez, la altura de dichos máximos se ve modulada por la carga del núcleo [17]. Una de las principales ventajas de esta formulación es que, mientras que la función de onda para N electrones tiene $4N$ coordenadas (3 espaciales y una de espín por cada electrón), la

densidad para cada uno de los espines sólo depende de 3 coordenadas espaciales, independientemente del número de cuerpos que haya en el sistema.

El segundo teorema de Hohenberg-Kohn demuestra que la densidad puede ser obtenida variacionalmente [22]. Expresando la energía como un funcional de una densidad inicial, el mínimo de la energía se alcanzará cuando la densidad obtenida en los pasos anteriores se acerque al valor real de la densidad en el estado fundamental, tal como se hacía en el método de Hartree-Fock con las funciones de onda. Sin embargo, aunque se haya probado que hay una correlación directa entre energía y densidad, la forma concreta de esos funcionales no se conoce. Por ello, la meta de los métodos DFT es diseñar funcionales que sean capaces de reproducir fielmente los valores experimentales. A causa de esto, existen muchos funcionales diferentes, cuya precisión varía ligeramente de unos sistemas a otros [20].

Los primeros modelos basados en la densidad, como los de Thomas [23] y Fermi [24], intentaron expresar todos los componentes de la energía del sistema como un funcional de la densidad electrónica, pero no lograron la precisión esperada y los métodos basados en la función de onda daban mejores resultados. Sin embargo, esto cambió gracias al enfoque de Kohn y Sham, que se detalla a continuación.

Método de Kohn y Sham

La idea principal de Kohn y Sham es introducir un sistema de electrones no interaccionantes como referencia, de tal forma que la mayor parte de la energía cinética pueda calcularse con buena precisión [18]. La parte restante de la energía cinética, así como las contribuciones no clásicas (cuyo funcional también es desconocido) se juntan en un término que se determina de manera aproximada. La ventaja de este planteamiento es que este segundo término suele ser pequeño, por lo que la mayoría de funcionales aproximados funcionan razonablemente bien .

Para entender la idea de Kohn y Sham, debemos volver a repasar ciertos aspectos del método de Hartree-Fock; concretamente, el determinante de Slater (Ec 2.14). En el método de Hartree-Fock se ve como una aproximación a la función de onda multielectrónica; sin embargo, también puede verse como una solución análoga a la ecuación 2.13, pero antisimetrizada. De esta manera, es la **solución exacta** de un sistema de N electrones no interaccionantes bajo el hamiltoniano dado por la expresión 2.12. Suponiendo un sistema de partículas no interaccionantes, el hamiltoniano del sistema puede escribirse en base a un término cinético y un término debido a un potencial efectivo V_S.

$$\hat{H}_S = -\frac{1}{2}\sum_n \nabla_n^2 + \sum_n V_S(\vec{r}_n) \tag{2.25}$$

La solución exacta para este hamiltoniano es un determinante de Slater (Ec 2.14). Los orbitales de espín recogidos en este determinante cumplen ecuaciones de autovalores similares a las de Hartree-Fock (Ec 2.18), pero sustituyendo el operador de Hartree-Fock por el operador de Kohn-Sham, que se define a continuación [18]:

$$\hat{f}^{KS} = -\frac{1}{2}\nabla^2 + V_S(\vec{r}) \tag{2.26}$$

Los orbitales de espín que verifiquen la ecuación de autovalores asociada al operador dado por la expresión 2.26 se denominan **orbitales de Kohn-Sham**. La relación de este sistema ficticio con

el sistema real, en el que sí hay interacción, se establece eligiendo el potencial efectivo V_S de tal forma que las densidades de ambos sistemas sean iguales. Para ello, la suma de los módulos de los orbitales de Kohn-Sham $\{\psi_i\}$ debe cumplir la relación 2.27 [18], donde el sumatorio en s representa la coordenada de espín.

$$\rho_S(\vec{r}) = \sum_i^N \sum_s \mid \psi_i(\vec{r}, s) \mid^2 = \rho_0(\vec{r}) \tag{2.27}$$

Considerando este cambio de sistema, el funcional de Hohenberg-Kohn puede expresarse de la siguiente manera:

$$F[\rho(\vec{r})] = T_S[\rho(\vec{r})] + J[\rho(\vec{r})] + E'_{\mathrm{XC}}[\rho(\vec{r})] \tag{2.28}$$

Donde T_S es la energía cinética del sistema no interaccionante, J es la repulsión coulombiana y E'_{XC} es la energía de intercambio y correlación para este nuevo sistema. Cabe destacar que la energía cinética de los electrones no interaccionantes es distinta de la energía cinética del estado real ($T_S \neq T$). El nuevo término de intercambio incluye la diferencia entre ambas energías cinéticas (T_C), así como todos los términos electrostáticos no clásicos del sistema interaccionante (E_{XC}).

$$E'_{\mathrm{XC}}[\rho(\vec{r})] = T[\rho(\vec{r})] - T_S[\rho(\vec{r})] + E_{e-e}[\rho(\vec{r})] - J[\rho(\vec{r})] = T_C[\rho(\vec{r})] + E_{\mathrm{XC}}[\rho(\vec{r})] \tag{2.29}$$

La energía total del sistema, de manera análoga a la ecuación 2.23, puede escribirse como suma de diferentes funcionales de la densidad.

$$E[\rho(\vec{r})] = T_S[\rho(\vec{r})] + J[\rho(\vec{r})] + E'_{\mathrm{XC}}[\rho(\vec{r})] + E_{\text{e-N}}[\rho(\vec{r})] \tag{2.30}$$

De todos los términos, sólo la energía de intercambio y correlación tiene una forma desconocida, por lo que la mayor parte de la energía puede calcularse de manera exacta. Por el contrario, la contribución de intercambio y correlación debe estudiarse mediante funcionales aproximados. Sin embargo, suele ser mucho menor que los otros términos, lo que hace que este método proporcione buenos resultados. Empleando el principio variacional, se buscan las condiciones que deben verificar los orbitales de Kohn-Sham para minimizar la energía. Con ello, se llega a una ecuación de autovalores para una partícula (Ec 2.31).

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_S(\vec{r}_i)\right)\psi_i = \varepsilon_i \psi_i \tag{2.31}$$

Donde el potencial V_S viene dado por la siguiente expresión (Ec 2.32) [18].

$$V_S(\vec{r}) = V_C + V_{\mathrm{XC}} - V_{e-N} = \int \frac{\rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_2 + \frac{\partial E_{\mathrm{XC}}}{\partial \rho}(\vec{r}_1) - \sum_A \frac{Z_A}{r_{1A}} \tag{2.32}$$

El principio variacional indica que el potencial efectivo debe ser exactamente igual a la suma de la energía potencial debida a los núcleos, la repulsión coulombiana entre electrones y el potencial generado por la energía de intercambio y correlación. Tal como se ve en la anterior ecuación, el potencial V_{XC} se define como la derivada funcional de la energía de intercambio y correlación con respecto a la densidad. Al no haber una forma conocida de dicha energía, tampoco se conoce la forma exacta de este potencial.

Si llegara a conocerse, el método de Kohn-Sham daría como resultado la energía exacta, ya que no se ha introducido ninguna aproximación. En un caso real con el conocimiento actual, la aproximación se hace al decidir la forma concreta de este potencial de intercambio. Por ello, uno de los

principales avances que se pueden hacer en DFT es encontrar mejores y mejores aproximaciones para los funcionales desconocidos.

En resumen, el método de Kohn y Sham consiste en definir un sistema de partículas no interaccionantes en un potencial efectivo V_S, que debe cumplir con la ecuación 2.32 para que la densidad del sistema real coincida con la de este sistema no interaccionante. Este cambio de referencia hace que la mayor parte de la energía del sistema pueda calcularse exactamente. El único término que no se conoce es el término V_{XC}, por lo que es la única aproximación que ha de realizarse. Una vez se conoce el potencial efectivo, se calculan los orbitales de Kohn-Sham en base a la ecuación 2.31. Estos orbitales permiten calcular la densidad empleando la ecuación 2.27. Por último, con la densidad se obtiene la energía del estado fundamental gracias a la ecuación 2.30.

Este enfoque es ampliamente utilizado hoy en día en la realización de cálculos DFT. Su mayor ventaja es la buena calidad de sus predicciones, teniendo en cuenta que es un modelo que requiere un coste computacional mucho menor que otros métodos [17]. La principal desventaja, en cambio, es que, si bien se trata de una teoría exacta, sólo puede aplicarse aproximadamente, debido al desconocimiento del funcional del potencial de intercambio. Por ello, el empleo de unos funcionales u otros puede dar resultados diferentes, lo que claramente es un factor en su contra [20].

2.2. CRYSTAL. Herramienta computacional de cálculo

CRYSTAL es la herramienta empleada en este trabajo para realizar cálculos de primeros principios. Se trata de un software que realiza cálculos de la energía del estado fundamental, la función de onda electrónica y otras muchas propiedades. Todas las especificaciones del software; así como una guía de uso, pueden encontrarse en la referencia [19].

Una de las principales fortalezas de CRYSTAL es su capacidad para modelar sistemas tanto moleculares como cristalinos, lo que lo convierte en una herramienta versátil para una variedad de aplicaciones. Puede calcular propiedades como estructuras electrónicas, energías de enlace, espectros vibracionales y electrónicos, análisis detallados de la distribución de carga electrónica, polarizabilidad, etc. Se trata, pues, de un sistema muy completo que, a pesar de ello, sigue en constante desarrollo para mejorar su eficiencia [25].

De acuerdo con las especificaciones del software; se pueden utilizar hamiltonianos de Hartree-Fock o de Kohn-Sham (con un potencial de intercambio-correlación de DFT), para sistemas de una, dos o tres dimensiones periódicas. La aproximación fundamental que realiza CRYSTAL es la expansión de las funciones de onda de partícula individual como una combinación lineal de funciones de Bloch [19].

Las funciones de Bloch son aquellas que cumplen con el **teorema de Bloch**, y son el producto entre una función con la periodicidad de la red, $u(\vec{r})$ y una onda plana $e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$ donde $\vec{k}$ es el vector de onda y $\vec{r}$ el vector de posición. En CRYSTAL, estas funciones se definen a su vez como combinación de funciones locales: orbitales atómicos [19]. Por último, estos orbitales atómicos son, a su vez, combinaciones de funciones gaussianas. En base a esas combinaciones, pueden generarse orbitales de simetría s, p o g, entre otros.

La página web oficial de CRYSTAL [26] proporciona herramientas muy útiles que facilitan el manejo del software. Una de esas herramientas es un repositorio de conjuntos de funciones gaussianas para

cada elemento de la tabla periódica. Estas funciones se corresponden con la base algebraica usada por el código para resolver las ecuaciones de Hartree-Fock o Kohn-Sham. Las funciones empleadas en este estudio se obtuvieron de este repositorio, y se corresponden con el 'set' **H_pob_TZVP_rev2**. Este conjunto de funciones es el más reciente, del año 2019 [27]. Además, cuenta con la ventaja de que es una versión mejorada de un trabajo previo realizado por los mismos autores en 2013 [28]. En este segundo trabajo, se corrige un error detectado en el conjunto de funciones.

El error es una sobreestimación de la energía de enlace llamada error de superposición del conjunto de bases (lo que en en inglés se denomina BSSE). Es un error puramente matemático debido al uso de conjuntos finitos de funciones de base, y es bastante habitual en este tipo de cálculos. Surge debido a que la optimización de la energía se hace sobre la suma de todo el conjunto de orbitales, y no individualmente [29]. Esto hace que el sistema tenga una mayor libertad y que se reduzca la energía de manera artificial mediante el solapamiento de los orbitales atómicos. Hay varias maneras de corregir este error, entre ellas la consideración de un conjunto de orbitales atómicos infinitos o simplemente una base más completa. La corrección de este error hace que la convergencia de los cálculos sea mucho más rápida, lo que mejora la eficiencia [29].

2.2.1. Geometría y grupo espacial

Los sólidos cristalinos son sistemas que presentan periodicidad espacial y que se clasifican en base a sus **grupos espaciales**. Sin entrar en el formalismo matemático que hay detrás [30], un grupo espacial es un grupo de simetría que repite un patrón en el espacio. Los elementos de ese grupo son sus operaciones de simetría. Para un sólido en tres dimensiones, existen 230 grupos espaciales diferentes, caracterizados por sus operaciones de simetría propias [31].

El sistema a estudiar en este trabajo es una cadena lineal de átomos de hidrógeno. Desde el punto de vista de su estructura cristalina, es posible tratar este sistema como un sistema tetragonal. Como en todo sistema tetragonal, hay dos distancias diferentes entre átomos vecinos: a y b. La figura 2.1 muestra la estructura de una red tetragonal.

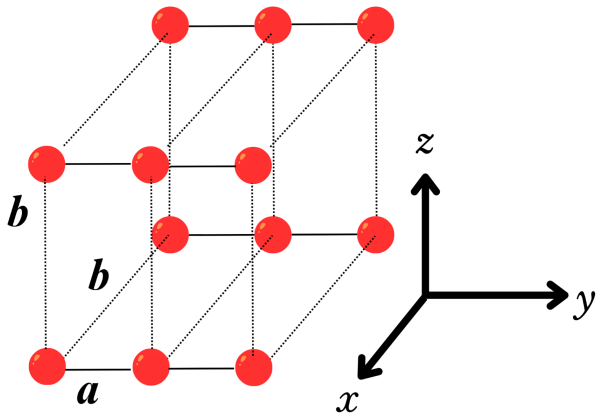


Figura 2.1: Distribución espacial de los átomos de hidrógeno en una red tetragonal con un átomo de motivo.

Para obtener la cadena lineal de átomos basta considerar una diferencia muy grande entre ambas distancias $b \gg a$. El sistema se comportará como una cadena unidimensional, ya que la interacción

con los átomos a distancia b será despreciable, al estar muy alejados. Desde el punto de vista de la teoría de grupos de simetría, esta geometría se corresponde con el grupo 123, que en **notación de Hermann-Maugin** viene dado por el símbolo P4/mmm [31].

2.2.2. Parámetros del cálculo

De acuerdo con la geometría del sistema, es inmediato que dos de los parámetros que hemos de proporcionar al software son el valor inicial de estos parámetros de malla a y b. La posición de los átomos de hidrógeno en la celda es también otro de los parámetros importantes en lo relativo a la geometría.

En cuanto al tipo de cálculo, puede tratarse de una optimización de geometría, en la que se parte de una geometría inicial y se va modificando hasta alcanzar la menor energía, o un cálculo de punto individual (en inglés, SP), en el que la geometría del sistema queda fija a lo largo del cálculo. Si el cálculo considera o no el espín de los electrones, así como el potencial de intercambio y correlación empleado, son también parámetros importantes que deben suministrarse al programa.

En relación con la precisión del cálculo, hay dos parámetros fundamentales que deben ser mencionados [19]. Por una parte, el parámetro *Shrink*, que controla cuál es el mallado del espacio recíproco. En otras palabras, determina en cuántos puntos k se realizan los cálculos. Sin entrar en grandes detalles sobre el funcionamiento interno del programa, este emplea el método de Monkhorst-Pack [32], que consiste en calcular la matriz hamiltoniana en el espacio real, y realizar la transformada de Fourier para cada punto k de una malla homogénea en el espacio recíproco. En esos puntos se calculan los autovalores y autovectores asociados al hamiltoniano en el espacio recíproco. Cuanto mayor sea este mallado, más precisos serán los cálculos, pero más costosos serán computacionalmente hablando. Por ello, debe encontrarse un cierto equilibrio entre precisión y eficiencia. Algo similar ocurre con las tolerancias a la hora de calcular las muchas integrales involucradas en estos cálculos, que vienen dadas por el parámetro $TOLINTEG$. Cuanto mayor sea este valor, más preciso será el cálculo, pero más costoso en tiempo y memoria resultará.

2.3. Modelo de enlace fuerte

Los modelos de enlace fuerte, o 'Tight-Binding', describen las propiedades de sistemas con electrones localizados, como son los materiales aislantes. Los electrones localizados presentan propiedades en cierto punto similares a los del átomo libre, por lo que es razonable considerar una descripción de estos electrones como una combinación lineal de orbitales localizados, que se denominan funciones de Wannier [33]. Estos orbitales decaen de forma exponencial, por lo que las interacciones son limitadas a los átomos cercanos. En el caso práctico que se considera en este trabajo, se consideran interacciones a primeros vecinos.

El modelo de enlace fuerte asume que cerca de cada punto de la red cristalina, el hamiltoniano H es similar al hamiltoniano del átomo libre H_{at}. Para un electrón situado en un átomo en la posición de la red $\vec{r}_n$, la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo viene dada por:

$$H_{at}(\vec{r}-\vec{r}_n)\varphi_\mu(\vec{r}-\vec{r}_n) = E_\mu\varphi_\mu(\vec{r}-\vec{r}_n) \tag{2.33}$$

Donde μ, en principio, recorre todos los orbitales atómicos que se consideren en un átomo ($1s$, $2s$, etc...). Para contemplar la interacción con los demás electrones y núcleos del sólido, el hamiltoniano total del electrón individual se considera como la suma de su energía cinética, el potencial debido a su hamiltoniano atómico y el potencial externo de los demás átomos [34].

$$H = H_{at} + v = -\frac{\hbar^2\vec{\nabla}^2}{2m} + V_A(\vec{r} - \vec{r}_n) + v(\vec{r} - \vec{r}_n) \tag{2.34}$$

De esta manera, la interacción con los átomos vecinos se describe mediante una perturbación $v(\vec{r}-\vec{r}_n)$ al potencial del átomo libre $V_A(\vec{r}-\vec{r}_n)$. Dicha perturbación depende de los potenciales atómicos de los átomos diferentes al que se considera.

$$v(\vec{r} - \vec{r}_n) = \sum_{m \neq n} V_A(\vec{r} - \vec{r}_m) \tag{2.35}$$

A efectos prácticos, al calcular los niveles de energía $E(\vec{k})$ a partir de los niveles de energía de los átomos libres E_μ, se asume que la función de onda del electrón en la red viene dada por una combinación lineal de orbitales atómicos [34] (LCAO, por sus siglas en inglés).

$$\psi_{n\vec{k}}(\vec{r}) \approx \phi_{n\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{\mu} c_{n\mu}(\vec{k})\varphi_{\mu\vec{k}}(\vec{r}) \tag{2.36}$$

De esta manera, el problema pasa a ser la obtención de los coeficientes $c_{n\mu}(\vec{k})$, y las energías correspondientes a las funciones de onda $\psi_{n\vec{k}}$. Dado que la periodicidad de la red impone que debe cumplirse el teorema de Bloch, es razonable que la base de orbitales atómicos $\varphi_{\mu\vec{k}}(\vec{r})$ verifique directamente el teorema. Para ello, la base debe venir dada por la siguiente expresión.

$$\varphi_{\mu\vec{k}}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{T}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{T}} \varphi_\mu(\vec{r} - \vec{T}) \tag{2.37}$$

Se tiene un factor de normalización, N, que es el número de átomos en el sólido, seguido de un sumatorio a todas las traslaciones de la red, $\vec{T}$. Ese vector es, por definición, una combinación entera de los vectores de la base de la red cristalina en el espacio real. Reemplazando la ecuación 2.37 en la ecuación de Schrödinger a una partícula, y multiplicando por un estado ortogonal, se obtiene una ecuación para los coeficientes $c_{n\mu}(\vec{k})$. Esta ecuación recibe el nombre de ecuación secular (Ec 2.38), que es equivalente a la ecuación de Hartree-Fock para una base localizada.

$$\sum_{\mu} [H_{\nu\mu} - E_n(\vec{k}) S_{\nu\mu}(\vec{k})] c_{n\mu}(\vec{k}) = 0 \tag{2.38}$$

Donde $H_{\nu\mu}$ y $S_{\nu\mu}$ son los elementos de matriz de las matrices hamiltoniana y de solape, respectivamente. La matriz hamiltoniana, como es habitual, es un operador relacionado con la energía del sistema. El solape, por su parte, es proporcional a la concentración de dos orbitales de átomos diferentes en la misma región del espacio. Es imprescindible para entender, por ejemplo, el enlace químico y describir cómo los orbitales atómicos interactúan y se combinan [35].

La expresión de estos elementos de matriz, que están definidos en el espacio recíproco, puede determinarse a partir de sumas a las traslaciones en el espacio real.

$$H_{\nu\mu}(\vec{k}) = \langle \varphi_\nu(\vec{k}) | \hat{H} | \varphi_\mu(\vec{k}) \rangle = \sum_{\vec{T}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{T}} H_{\nu\mu}(\vec{T}) \tag{2.39}$$

$$S_{\nu\mu}(\vec{k}) = \langle \varphi_\nu(\vec{k}) | \varphi_\mu(\vec{k}) \rangle = \sum_{\vec{T}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{T}} S_{\nu\mu}(\vec{T}) \tag{2.40}$$

Si bien hay infinitas traslaciones en un sólido ideal, no es necesario considerar sumatorios de infinitos términos, ya que, tal como se ha explicado anteriormente, la base localizada decae exponencialmente.

En consecuencia, ambos elementos de matriz deben anularse para valores grandes del vector de traslación $\vec{T}$. Una vez se hayan obtenido las matrices hamiltoniana y de solape en el espacio recíproco a partir de sus elementos de matriz en el espacio real (Ec 2.39 y 2.40), debe resolverse la ecuación 2.38. Esto es un típico problema de autovalores, en los que habrá N autovalores para cada punto k, que se corresponden con bandas electrónicas del sistema.

2.3.1. Aplicación a un sistema antiferromagnético

Para este trabajo, se ha aplicado el modelo de enlace fuerte a un sistema con orden de espín antiferromagnético y una separación entre átomos de hidrógeno que hemos llamado a (recogido en la sección 2.2.1). Tal como allí se expuso, aunque se trate de un sistema tetragonal, la gran diferencia entre ambas distancias a y b permite obviar la interacción con los átomos situados a distancia b. En base a esa premisa, el sistema a estudiar viene dado por la figura 2.2.

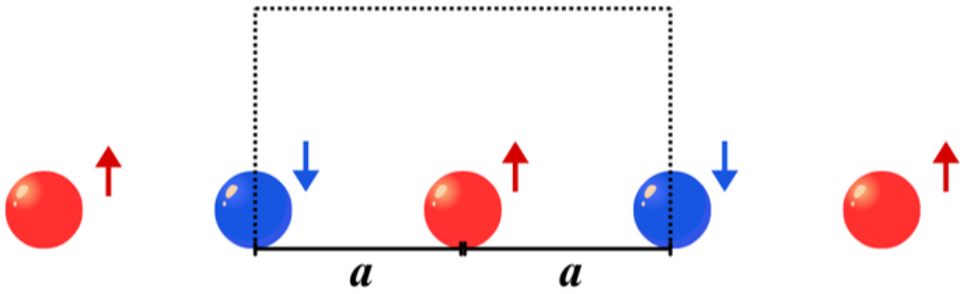


Figura 2.2: Distribución espacial de los átomos de hidrógeno en el sistema antiferromagnético. El color rojo representa los átomos con orientado en la dirección del eje z positivo, mientras que el azul representa el espín orientado hacia el eje z negativo. El área punteada representa la celda unidad del sistema, que como puede observarse, contiene 2 átomos.

A la vista de la figura 2.2, al considerar dos espines diferentes, el tamaño de la celda unidad se duplica, así como el número de átomos. Denominaremos a ambos átomos como n_i con $i = 1, 2$. Para aplicar el modelo de enlace fuerte a este sistema, hemos de conocer la matriz hamiltoniana y la matriz de solape en el espacio real.

En ambos casos, consideraremos interacciones a primeros vecinos, por lo que los términos para $\mid \vec{T} \mid > 2a$ se consideran nulos. Para comenzar, se considera la matriz del solape. Los términos diagonales se corresponden con la autointeracción de los átomos. Es decir, el solape de un átomo consigo mismo dentro de la celda unidad ($\vec{T} = 0$). Ya que el solape de un orbital consigo mismo es su norma, y los orbitales deben están normalizados a la unidad, estos términos diagonales son iguales a 1.

$$S_{n_1 n_1}(\vec{T} = 0) = S_{n_2 n_2}(\vec{T} = 0) = 1 \tag{2.41}$$

En relación con los primeros vecinos, ambos átomos tienen una interacción en la celda unidad ($\vec{T} = 0$), y otra correspondiente a alguna de las celdas adyacentes ($\vec{T} = \pm 2a$). Según la figura 2.2, el átomo de espín orientado hacia el eje z negativo (n_1) interacciona con el átomo a su izquierda, contenido en la celda inmediatamente anterior (siendo ese átomo análogo a n_2, pero añadiéndole una traslación de valor $\vec{T} = -2a$), mientras que el átomo central (n_2) interacciona con el átomo

de su derecha, que pertenece a la celda inmediatamente posterior (análogo a n_1, pero añadiéndole una traslación de valor $\vec{T} = +2a$). Es importante recalcar que todas estas interacciones solo se permiten entre estados de mismo espín, por lo que el orbital de espín de un átomo no interacciona con el orbital de menor energía de sus átomos vecinos, sino que interactúa con el primer nivel permitido por espín. Estas interacciones son, en principio, iguales para los dos posibles estados de espín: denotaremos su valor como β.

$$\text{Solape en la celda unidad } \rightarrow S_{n_1n_2}(\vec{T}=0) = S_{n_2n_1}(\vec{T}=0) = \beta \tag{2.42}$$

$$\text{Solape con las celdas adyacentes } \rightarrow S_{n_2n_1}(\vec{T}=2a) = S_{n_1n_2}(\vec{T}=-2a) = \beta \tag{2.43}$$

Es pertinente destacar que se desprecia el solape a segundos vecinos y superior. Si aplicamos la ecuación 2.40, teniendo en cuenta la interacción a primeros vecinos y los valores del solape en el espacio real recogidos entre las ecuaciones 2.41 y 2.43, la matriz del solape en el espacio recíproco viene dada por la ecuación 2.44.

$$S(\vec{k}) = \begin{bmatrix} 1 & \beta(1+e^{2i\vec{k}\cdot\vec{a}}) \\ \beta(1+e^{-2i\vec{k}\cdot\vec{a}}) & 1 \end{bmatrix} \tag{2.44}$$

Procedemos de la misma manera para el caso de la matriz hamiltoniana. En este caso, los términos diagonales serán diferentes entre sí ya que, en principio, se tratan de estados fundamentales diferentes: con espín orientado hacia valores positivos de z ($\uparrow$), o hacia valores negativos ($\downarrow$).

$$H_{n_1n_1}(\vec{T}=0) = \varepsilon_\downarrow \tag{2.45}$$

$$H_{n_2n_2}(\vec{T}=0) = \varepsilon_\uparrow \tag{2.46}$$

Las interacciones a primeros vecinos, al igual que en el caso anterior, existen dentro de la propia celda y en celdas adyacentes. Al igual que en el caso anterior, estas interacciones solo se dan para orbitales del mismo espín. El parámetro γ da cuenta de esta interacción.

$$\text{En la celda unidad} \rightarrow H_{n_1n_2}(\vec{T}=0) = H_{n_2n_1}(\vec{T}=0) = \gamma \tag{2.47}$$

$$\text{Con las celdas adyacentes } \rightarrow H_{n_2n_1}(\vec{T}=2a) = H_{n_1n_2}(\vec{T}=-2a) = \gamma \tag{2.48}$$

Al igual que en el caso anterior, aplicando la ecuación 2.39, se obtiene la matriz hamiltoniana en el espacio recíproco.

$$H(\vec{k}) = \begin{bmatrix} \varepsilon_\downarrow & \gamma(1+e^{2i\vec{k}\cdot\vec{a}}) \\ \gamma(1+e^{-2i\vec{k}\cdot\vec{a}}) & \varepsilon_\uparrow \end{bmatrix} \tag{2.49}$$

Si ahora se impone el cumplimiento de la ecuación secular (2.38), la ecuación a resolver viene dada por $\mid H(\vec{k}) - E_n(\vec{k})S(\vec{k}) \mid = 0$, tal como se desarrolla a continuación.

$$\begin{vmatrix} \varepsilon_\downarrow - E_n(\vec{k}) & \gamma(1+e^{2i\vec{k}\cdot\vec{a}}) - \beta(1+e^{2i\vec{k}\cdot\vec{a}})E_n(\vec{k}) \\ \gamma(1+e^{-2i\vec{k}\cdot\vec{a}}) - \beta(1+e^{-2i\vec{k}\cdot\vec{a}})E_n(\vec{k}) & \varepsilon_\uparrow - E_n(\vec{k}) \end{vmatrix} = 0 \tag{2.50}$$

Se trata de una ecuación de segundo grado para $E_n(\vec{k})$ en base a los parámetros $\varepsilon_\uparrow, \varepsilon_\downarrow, \beta, \gamma$. Al haber $N = 2$ orbitales atómicos por celda, esta ecuación es de segundo grado y habrá 2 bandas de energía diferentes, que se corresponden con sus soluciones. Desde el punto de vista práctico, en este trabajo realizaremos el trabajo inverso. Con la ayuda de CRYSTAL, se calcularán las bandas electrónicas del sistema en configuración antiferromagnética, y se obtendrán los parámetros de este modelo que mejor se adapten a dichas bandas obtenidas mediante métodos de primeros principios.

2.3.2. Modelo de Hubbard

Otro paso más en la descripción del sistema es la consideración del modelo de Hubbard. Se trata de uno de los modelos más sencillos para describir electrones que interaccionan entre sí en una red, surgido a partir de un artículo de John Hubbard en el año 1963 [36]. Desde entonces, ha sido un modelo ampliamente estudiado y utilizado [37].

El modelo asume que cada electrón se ve sometido a dos fuerzas diferentes, una de ellas representa el movimiento del electrón en la red, descrito mediante un modelo de enlace fuerte, mientras la otra hace que experimente una repulsión cuando dos electrones de espín opuesto se encuentran en el mismo átomo [37]. Por ello, el hamiltoniano de Hubbard presenta dos términos, un término cinético (denominado término de 'hopping', o de enlace fuerte, γ) y una repulsión debida al potencial de los demás electrones del átomo, ponderada por el parámetro U, denominado parámetro de Hubbard.

$$\hat{H}_{\text{Hub}} = \gamma \sum_{i,j} \sum_{s=\uparrow,\downarrow} h_{TB} + U \sum_{i} \hat{n}_{i\uparrow} \hat{n}_{i\downarrow} \tag{2.51}$$

Donde h_{TB} es el hamiltoniano del modelo de enlace fuerte ('Tight-Binding'), $\hat{n}_{is}$ es la densidad de espín s, en el átomo i y U es el anteriormente denominado parámetro de Hubbard, que suele ser positivo en sistemas electrónicos [38]. Tal como se verá posteriormente, es habitual caracterizar diferentes sistemas en base a su cociente U/γ. Cocientes bajos suelen asociarse con comportamientos metálicos, mientras que cocientes altos suelen darse en estados aislantes [38].

En resumen, este modelo se centra en correlaciones electrónicas debidas a interacciones locales, asociadas a la densidad electrónica. De esta manera, no se consideran interacciones de largo alcance o efectos debidos a la estructura de bandas del cristal. Sin embargo, a pesar de estas grandes simplificaciones, este modelo ha mostrado ser muy ilustrativo y capaz de mostrar el origen de múltiples fenómenos de forma sencilla.

A efectos prácticos, una vez se hayan obtenido los parámetros del modelo de enlace fuerte, explicado en detalle en la sección anterior, la diferencia en energía entre ambos estados de espín tratará de ser explicada por medio de este modelo. Para ello, deberemos conocer la población de espín en cada átomo, lo que nos permitirá determinar el parámetro de Hubbard del sistema, U.

2.4. Programa de dinámica electrónica

Para estudiar la dinámica electrónica del sistema, emplearemos la formulación matricial de la mecánica cuántica. Esta formulación, desarrollada por Werner Heisenberg, Max Born y Pascual Jordan en 1925, fue el primer desarrollo matemático completo de la mecánica cuántica [39]. Es equivalente a la formulación ondulatoria planteada por Erwin Schrödinger y es la base de la notación de Dirac.

Sin entrar en grandes formalismos (para un mayor detalle, consultar la referencia [40]). A partir de la densidad electrónica, definida en la ecuación 2.20, y de la aproximación de combinación lineal de orbitales atómicos (LCAO), puede obtenerse la expresión 2.52, donde * representa el complejo conjugado.

$$\rho = \sum_{k} n_k \psi_k \psi_k^* = \sum_{k} n_k \left(\sum_{a} c_a \phi_a \right) \left(\sum_{b} c_b^* \phi_b^* \right) = \sum_{a} \sum_{b} \phi_a \phi_b^* \sum_{k} n_k c_a c_b^* \tag{2.52}$$

Denominando al último sumatorio como el elemento de matriz del operador densidad entre los orbitales a y b (ρ_{ab}), la densidad puede expresarse de acuerdo a este operador de la siguiente manera (Ec 2.53).

$$\rho = \sum_a \sum_b \phi_a \phi_b^* \sum_k n_k c_a c_b^* = \sum_a \sum_b \phi_a \phi_b^* \rho_{ab} \tag{2.53}$$

Estos elementos de matriz nos permiten construir la matriz de densidad del sistema, que es muy útil ya que todo estado puede caracterizarse de manera inequívoca por una matriz de densidad única. Tal como se ve en la ecuación 2.53, para una base de funciones de onda concreta, la matriz densidad es aquella que representa al operador densidad del sistema en dicha base [41]. La referencia [40] contiene una explicación completa de las diversas propiedades de este tipo de matriz, así de cómo son útiles a la hora de determinar las propiedades de un sistema cuántico por medio del cálculo de valores esperados.

En este trabajo nos centraremos en el estudio de la evolución temporal de los coeficientes diagonales de esta matriz de densidad. En el caso en que $a = b$, el elemento diagonal ρ_{aa} nos da información sobre la ocupación del orbital a, lo que emplearemos para estudiar cómo varía la población de los orbitales de espín en la cadena. Los términos no diagonales están relacionados con las correlaciones entre los diferentes estados [42] y pueden ser importantes para describir desde el punto de vista matricial fenómenos como el entrelazamiento [43].

2.4.1. Ecuación de Liouville-von Neumann

Al igual que las ecuaciones de Schrödinger y Ehrenfest describen la evolución temporal de la función de onda de un sistema, hay una expresión análoga para la matriz de densidad anteriormente mencionada. Esta expresión se denomina ecuación de Liouville-von Neumann, e involucra al conmutador del hamiltoniano con la matriz densidad, tal como se muestra a continuación [44].

$$\frac{1}{i\hbar}[H(t), \rho(t)] = \frac{d}{dt}\rho(t) \tag{2.54}$$

Donde i es la unidad imaginaria. De esta manera, no sólo es posible determinar el estado de un sistema cuántico por medio de su matriz de densidad, sino que también es posible calcular su evolución temporal. Resolviendo la ecuación de Schrödinger en un intervalo un intervalo infinitesimal δt, en el que asumimos que la matriz hamiltoniana H es constante, podemos definir el operador propagador (Ec 2.55).

$$\rho(t + \delta t) = e^{\frac{-iH\delta t}{\hbar}} \rho(t) e^{\frac{iH\delta t}{\hbar}} \tag{2.55}$$

Esta ecuación nos permite obtener la matriz densidad en diferentes instantes de tiempo. Estudiando la evolución de dicha matriz, podremos estudiar la dinámica de los electrones en la cadena. Como se puede observar de la ecuación 2.55, los factores que intervienen en la dinámica del sistema son, por una parte, el intervalo de tiempo considerado (δt) y, por otra parte, los valores concretos de las matrices densidad y hamiltoniana.

2.4.2. Matrices ρ y H

Si consideramos una cadena en forma de anillo con N átomos de hidrógeno con espín, las matrices densidad y hamiltoniana serán matrices cuadradas de lado $2N$, ya que hay que considerar las dos componentes del espín. Aplicando el modelo de Hubbard, para los átomos con orientado positivo habrá un término repulsivo proporcional a la ocupación en su mismo átomo por parte de electrones

de espín orientado hacia valores negativos de z, y viceversa. También habrá, lógicamente, interacciones a primeros vecinos, denominadas γ, al igual que hemos venido haciendo en toda esta sección. Cabe recordar que estas interacciones sólo se dan entre electrones en el mismo estado de espín. A causa de esto, para simplificar la notación, vamos a considerar dos matrices diferentes, una con los N estados de espín orientado positivo $H_\uparrow$ y otra con los N estados de espín orientado negativo $H_\downarrow$.

$$H_\uparrow = \begin{bmatrix} \epsilon_0 + Un_{1\downarrow} & \gamma & 0 & 0 & \cdots & \gamma \\ \gamma & \epsilon_0 + Un_{2\downarrow} & \gamma & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & \gamma & \epsilon_0 + Un_{3\downarrow} & \gamma & \cdots & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \cdots & \cdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \gamma \\ \gamma & 0 & \vdots & 0 & \gamma & \epsilon_0 + Un_{N\downarrow} \end{bmatrix} \tag{2.56}$$

$$H_\downarrow = \begin{bmatrix} \epsilon_0 + Un_{1\uparrow} & \gamma & 0 & 0 & \cdots & \gamma \\ \gamma & \epsilon_0 + Un_{2\uparrow} & \gamma & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & \gamma & \epsilon_0 + Un_{3\uparrow} & \gamma & \cdots & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \cdots & \cdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \gamma \\ \gamma & 0 & \vdots & 0 & \gamma & \epsilon_0 + Un_{N\uparrow} \end{bmatrix} \tag{2.57}$$

Dado que no hay términos cruzados en espín en el hamiltoniano, es posible realizar esta separación entre $H_\uparrow$ y $H_\downarrow$. La matriz hamiltoniana total, H, puede expresarse de acuerdo a la ecuación 2.58, donde 0_N es una matriz nula de dimensión $N \cdot N$.

$$H = \begin{bmatrix} H_\uparrow & O_N \\ O_N & H_\downarrow \end{bmatrix} \tag{2.58}$$

La implementación para el estudio de la evolución de la matriz densidad en el tiempo se ha realizado empleando Python. Una explicación más en detalle del programa realizado, así como la documentación pertinente, puede encontrarse en el apéndice 5.2.

A lo largo de esta sección, se ha proporcionado un enfoque integral de las bases teóricas y prácticas necesarias para abordar el estudio realizado. Se han explorado detalladamente las aproximaciones y modelos utilizados, desde sus fundamentos conceptuales hasta su aplicación práctica en el análisis del sistema estudiado, así como las herramientas computacionales clave utilizadas durante la investigación.

Se ha descrito en detalle el sistema en cuestión, identificando sus componentes fundamentales y las interacciones críticas entre ellos. En última instancia, esta sección establece el marco de referencia esencial para la comprensión, el análisis y la interpretación de los resultados que se presentarán a continuación a lo largo del siguiente capítulo.

3 Resultados y análisis

En esta sección, se presentan de manera sistemática y organizada los resultados obtenidos en este trabajo. Estos resultados se basan en la aplicación de los métodos computacionales descritos en la sección anterior, los cuales permitieron explorar y evaluar diversas facetas del sistema bajo estudio.

Se han considerado varios aspectos del sistema estudiado, por lo que esta sección presenta un número considerable de subsecciones. Los resultados pueden agruparse de acuerdo a varias características del sistema: las relacionadas con la geometría de la cadena, las relacionadas con sus propiedades magnéticas y las relacionadas con el efecto del dopaje de huecos. En este último caso, estudiaremos la creación de polarones y la dinámica electrónica.

Para poder estudiar todas estas características de una manera coherente, debemos tener la certeza de que las herramientas computacionales empleadas están ajustadas correctamente para los cálculos a realizar. Este es el punto de partida de esta sección.

3.1. Convergencia y fiabilidad de los resultados

En la sección 2.2.2, se describió de manera resumida qué parámetros del programa CRYSTAL gobiernan la precisión del cálculo. Uno de esos parámetros era el mallado del espacio recíproco, denominado *Shrink*. Para sistemas periódicos, en una, dos, o tres dimensiones, es obligatorio introducir un factor para generar un mallado homogéneo de puntos en el espacio recíproco [19]. Este factor es, de manera general, un conjunto de tres números, que representa la cuadrícula en cada una de las dimensiones del espacio recíproco. Denominamos a esos factores $S_{i=1,2,3}$, los parámetros de *Shrink*.

En cristales tridimensionales, los puntos de muestreo pertenecen a una red de Monkhorst-Pack, que viene dada en función de una subdivisión de la base de vectores del espacio recíproco: $\vec{a^*}$, $\vec{b^*}$ y $\vec{c^*}$. Cuanto más grande sea el valor de los parámetros de *Shrink*, más grande será el número de puntos considerado. Los puntos de esta red de Mockhorst-Pack pueden expresarse en base a la siguiente ecuación (Ec 3.1):

$$\vec{V}_{n_1,n_2,n_3} = \frac{n_1}{S_1}\vec{a^*} + \frac{n_2}{S_2}\vec{b^*} + \frac{n_3}{S_3}\vec{c^*} \qquad \text{Con } n_i \in \mathbb{N} \in [0, S_i - 1] \tag{3.1}$$

Se observa fácilmente que aumentar los valores de S_i aumenta el conjunto de los naturales abarcado por el intervalo recorrido por los coeficientes n_i. Como aclaración, se toma el último entero del intervalo como $S_i - 1$, en vez de S_i, ya que el punto del espacio recíproco asociado al valor $n_i = S_i$ se corresponde con el final de la celda en el espacio recíproco, lo que, por simetría, es equivalente al punto inicial, que ya está recogido al considerar $n_i = 0$.

Particularizando para la geometría del sistema estudiado, hay dos parámetros de red diferentes, a y b. Por simplicidad, y sin pérdida de generalidad, se ha situado el parámetro de red más corto (a) a lo largo del eje z. Al tratarse de un sistema tetragonal, con su eje a lo largo del eje z, los ejes x e y son equivalentes por simetría. Esto hace que la elección más lógica sea situar un mallado idéntico en ambos ejes ($S_1 = S_2$). Por otra parte, la dirección z es la que se va a estudiar en profundidad, ya que es la que contiene la información sobre el comportamiento de la cadena lineal de átomos de hidrógeno. En consecuencia, su mallado debe ser considerablemente mayor que en las otras direcciones ($S_3 \gg S_1, S_2$).

La dimensión más grande de la celda tetragonal (b), se ha tomado con un valor muy grande, constante durante todos los cálculos realizados en este trabajo. Concretamente, se ha tomado $b = 20$Å. A partir de este momento, nos referiremos al parámetro a de la red tetragonal (Ver figura 2.1) como el **parámetro de malla** de la cadena, sin que haya posibles equivocaciones con el parámetro b, que a partir de este momento permanece constante, y no juega un papel importante en los cálculos.

Retomando la determinación del valor de S_3 adecuado, hay que estudiar cómo se comporta la energía de la cadena al modificar este valor de manera gradual. Para ello, se toma una cadena, con un cierto parámetro de malla a, y se calcula cómo varía su energía al variar el mallado del espacio recíproco, empleando cálculos de punto único, a los que denominaremos SP. Los resultados obtenidos de estos cálculos se recogen en la figura 3.1.

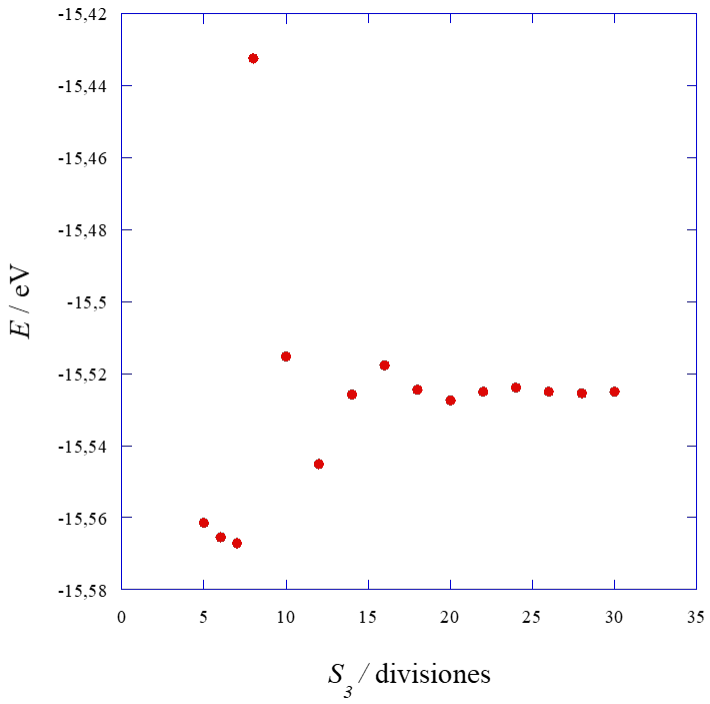


Figura 3.1: Energía de la cadena lineal de hidrógeno, en función del parámetro S_3 del mallado en el espacio recíproco.

A la vista de la figura 3.1, es evidente que hay una dependencia entre el cálculo de la energía y el mallado del espacio recíproco. Si el parámetro S_3 es pequeño (aproximadamente $S_3 < 15$ divisiones), hay oscilaciones del orden de varias centésimas de electronvoltio al variar ligeramente el mallado. Eso no es razonable si se desea que los cálculos sean coherentes, sobre todo en optimizaciones de geometría, en las que la precisión requerida es de ese orden, o incluso inferior. Idealmente, la energía calculada no debe depender del mallado, por lo que hemos de utilizar valores superiores, donde se alcanza una estabilización de la energía. Para $S_3 > 22$, las oscilaciones son del orden de la milésima de electronvoltio, por lo que se puede considerar que el mallado es adecuado.

Parámetros mayores de 30 seguirían oscilando ligeramente, cada vez de manera menos pronunciada, sin embargo, podrían comprometer el coste computacional del cálculo, afectando significativamente a la velocidad del mismo. De acuerdo con garantizar una buena eficiencia de los cálculos, se ha tomado un parámetro ligeramente menor del máximo calculado: $S_3 = 26$ divisiones. En cuanto a las otras dos dimensiones del espacio, se ha considerado una única división.

3.2. Geometría de la cadena lineal de átomos de hidrógeno

Tras establecer el mallado del espacio recíproco, ya es posible comenzar con el estudio de las propiedades de la cadena lineal de átomos de hidrógeno. En esta sección, nos centraremos en qué geometrías son más favorables desde el punto de vista de la energía.

El primer paso en este análisis consiste en calcular la energía del sistema en un cálculo de punto único (SP), en función de la separación entre átomos. Para ello, consideramos cálculos con espín nulo en cada átomo, denominados 'Restricted Hartree-Fock' (RHF), y con espín en cada átomo

individual, pero nulo en el sistema en su conjunto. Este último tipo de cálculo se denomina 'Unrestricted Hartree-Fock' (UHF). El primer tipo de cálculo muestra cómo es la energía del sistema en configuración diamagnética, mientras que el segundo puede aportar información sobre su posible configuración antiferromagnética. Para la realización de los cálculos UHF, fue necesario considerar una supercelda, con dos átomos en su interior, de tal forma que sus espines fueran antiparalelos. Variando el parámetro de malla, a, para estos dos tipos de cálculo, se obtienen las curvas de energía de la figura 3.2.

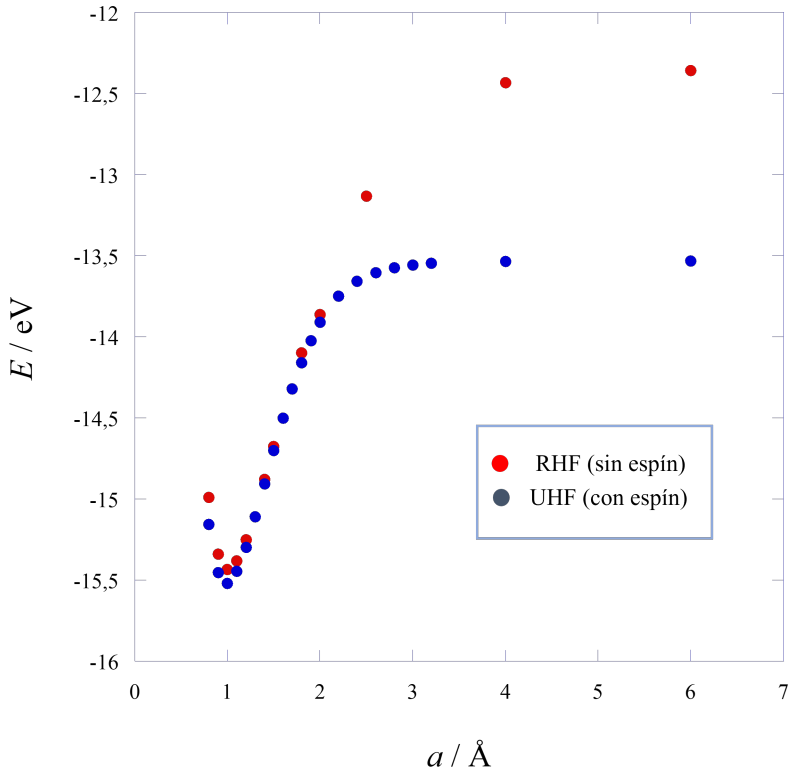


Figura 3.2: Energía de la cadena en función del parámetro de malla, para los cálculos restringidos (RHF) y no restringidos (UHF) respecto al espín.

A la vista de la figura 3.2, se observa cómo la energía del sistema disminuye cuando la distancia entre átomos de hidrógeno se hace menor, hasta llegar a un mínimo en $a = 1$ Å. A partir de ese punto, la repulsión electrostática hace que acercar los átomos sea desfavorable, por lo que la energía vuelve a aumentar. Es interesante observar que la posición del mínimo es la misma para los dos tipos de cálculos, así como su comportamiento para parámetros de malla inferiores a 2 Å. Esto está asociado con que el sistema presenta un carácter diamagnético en ese intervalo, tal como se discutirá en la sección 3.3. Es interesante ver, desde el punto de vista conceptual, que los cálculos restringidos por espín resultan siempre en energías ligeramente mayores, sobre todo para parámetros de malla grandes. Esto ocurre porque el espín es un grado de libertad adicional para el átomo, que ayuda a conseguir reducir la energía de acuerdo al principio variacional.

Las diferencias en energía entre el estado 'libre' (a distancias muy lejanas) y el mínimo de energía son del orden de 2-3 eV. En este régimen sí que se observa una diferencia notable entre ambos tipos de cálculos. Este cambio está asociado con la localización de los electrones en los átomos,

tal como se discutirá más adelante. En otras palabras, para grandes distancias el sistema adopta una configuración antiferromagnética, por lo que la configuración diamagnética analizada por los cálculos restringidos es claramente desfavorable energéticamente, algo que se ve refrendado por los valores obtenidos.

Este cálculo inicial, sin embargo, está restringido a que los átomos no pueden desplazarse de sus posiciones iniciales, es decir, se está cambiando la red, pero no el motivo del sistema. Los cálculos que nos permiten estudiar en profundidad el posible desplazamiento de los átomos de la red se denominan **optimizaciones de geometría**. En ellos, se parte de una geometría inicial y se obtiene la solución que minimiza la energía total, variando las posiciones de los átomos en la red. Para aplicar este concepto, vamos a utilizar una celda con dos átomos en lugar de uno, tal como se ha hecho en el caso de los cálculos no restringidos por espín. Como notación para la posición de los átomos, lo más habitual es emplear coordenadas fraccionarias, que consisten en expresar la posición de un átomo en la red como una fracción de los propios vectores de la red. En este caso, al considerar sólo la dimensión de la cadena, hay un único vector de la celda y una única coordenada fraccionaria, z, que puede ir de cero hasta uno.

Para conseguir dos átomos equiespaciados en la celda, basta situar el átomo en la coordenada fraccionaria $z = 1/4$, ya que al haber un plano de simetría que atraviesa el centro de la celda, otro átomo se sitúa automáticamente en la coordenada $z = 3/4$. Cabe destacar que el parámetro de malla empleado para esta disposición debe ser el doble que el empleado en la disposición anterior, lo que denominamos supercelda. Un esquema de esta disposición puede verse en la figura 3.3.

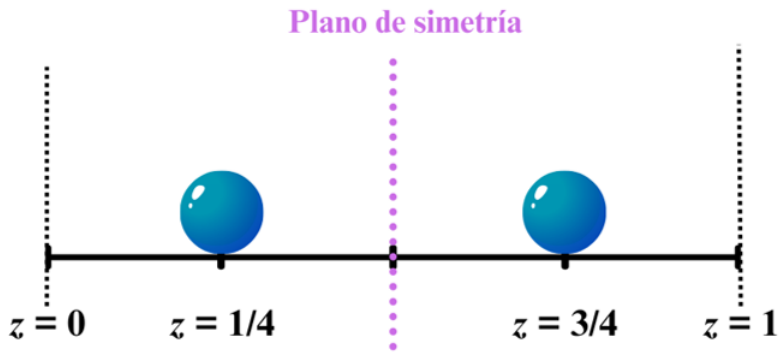


Figura 3.3: Esquema de la distribución de los átomos de hidrógeno en la supercelda. Las líneas punteadas en color negro delimitan la supercelda, mientras que la línea púrpura se corresponde con el eje de simetría del sistema.

En esta distribución, las distancias entre átomos consecutivos son iguales y de valor $d^* = 1/2 \cdot a$, siendo a el parámetro de malla de la supercelda. Sin embargo, esto se debe a que la coordenada fraccionaria $z = 1/4$ es un punto de alta simetría dentro de la celda. Si se tiene una configuración distinta, las distancias entre átomos consecutivos ya no son siempre iguales, tal y como se puede ver en la figura 3.4.

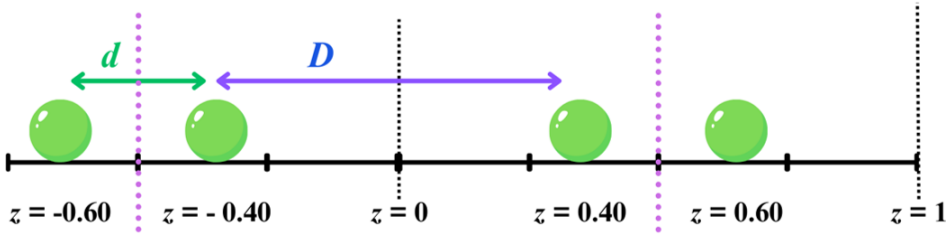


Figura 3.4: Distribución espacial de los átomos de hidrógeno si el átomo de motivo está situado en $z = 0.4$. Se muestra una celda completa, y un fragmento de la celda anterior, cuyas coordenadas siguen referidas al punto $z = 0$. La línea punteada púrpura se corresponde con el eje de simetría de la celda, mientras que la negra se corresponde con su límite inicial y final.

La figura 3.4 ilustra cómo al situar el átomo de motivo en un punto de baja simetría en la celda, se generan dos distancias diferentes entre átomos consecutivos. Si $z = 1/4$, ambas distancias se hacen iguales (Figura 3.3). Si la posición de equilibrio no se corresponde con ese estado de alta simetría, el sistema alcanza un estado **dimerizado**, en el que se han formado agregados semi-moleculares de dos átomos de hidrógeno alejados de los otros grupos una distancia D.

3.2.1. Dimerización en la cadena lineal de átomos de hidrógeno

Optimizando la geometría para varios parámetros de malla, se ha encontrado que la geometría ideal no se corresponde con aquella que presenta mayor simetría, sino que se alcanza un estado dímero. Para observar de manera clara esta dimerización de la cadena, se han representado las distancias corta (d) y larga (D), en función del parámetro de malla para cálculos con y sin espín.

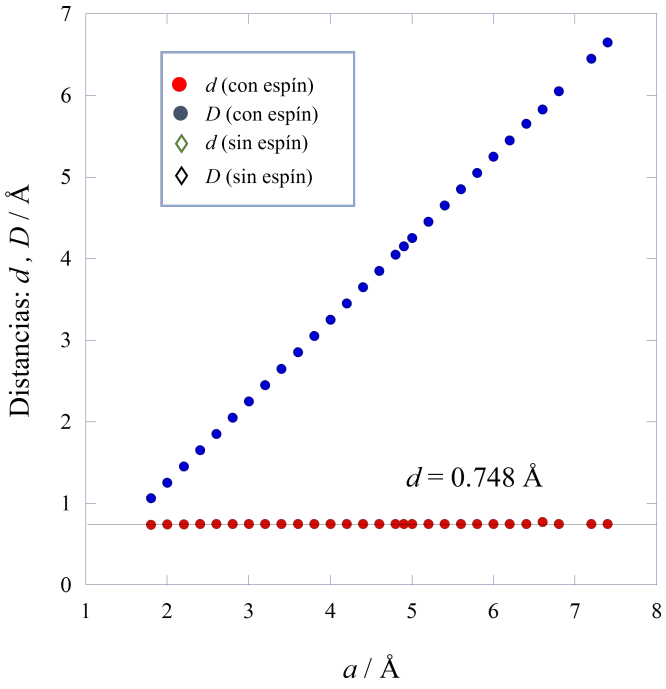
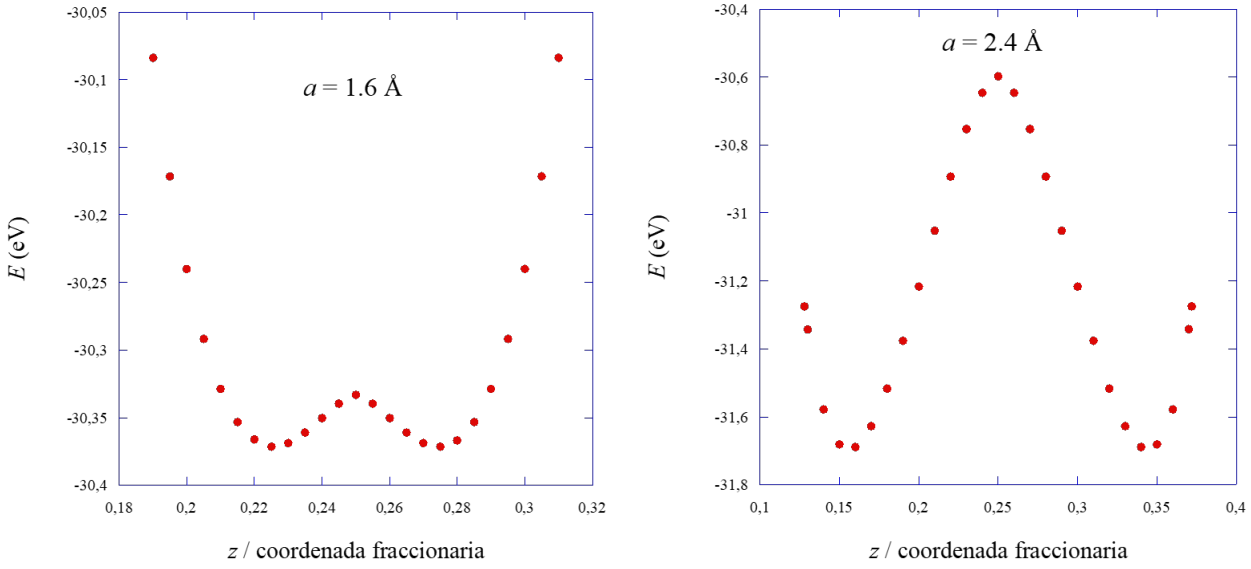


Figura 3.5: Representación de las dos distancias características de la geometría óptima (d y D), frente al parámetro de malla a.

La dimerización del sistema es claramente visible a la vista de la figura 3.5. Lo más llamativo de este resultado es el valor constante de la distancia más corta ($d = 0.748$ Å), independientemente del valor del parámetro de malla y de si los cálculos son con o sin espín (los puntos están superpuestos y no se aprecia diferencia). Esta distancia se corresponde con un valor muy similar a la distancia de enlace de la molécula de H_2 en su estado fundamental (Ver referencias [45] y [46]). De esta manera, parece favorable desde el punto de vista energético la formación de enlaces H-H, independientemente de cuán lejos se encuentren. Como consecuencia natural, la distancia larga (D) aumenta siempre, de manera lineal con el parámetro de malla.

Para ver cómo varía la energía en función de la posición en la celda de los átomos, que está directamente relacionada con las distancias d y D, se han realizado cálculos de punto único (en los que no se modifica la geometría durante el propio cálculo) para varias posiciones iniciales del átomo de motivo, empleando diferentes parámetros de malla. Pese a que estos cálculos se han realizado para un mayor número de parámetros de malla, por simplicidad, en la figura 3.6 sólo se muestran los cálculos realizados para $a = 1.6$ Å y $a = 2.4$ Å.



(a) Superficie de energía para $a = 1.6$ Å

(b) Superficie de energía para $a = 2.4$ Å

Figura 3.6: Energía de la cadena en función de la coordenada fraccionaria del átomo de motivo, para dos parámetros de malla diferentes. La energía es la total en la celda, por lo que incluye dos átomos.

Ambas figuras muestran que el estado no dimerizado ($z = 1/4$) es un máximo local dentro de la superficie de energía del sistema, por lo que no se corresponde con la geometría más estable. La diferencia en energía entre el máximo y el mínimo es más grande para el caso en que el parámetro de malla es mayor, así como también lo es el desplazamiento necesario para alcanzar dicho mínimo. Repitiendo el cálculo para otros parámetros de malla, se llega a conclusiones similares, por lo que resulta conveniente realizar una representación más general.

La distorsión sufrida por la cadena al pasar del sistema equiespaciado al dimerizado, es proporcional al cambio en la coordenada fraccionaria z y al parámetro de malla, a. Concretamente, podemos escribirla como $2a \cdot \mid z - 1/4 \mid$. Representando esta magnitud, que tiene unidades de longitud, en

función de la diferencia en energía entre el estado dímero y el estado inicial, equiespaciado, se obtiene la figura 3.7.

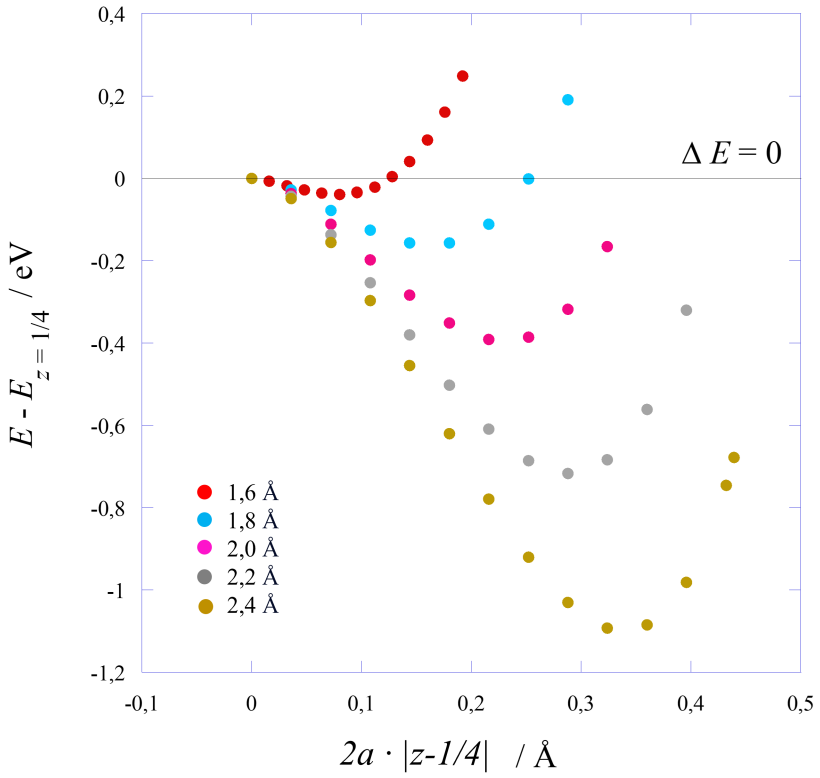


Figura 3.7: Diferencia en energía entre el estado dimerizado y el estado no dimerizado frente a la distorsión sufrida por la cadena.

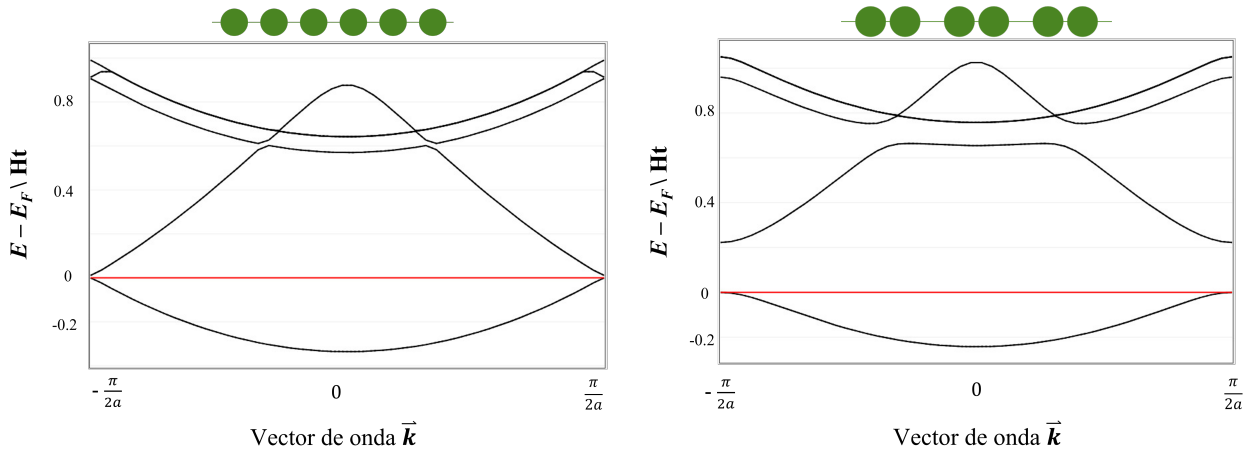
Se observa de manera clara que la ganancia en energía asociada a la dimerización aumenta de manera considerable al aumentar el parámetro de malla de la cadena. De la misma manera, se observa que este mínimo se desplaza hasta valores mayores de la distorsión al aumentar el parámetro de malla. Esto es razonable, ya que si el parámetro de malla es pequeño, los átomos tienen menor libertad para desplazarse, debido a la repulsión eléctrica que propician sus átomos vecinos. En concreto, hay una relación lineal entre la posición de este mínimo y el parámetro de malla, a.

Que el estado no dimerizado sea un estado de alta energía para todos los parámetros de malla considerados en este cálculo va en clara consonancia con los cálculos previamente realizados de optimización de geometría. Recordando el resultado de la figura 3.5, la dimerización siempre se producía (en el rango de parámetros de malla estudiados) y se alcanzaba una distancia entre átomos $d = 0.748$ Å. En ese cálculo anterior, al aumentar el parámetro de malla, a, los átomos parten de una geometría inicial más alejada, por lo que el camino a recorrer por el átomo para alcanzar esta distancia d (y con ello, la geometría de equilibrio) es mayor, lo que se corresponde con una mayor distorsión de la cadena, tal como se ha observado en estos nuevos cálculos de punto único.

3.2.2. Estructura electrónica de la cadena en función de la geometría

Queda claro, a la vista de los resultados anteriores, que la cadena alcanza una geometría de equilibrio por medio de la dimerización. Sin embargo, ¿cuánto afecta este cambio en la geometría de la cadena a la estructura electrónica del sistema? Para responder a esta pregunta, hemos de determinar las bandas electrónicas del sistema, de cuya forma y ocupación dependen las características del sólido. Para este caso, sin pérdida de generalidad, realizaremos los cálculos considerando un parámetro de malla inicial de $a = 1$ Å.

En los diagramas de bandas, es habitual recorrer el espacio recíproco siguiendo las direcciones que unen ciertos puntos clave de la primera zona de Brillouin. Sin embargo, en este caso la red recíproca es lineal, por lo que sólo hay una dirección para el vector de onda $\vec{k}$. Por ello, sólo hay un segmento en los diagramas de bandas, en el que $\vec{k} \in \left[-\frac{\pi}{2a}, \frac{\pi}{2a}\right]$.



(a) Bandas electrónicas en el estado no dimerizado. (b) Bandas electrónicas en el estado dimerizado.

Figura 3.8: Diferencia entre la energía y la energía de Fermi (E_F), en Hartree, en función del vector de onda en el espacio recíproco, $\vec{k}$. La línea roja se corresponde con el valor de la energía de Fermi, es decir, el último estado electrónico ocupado. Para el estado dimerizado, el código sitúa la energía de Fermi en el último nivel de la banda de valencia. Esto ocurre por cómo se calculan las bandas, sin embargo, una representación más habitual se tiene con la energía de Fermi en el medio del *gap*.

A la vista de la figura 3.8, se observa que la dimerización afecta a la estructura de bandas electrónicas. Para el caso (a), se tiene una banda semiocupada, ya que la energía de Fermi divide la banda en dos, por lo que se trata de un **estado metálico** de la cadena lineal de átomos de hidrógeno. Por el contrario, en la figura (b) se observa cómo la energía de Fermi deja la banda completa, habiendo una diferencia en energía entre la banda de valencia (banda inferior) y la primera banda de conducción (banda inmediatamente superior), lo que se corresponde con un **estado aislante**.

Así pues, la dimerización de la cadena provoca una transición metal-aislante en el sistema. Esta transición se denomina **inestabilidad de Peierls**. Se denomina así en honor a Rudolf Peierls, quien en los años 30 demostró que toda cadena de átomos equiespaciados con un electrón por átomo es inestable [47]. Demostró que el aumento del periodo del cristal hace que se genere una banda de energía prohibida, un *gap* de energía en los bordes de la zona de Brillouin, ya que esto baja ligeramente la energía de las bandas ocupadas, lo que estabiliza al sistema y lo hace más favorable, tal y

como hemos podido comprobar en la figura 3.8 (b).

El descubrimiento de Peierls, sin embargo, cobró gran importancia años más tarde. Desde el descubrimiento de la superconductividad en 1911 [1], se ha llevado a cabo una búsqueda incesante de superconductores de alta temperatura crítica (T_C). En 1964, Little teorizó que ciertos polímeros podrían presentar superconductividad a alta temperatura [48], debido a su estructura de cuasicristal monodimensional [49]. Sin embargo, lo que se encontró no fue una transición a un estado superconductor, sino a un estado aislante. A día de hoy, es conocida como la primera validación experimental de la inestabilidad predicha por Peierls más de 30 años atrás.

3.3. Magnetismo en la cadena lineal de átomos de hidrógeno

Otro de los factores importantes en la caracterización del sistema es su magnetismo. El magnetismo está asociado, en última instancia, al alineamiento de los espines atómicos. Es crucial, entonces, conocer cómo cambia el espín atómico al variar el parámetro de malla del sistema. El resultado de este cálculo, realizado para la configuración no dimerizada, se muestra en la figura 3.9.

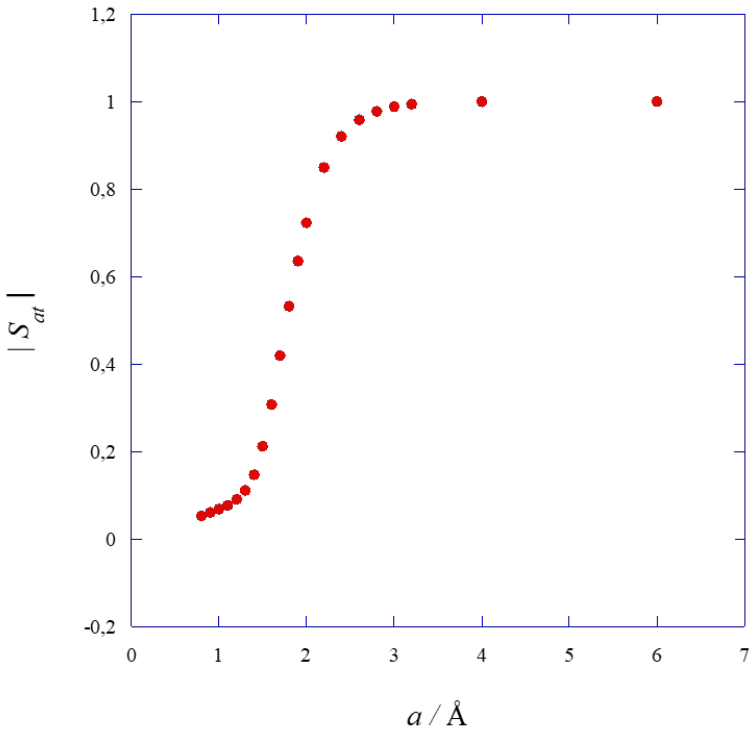


Figura 3.9: Espín localizado en los átomos de la cadena S_{at}, en función del parámetro de malla. El valor de S_{at} está comprendido entre -1 y 1. Al tomar el valor absoluto se reduce al intervalo [0, 1].

Se observa que, para valores bajos del parámetro de malla ($a \leq 1.4$ Å), el espín atómico es próximo a cero. Esto está relacionado con la deslocalización de los electrones de la cadena. Dado que el momento magnético es proporcional al espín, esto implica que se trata de un estado de momento magnético prácticamente nulo en cada átomo. Al aumentar el parámetro de malla, los electrones se van localizando en los átomos, aumentando el espín atómico, hasta alcanzar el valor máximo para

$a \approx 3$ Å, lo que se corresponde con un distancia bastante grande, en el que los átomos están prácticamente aislados. Al aumentar el espín atómico, estos siguen una orientación antiferromagnética, en la que cada átomo tiene el espín orientado en el sentido de z opuesto a sus primeros vecinos.

3.3.1. Estructura electrónica de la cadena en función de la localización del espín

Al igual que hicimos anteriormente al tratar la dimerización, es fundamental determinar cómo afecta este cambio en la localización del espín a las bandas electrónicas del sistema. Dado que en la figura 3.8 se muestra la estructura de bandas con $a = 1$ Å, lo que se corresponde con el estado diamagnético, en esta sección vamos a centrarnos en qué ocurre para parámetros de malla con una cierta localización de espín. Concretamente, la figura 3.10 muestra las bandas electrónicas del estado no dimerizado con $a = 2$ Å.

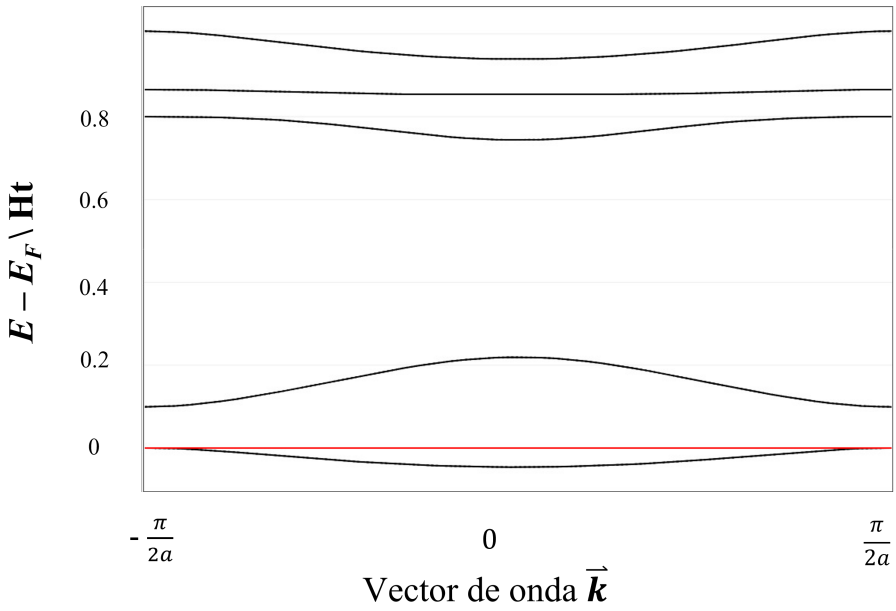


Figura 3.10: Diferencia entre la energía y la energía de Fermi (E_F), en Hartree, en función del vector de onda en el espacio recíproco, $\vec{k}$. La línea roja se corresponde con el valor de la energía de Fermi, es decir, el último estado electrónico ocupado. El código sitúa la energía de Fermi en el último nivel de la banda de valencia. Esto ocurre por cómo se calculan las bandas, sin embargo, una representación más habitual se tiene con la energía de Fermi en el medio del *gap*.

A la vista de la figura 3.10, se observa que la localización del espín, al igual que ocurría anteriormente con la dimerización, induce una transición de metal diamagnético a aislante antiferromagnético. Si el espín está localizado en los átomos en disposición antiferromagnética, átomos consecutivos tienen espines alternos, por lo que sus interacciones pueden verse dificultadas por espín. Además, si la energía depende de la localización del espín, tal como se plantea en el modelo de Hubbard, esto hace que en cada átomo se rompa la degeneración de niveles de energía, ya que no tienen la misma energía con uno u otro espín. En consecuencia, en cada átomo se tiene una diferencia de niveles de energía asociada a la localización del espín.

Al poder darse la interacción electrónica sólo entre estados de mismo espín, el nivel fundamental de un átomo sólo puede interaccionar con los niveles excitados de sus átomos vecinos, ya que son

los que presentan su mismo espín, dada la configuración antiferromagnética. Este comportamiento puede observarse de manera esquemática en la figura 3.11. Esta diferencia en energías entre ambos niveles es uno de los motivos que puede explicar la apertura del *gap* que se observa en la figura 3.10.

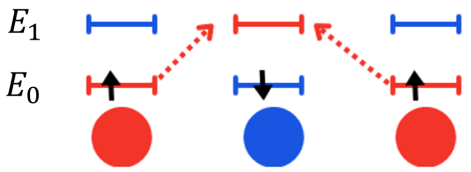


Figura 3.11: Esquema de niveles de energía atómicos en la cadena antiferromagnética. Los diferentes colores hacen referencia a diferentes estados de espín y las flechas punteadas muestran una posible interacción a primeros vecinos. Se muestra con una flecha negra la ocupación del orbital atómico.

3.3.2. Combinación del magnetismo y la dimerización de la cadena

Hemos determinado que la cadena lineal se dimeriza, por lo que hemos de explorar cuál es la configuración magnética en este caso. Si interpretamos la dimerización del sistema como una formación de moléculas de H_2 a lo largo de la cadena, de acuerdo con la teoría de orbitales moleculares, los electrones de los átomos individuales van a compartirse en el orbital molecular enlazante para alcanzar el estado fundamental de la molécula [50], tal y como se observa en la figura 3.12.

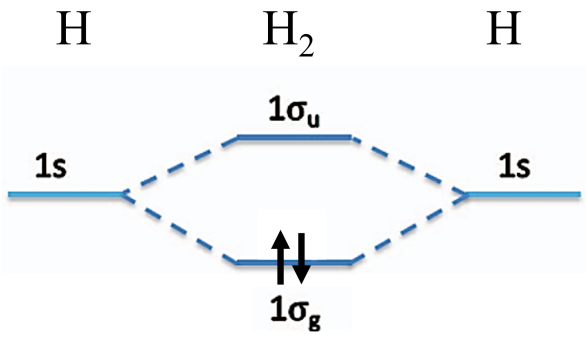


Figura 3.12: Diagrama de orbitales moleculares del hidrógeno [50].

Dado que cada hidrógeno aporta un electrón al enlace, el postulado de antisimetrización de las partículas fermiónicas (análogo y más general que el principio de exclusión de Pauli), hace que deban compartir sus electrones con espines opuestos, para que la función de onda total de la molécula sea antisimétrica. A causa de esto, la polarización de espín en ambos átomos se anula. Dado que la dimerización ocurre para toda la cadena, si el espín atómico es nulo en los agregados moleculares de la cadena, también lo es el momento magnético, por lo que tanto la molécula aislada de H_2, como la cadena en su conjunto, se encuentran en un estado diamagnético.

En concreto, la cadena de átomos de hidrógeno dimerizada puede interpretarse como un sólido molecular, en el que la interacción entre las moléculas de H_2 es mucho menor que la interacción que sufren con el átomo de hidrógeno más próximo.

3.4. Estados dopados de la cadena lineal de átomos de hidrógeno

Se denomina dopaje de un material a la introducción voluntaria de impurezas, a fin de cambiar sus propiedades (generalmente eléctricas u ópticas). La sustitución de un átomo de la red por una impureza hace que cambie el número de electrones y, con ello, el estado fundamental del sistema. En este caso, no se va a sustituir ningún hidrógeno por átomos más pesados, sino que se va a considerar un número de electrones por átomo diferente, lo que resulta en un efecto similar.

Entre los objetivos de este trabajo se encuentra determinar cómo afecta la introducción de huecos a la dimerización vista previamente en este capítulo. También se ha determinado si el hueco se deslocaliza a lo largo de la cadena, o se localiza formando un polarón. Por último, se ha analizado la dinámica electrónica en estos estados dopados, que consideramos como primera aproximación a las láminas de óxido de cobre características de los cupratos. Estas cuestiones, entre otras, se desglosan a lo largo de esta sección.

3.4.1. Formación de polarones

Un polarón es un electrón o un hueco dopado en el sistema, generando un desplazamiento en los átomos vecinos, lo que le permite localizarse. Eso causa una polarización local, que puede ser transitoria o estacionaria, en función del carácter del propio polarón. Este concepto fue propuesto por vez primera en el año 1933, por el físico teórico soviético Lev Landau [51], en un intento de describir el movimiento de un electrón en un cristal dieléctrico.

El concepto inicial de Landau se ha extendido a otro tipo de interacciones atractivas entre electrones e iones en metales, sobre todo gracias a los trabajos de Fröhlich [52] y Holstein [53], que desarrollaron dos de las teorías más empleadas en este campo. Sin embargo, pese a que estas teorías fueron desarrolladas a mediados del siglo XX, el estudio de los polarones sigue siendo hoy en día un campo de investigación activo como, por ejemplo, se puede ver en las referencias [54] y [55]. En lo relativo a este estudio, para determinar si se da la formación de polarones en el sistema, hemos de ver cómo es la geometría óptima del sistema, así como la distribución de carga, al añadir uno o varios huecos.

Se va a considerar un conjunto de $N = 20$ átomos, con uno o dos huecos. Para ello, se introduce como parámetro el número de electrones por átomo, $< n_{e^-} >$, que es el responsable del número de huecos que se consideran. Si este parámetro es igual a 0.95, entre los 20 átomos se tienen 19 electrones en lugar de 20, por lo que se ha formado un hueco. De igual manera, si este parámetro es igual a 0.90, se generan dos huecos. Los siguientes cálculos se han realizado para varios parámetros de malla, obteniéndose conclusiones similares. Por brevedad, se va a discutir particularizando para el parámetro de malla $a = 1.6$ Å.

Si se optimiza la geometría del sistema, los huecos tienden a deslocalizarse entre todos los átomos, y se tiene una distribución de carga atómica uniforme a lo largo de la cadena. En ese caso, las distancias cortas de la dimerización (d) son superiores a las vistas en el caso no dopado, ya que los orbitales enlazantes están menos ocupados. En base a esto, someter a dos de los átomos de la cadena a una ligera distorsión, Q, hace que sus distancias sean mayores o menores que las del resto de átomos de la red, por lo que pueden albergar una carga diferente en sus orbitales moleculares. Así pues, a la hora de iniciar la optimización de geometría, se aplica esta distorsión para favorecer una cierta localización del hueco.

Los resultados obtenidos de la optimización de geometría incluyendo esa pequeña distorsión inicial se recogen en la figura 3.13. En ella puede encontrarse tanto la distancia corta d, como la distancia entre átomos consecutivos $a(z_{N+1} - z_N)$, en función del átomo N. Se incluye la distancia corta ya que es difícil apreciar el cambio que se produce al considerar dos huecos en lugar de uno, debido a que el cambio es pequeño en relación con el parámetro de malla.

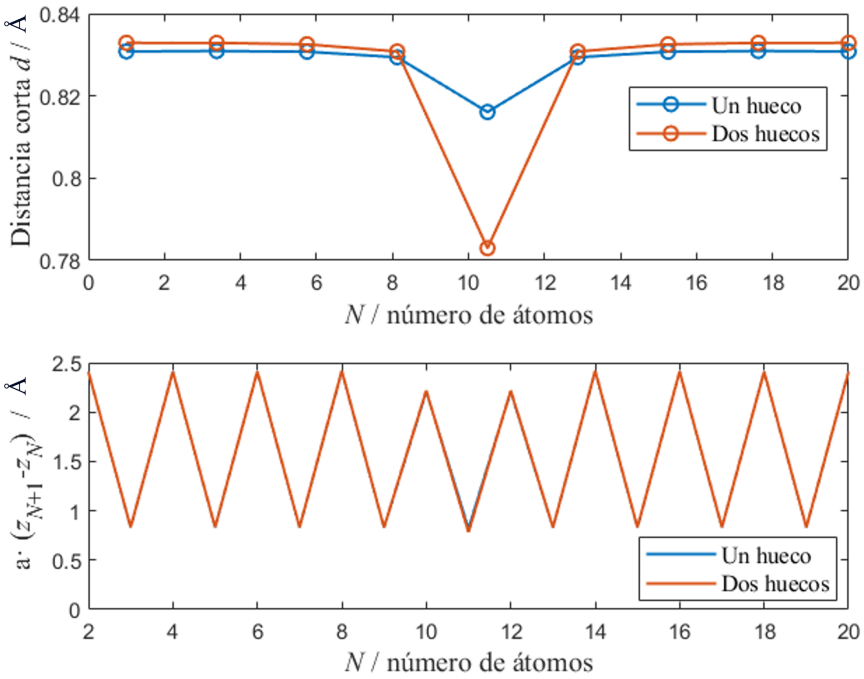


Figura 3.13: Distancia entre átomos consecutivos y distancia corta de la dimerización, d, como función del átomo de la red. Se incluyen los cálculos para un dopaje con uno y con dos huecos.

Lo primero que hay que destacar de la figura 3.13 es que la dimerización de la cadena se mantiene como la geometría de mínima energía. Sin embargo, en los átomos centrales (en los que se incluyó esa pequeña distorsión), la distancia corta d se hace menor que en el resto de la cadena. Esa desviación es del orden de 0.01 Å para el caso de un solo hueco y considerablemente mayor para el caso de dos huecos, unas cuatro veces más grande.

En ambos casos se observa que los átomos alejados del centro de la cadena tienen comportamientos similares. Sin embargo, de manera sistemática, el cálculo con dos huecos da distancias cortas d más grandes para los átomos alejados de la distorsión. En general, las distancias cortas en ambos casos son notablemente mayores que las calculadas en el caso sin dopaje (aproximadamente un 11 % mayores que las recogidas en la figura 3.5). Para responder a esta cuestión, hemos de analizar la distribución de carga del sistema en ambos casos, tal como muestra la figura 3.14.

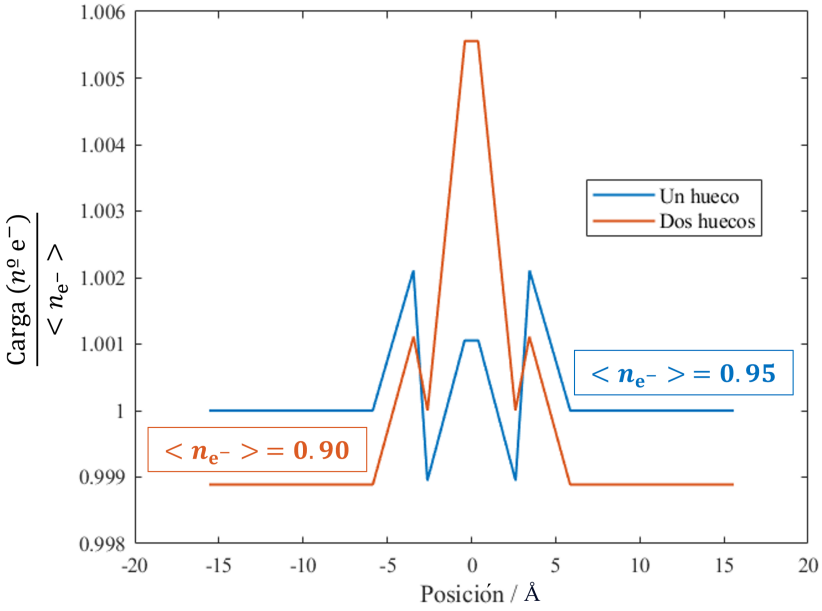


Figura 3.14: Carga medida en número de electrones dividida entre el número de electrones por átomo introducido en el cálculo ($< n_{e^-} >$), en función del átomo N. Se incluyen los cálculos para uno y dos huecos, así como el valor de $< n_{e^-} >$ para los dos casos.

La figura 3.14 muestra que la pequeña distorsión genera que haya una mayor concentración de carga en el centro de la cadena que en las zonas más alejadas. Este cambio en la concentración de carga, sin embargo, es muy pequeña en ambos casos. Convirtiendo los datos de la figura 3.14 a unidades de número de electrones, respecto de la configuración inicial (con el hueco deslocalizado), unos 0.002 electrones se trasladan al centro si hay un único hueco, y unos 0.005 electrones lo hacen si hay dos huecos. En ambos casos, en las regiones alejadas del centro de la cadena la distribución de carga es aproximadamente igual a la unidad, por lo que la carga en los extremos es igual a la carga inicial del cálculo, que se corresponde con un hueco deslocalizado. Este análisis de la distribución de carga nos permite tratar de entender qué ocurre con las distancias cortas de la figura 3.13. Podemos distinguir dos regímenes bastante claros, el régimen periférico (alejado del punto de distorsión), y el régimen central de la cadena, en el entorno donde se produce esa distorsión, Q.

Desde el punto de vista de la distribución de carga, el régimen periférico se comporta como si el hueco estuviera deslocalizado, por lo que la carga efectiva de cada átomo es menor que en el estado neutro. En consecuencia, a la hora de dimerizarse formando moléculas de H_2, deben llenar el diagrama de orbitales moleculares de la figura 3.12 con menos de dos electrones, por lo que el enlace se debilita, lo que aumenta la distancia de enlace (d). La distinción entre uno y dos huecos es evidente, ya que el segundo sistema presenta una menor carga efectiva en este régimen, debido a que la carga efectiva en sus átomos es de $n_{e^-} = 0.90$ electrones, en lugar de los 0.95 del cálculo con un solo hueco. Esto se ve reflejado en el comportamiento de la figura 3.13. Por una parte, ambos cálculos resultan en distancias de enlace H-H más largas que el caso sin dopaje. Por otra parte, las distancias en el caso de dos huecos son mayores que con sólo uno, lo que viene dado por su menor carga efectiva. Sin embargo, las diferencias son casi tan pequeñas como permite la precisión de los cálculos.

El régimen central de la cadena es diferente. Si bien hay un mayor desplazamiento de carga desde los extremos hasta el centro en el caso de dos huecos, la carga total sigue siendo inferior a la que hay en el estado con un solo hueco. Pese a ello, la distancia medida en el estado con dos huecos es inferior en el centro, lo que es un efecto no esperado desde el punto de vista de la teoría de orbitales moleculares. Se trata de un efecto no trivial al que no hemos logrado encontrar explicación. La gran dificultad asociada a ello se debe a que la localización de carga es muy pequeña, así como las diferencias entre las geometrías de los dos cálculos. Las diferencias son magnitudes no mucho mayores que el valor mínimo detectable por el programa, lo que hace que estos cálculos sean ciertamente comprometidos desde el punto de vista de la convergencia computacional.

En conclusión, se ha determinado que, por medio de una pequeña distorsión en la cadena, puede generarse una ligera diferencia de concentración de carga en sistemas dopados con huecos. Se ha observado que esta localización de carga se hace mayor cuanto mayor se hace el número de huecos. Sin embargo, la localización de carga es muy pequeña para que podamos considerar que es suficiente para la formación de un polarón localizado, por lo que el resultado se asemeja más a un polarón de Fröhlich [52]. Este tipo de polarón destaca porque su extensión espacial es grande comparada con el parámetro de malla del sólido. Dado que la localización de carga afecta a varias celdas unidad, este parece ser el comportamiento que se observa en el sistema.

3.4.2. Dinámica de electrones en un sistema antiferromagnético dopado con huecos

Comprender y estudiar la dinámica de los electrones es fundamental por diferentes motivos. La manera en que los electrones se mueven en un material determina su capacidad para conducir electricidad. Esto es vital para el diseño de dispositivos electrónicos y para la búsqueda de materiales superconductores. La dinámica de los electrones está guiada por las interacciones fundamentales en la materia, por lo que conocer cómo evolucionan en un sistema permite entender mejor las propiedades básicas de los propios electrones, regidos por la mecánica cuántica.

En este caso, uno de los objetivos clave de este trabajo ha sido el estudio de la dinámica electrónica de la cadena en sistemas dopados. Para ello, tal y como se explicó anteriormente en la sección 2.4, se va a emplear un modelo de Hubbard, que contiene un término de enlace fuerte, y un término de interacción electrón-electrón, tal como aparece en la sección 2.3. Este modelo contiene una serie de parámetros, que vamos a determinar a partir de cálculos de primeros principios. Una vez se hayan obtenido estos parámetros, se utilizarán para simular la dinámica electrónica por medio de un programa elaborado expresamente para ello, que figura en el apéndice 5.2.

Para esta sección, vamos a considerar un sistema no dimerizado, en configuración antiferromagnética. Este estudio se ha realizado para tres parámetros de malla diferentes: $a = 1.6, 2.2$ y 2.5 Å. La intención de esta elección es contar con diferentes grados de localización de espín en el sistema (tal como se ve en la figura 3.9), lo que tendrá relevancia a la hora de obtener el parámetro de Hubbard. Dado que la geometría se ha considerado fija para esta sección, se han realizado cálculos de punto único (que hemos estado denominando SP).

Ajuste de las bandas del estado no dopado mediante modelo de enlace fuerte

El modelo de enlace fuerte, descrito en la sección 2.3, tiene 4 parámetros diferentes que hemos de obtener de los cálculos de primeros principios. Por una parte, están las dos energías asociadas a las

diferentes orientaciones de espín ($\varepsilon_\uparrow$ y $\varepsilon_\downarrow$). Por el otro, tenemos el término de interacción a primeros vecinos, γ y el de solape a primeros vecinos, β.

En el modelo, la resolución de la ecuación 2.50 con respecto a la energía permite obtener las bandas ($E_n(\vec{k})$) a partir de los parámetros. En esta sección, recorreremos el camino inverso; calcularemos las bandas para la configuración dada del sistema, en base a cálculos de primeros principios, y encontraremos el conjunto de parámetros del modelo que mejor aproxime la ecuación 2.50 a esos datos. Para ello se ha desarrollado un programa de Python. El programa en concreto, así como una breve explicación, puede encontrarse en el primero de los apéndices, que se corresponde con la sección 5.1 de este documento. Sin embargo, por completitud, hemos de indicar brevemente cuál es la función del código y qué pasos sigue para la resolución de este problema.

CRYSTAL nos ha permitido obtener las bandas del sistema, es decír, valores de la energía E_n en ciertos puntos k del espacio recíproco. El código elaborado, calcula los valores de la energía en esos precisos puntos del espacio recíproco utilizando la ecuación 2.50. Esa energía, en un principio, depende de los parámetros del modelo de enlace fuerte. Sin embargo, calculando y minimizando el error con respecto a las bandas obtenidas con CRYSTAL, podemos estimar el valor ideal de dichos coeficientes.

La figura 3.15 muestra el ajuste obtenido para las dos bandas electrónicas de menor energía para un sistema con un parámetro de malla $a = 1.6$ Å. Las figuras 3.16 y 3.17 muestran lo propio, pero con parámetros de malla $a = 2.2$ Å y $a = 2.5$ Å. Por evitar repeticiones innecesarias, el análisis y la discusión de los resultados se realiza conjuntamente de las tres figuras a la vez.

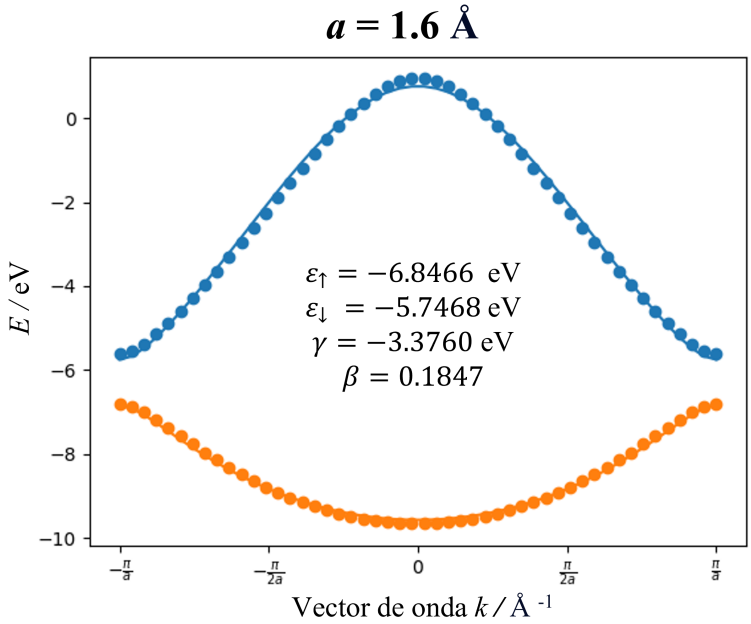


Figura 3.15: Bandas del sistema en disposición antiferromagnética, con parámetro de malla $a = 1.6$ Å. Los puntos se corresponden con los valores experimentales de la banda, mientras que las líneas se corresponden con el ajuste, dado por los parámetros que aparecen inscritos en la figura.

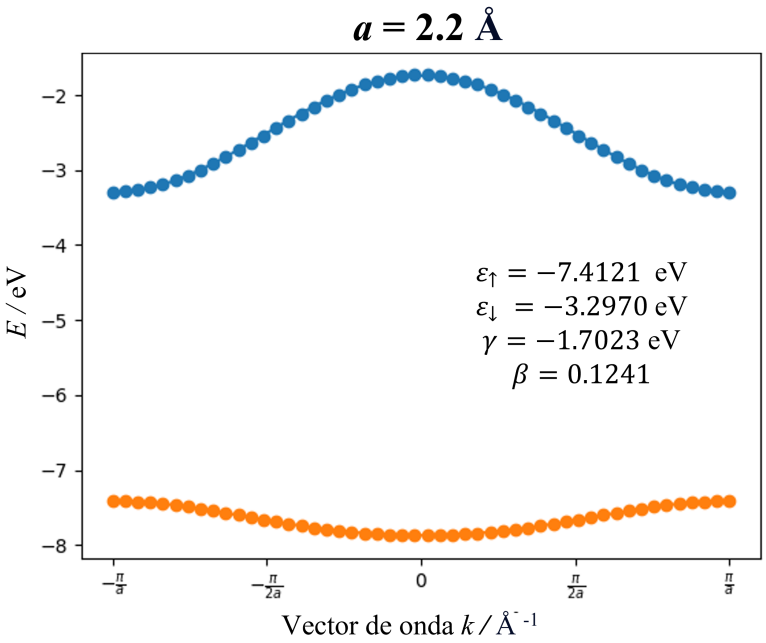


Figura 3.16: Bandas del sistema en disposición antiferromagnética, con parámetro de malla $a = 2.2$ Å. Los puntos se corresponden con los valores experimentales de la banda, mientras que las líneas se corresponden con el ajuste, dado por los parámetros que aparecen inscritos en la figura.

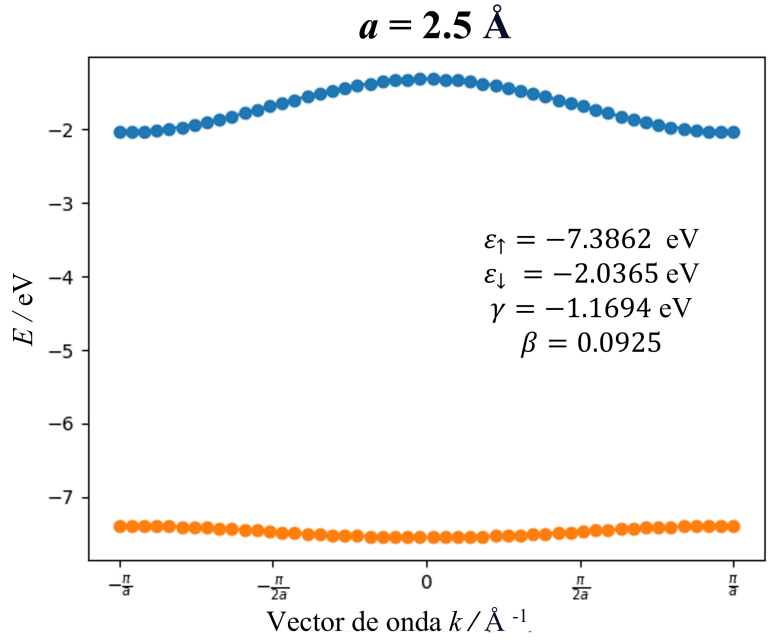


Figura 3.17: Bandas del sistema en disposición antiferromagnética, con parámetro de malla $a = 2.5$ Å. Los puntos se corresponden con los valores experimentales de la banda, mientras que las líneas se corresponden con el ajuste, dado por los parámetros que aparecen inscritos en la figura.

Se observa que los ajustes a las bandas son muy buenos en todos los casos, lo que quiere decir que la aproximación de primeros vecinos es razonable. Curiosamente, el ajuste que más discrepancia presenta entre los valores del modelo y los calculados mediante primeros principios es el de la figura 3.15, lo que puede significar que a distancias más cortas, las interacciones a segundos vecinos (que no están siendo contempladas en el modelo), no son despreciables. En cuanto a las propias bandas, se observa cómo la separación entre ellas va aumentando conforme lo hace el parámetro de malla. También se vuelven mucho más planas. Ambas cosas están causadas por la disminución de las interacciones de los átomos con la red cristalina. En consecuencia, al aumentar mucho el parámetro de malla, las bandas comienzan a asemejarse a los niveles atómicos.

En cuanto a los parámetros del ajuste, se observan varios comportamientos interesantes. Por una parte, la diferencia entre $\varepsilon_\uparrow$ y $\varepsilon_\downarrow$ comienza siendo del orden de 1.1 eV y al aumentar el parámetro de malla alcanza los 5 eV. Esto se debe a que la localización de los electrones en los átomos es mucho mayor, por lo que se rompe la degeneración de los niveles de energía, en un razonamiento análogo al que se realizó anteriormente a la hora de argumentar sobre la apertura del *gap* en las bandas magnéticas (sección 3.3).

Otro comportamiento interesante es el de la constante γ, que es la responsable de las interacciones con los primeros vecinos. Parece razonable entonces, visto su significado físico, que su valor decrezca al aumentar el parámetro de malla, tal como se ve progresivamente en las figuras 3.15, 3.16 y 3.17. Este decrecimiento se debe a que al aumentar el parámetro de malla, los primeros vecinos están más alejados, por lo que interaccionan más débilmente. Algo similar ocurre con el factor de solape, β, que también disminuye notablemente al aumentar el parámetro de malla. Como consecuencia, en el límite en el que a tiende a infinito, tanto β como γ tenderán a cero. Si en la ecuación 2.50 se impone $\beta = \gamma = 0$, el determinante es diagonal, y se pierde todo tipo de dependencia con $\vec{k}$. Las soluciones pasan a ser dos niveles atómicos; ya no se tiene un sólido cristalino.

Obtención del parámetro de Hubbard

Tras haber obtenido los parámetros asociados al modelo de enlace fuerte considerado, el siguiente paso es determinar el parámetro de Hubbard (U). Tal como se mostró anteriormente, este término representa cómo de fuerte es la repulsión en un átomo con una cierta población de espín, para un electrón con espín opuesto.

Para obtener este parámetro, debemos fijarnos en las energías para las diferentes polarizaciones del espín ($\varepsilon_\uparrow$ y $\varepsilon_\downarrow$), así como de la localización del espín atómico $\mid S_{at} \mid$ en las figuras 3.15, 3.16 y 3.17. De acuerdo al modelo de Hubbard, podemos expresar las energías para las componentes del espín de la siguiente manera:

$$\varepsilon_\uparrow = \varepsilon_0 - U \cdot \mid S_{at} \mid \tag{3.2}$$

$$\varepsilon_\downarrow = \varepsilon_0 + U \cdot \mid S_{at} \mid \tag{3.3}$$

La tabla 3.1 muestra los parámetros de Hubbard obtenidos, en función del parámetro de malla y el espín localizado. También se muestra el ratio entre el parámetro de Hubbard y el de 'hopping', γ. Este cociente es ampliamente empleado para la caracterización de sistemas al aplicar este modelo de Hubbard. Por ejemplo, es conocido que los momentos magnéticos aparecen en materiales que presentan un cociente U/γ grande [38].

a / Å	$\mid S_{at} \mid$	ε_0 / eV	U / eV	U/γ
1.6	0.307	-6.297	1.791	0.531
2.2	0.849	-5.354	2.424	1.424
2.5	0.942	-4.711	2.840	2.429

Tabla 3.1: Espín localizado, energía ε_0, parámetro de Hubbard U y cociente U/γ para los tres parámetros de malla estudiados en esta sección.

La tabla 3.1 muestra que tanto el parámetro de Hubbard como el cociente U/γ aumentan con el parámetro de malla. La explicación de por qué U aumenta al incrementar a está relacionada con la localización de espín, ya que cuanto más localizado esté el electrón en el átomo, más desfavorable será energéticamente acoger en el mismo átomo un electrón de espín opuesto.

Una vez hemos determinado el parámetro de 'hopping' y el parámetro de Hubbard, ya estamos en disposición de estudiar la dinámica electrónica de la cadena lineal de átomos de hidrógeno.

Simulación de la dinámica electrónica

Al igual que para el ajuste de las bandas, se ha desarrollado un programa de Python para resolver la ecuación de Liouville (Ec 2.54) y obtener la densidad electrónica en cada átomo como función del tiempo. El programa utilizado, así como una breve explicación, puede encontrarse en la sección 5.2 de este documento.

La matriz densidad inicial determina cuál es la configuración del sistema al comenzar la simulación, razón por la que es fundamental. En este caso, se ha empleado una matriz densidad correspondiente a una configuración antiferromagnética. Si consideramos dos matrices de densidad, una para el espín orientado a lo largo del eje z positivo ($\rho_\uparrow$) y otra para el espín orientado a lo largo del eje z negativo ($\rho_\downarrow$), puede entenderse de manera sencilla cómo ha de estar construida la matriz.

$$\rho_\uparrow = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & \cdots & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \cdots & \vdots \end{bmatrix} \tag{3.4}$$

$$\rho_\downarrow = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \cdots & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \cdots & \vdots \end{bmatrix} \tag{3.5}$$

Cada elemento diagonal representa un átomo, aunque en orientaciones contrarias de espín en función de qué matriz se mire. A la vista de las diagonales principales de ambas matrices se observa que los átomos que no tienen espín orientado positivo, lo tienen negativo, y viceversa. La matriz densidad total vendría dada por la combinación de estas dos matrices en las diagonales, junto a matrices nulas de tamaño $N \times N$ (0_N). La construcción de esta matriz en Python puede verse en la sección 5.2 como parte del código.

$$\rho_0 = \begin{bmatrix} \rho_\uparrow & 0_N \\ 0_N & \rho_\downarrow \end{bmatrix} \tag{3.6}$$

Sustituyendo alguno de los unos de la diagonal por un cero, estamos introduciendo un hueco al sistema, lo que nos permite estudiar la dinámica de estados dopados de la cadena lineal de átomos de hidrógeno y simular, en primera aproximación, un sistema parecido a los cupratos.

Simulación para los tres parámetros de malla estudiados

Se ha simulado la evolución temporal de los estados de espín de los átomos de hidrógeno en configuración no dimerizada para los tres parámetros de malla que se han considerado a lo largo de esta sección 3.4.2. Para la visualización de los resultados se ha representado la evolución temporal del valor del coeficiente diagonal de la matriz densidad de átomos cercanos y lejanos al hueco introducido. Los resultados obtenidos para los tres parámetros de malla son similares, por lo que vamos a centrar la discusión en los parámetros $a = 1.6$ Å y $a = 2.5$ Å, ya que entre estos dos parámetros de malla las diferencias son más pronunciadas.

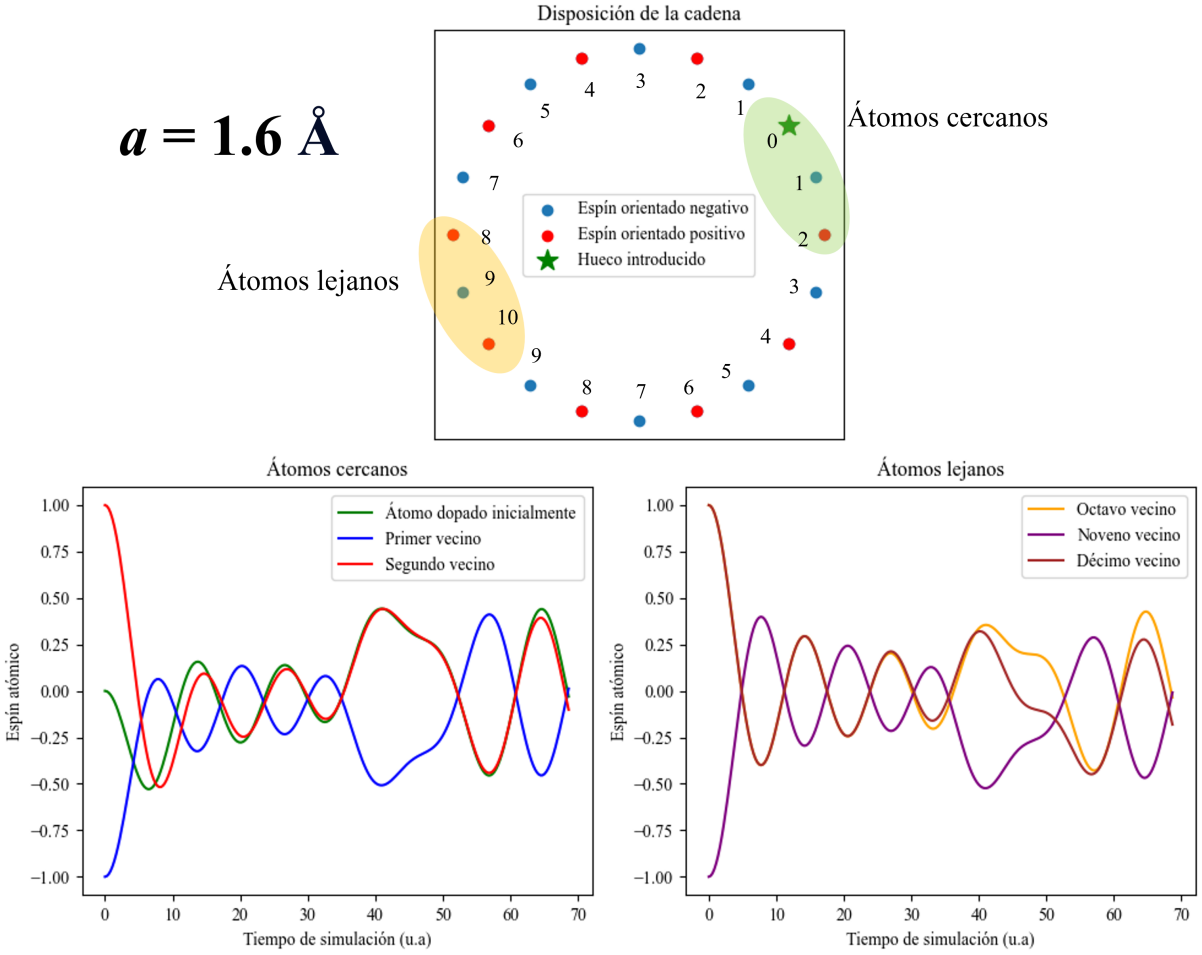


Figura 3.18: Estado de espín para diferentes átomos del sistema de parámetro de malla $a = 1.6$ Å en función del tiempo. Los números que aparecen en la cadena indican su orden de proximidad al hueco introducido.

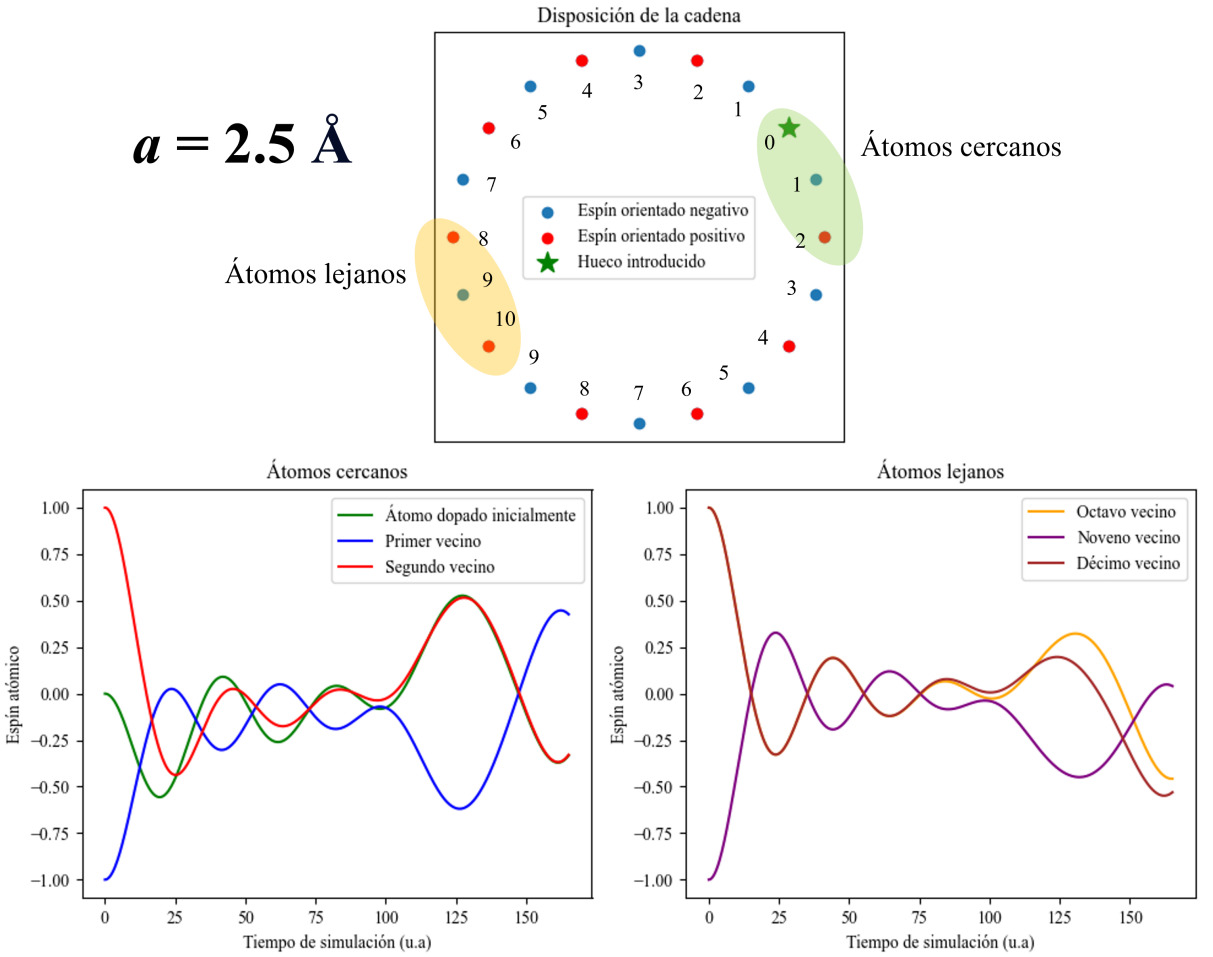
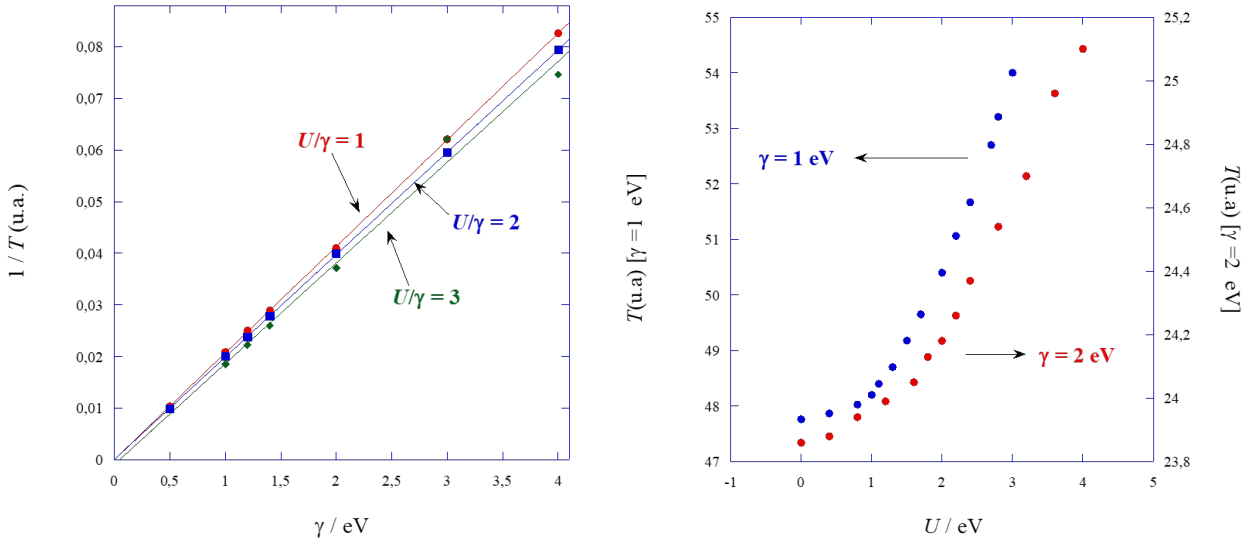


Figura 3.19: Estado de espín para diferentes átomos del sistema de parámetro de malla $a = 2.5$ Å en función del tiempo. Los números que aparecen en la cadena indican su orden de proximidad al hueco introducido.

En las figuras 3.18 y 3.19 se observa un comportamiento razonablemente similar entre ambos sistemas. En $t = 0$, el hueco está perfectamente localizado en uno de los átomos. Al avanzar el tiempo, el primer vecino comparte una parte de su carga con este átomo sin electrón, por lo que el átomo dopado adquiere el mismo espín que sus primeros vecinos. Sin embargo, al haber cedido parte de su carga al átomo sin electrón, estos átomos pasan a tener menos carga de la que deberían, están cargados positivamente y se comportan de manera similar al hueco inicial, por lo que este proceso se perpetúa. Tal como se ve en las figuras 3.18 y 3.19, este proceso continúa en el tiempo, haciendo que la polarización de espín de cada átomo de la cadena vaya cambiando periódicamente. El hueco, que viaja en ambas direcciones de la cadena, está generando una onda de espín a su paso, modificando la orientación de espín de todos los átomos.

Si bien el comportamiento cualitativo es el mismo, no podemos pasar por alto una gran diferencia que existe entre los dos sistemas con diferente parámetro de malla. Se trata del tiempo que tardan los procesos en ocurrir. Para el parámetro de malla más pequeño, los procesos ocurren en un intervalo de tiempo mucho más pequeño, mientras que en el sistema de mayor parámetro de malla, los cambios de estado de espín ocurren para tiempos de simulación bastante mayores. Cuantitativamente, el

periodo (T) que tarda un átomo en cambiar su estado de espín y recuperar su estado inicial es, en la figura 3.18, $T_1 = 14$ u.a $= 0.34$ fs , mientras que en la figura 3.19 es de $T_2 = 44$ u.a $= 1.06$ fs. A la vista de este resultado, resulta necesario estudiar cómo varía el periodo de la oscilación de espín con los dos parámetros fundamentales del sistema: U y γ. Todo ello se recoge en la figura 3.20.



(a) Inversa del periodo frente al parámetro γ.

(b) Periodo frente al parámetro de Hubbard U.

Figura 3.20: (a) Inversa del periodo como función del parámetro γ. Se han considerado tres ratios U/γ diferentes. Los puntos se corresponden con los datos experimentales mientras que las líneas son ajustes por mínimos cuadrados. (b) Periodo simulado frente al parámetro de Hubbard, U, para dos valores de γ diferentes. Cada conjunto de datos está referido a una escala diferente.

A la vista de la figura 3.20 (a), es evidente que existe una relación de proporcionalidad entre γ y T^{-1}, al menos en los rangos de ratios U/γ estudiados. En otras palabras, el periodo es inversamente proporcional a γ. Por otra parte, la figura (b) muestra dos comportamientos diferentes, ya que si $U < \gamma$, el periodo apenas aumenta al variar el parámetro de Hubbard; sin embargo, a partir de $U > \gamma$, el periodo aumenta de manera aproximadamente lineal. El sistema con menor parámetro de malla presenta un mayor término de 'hopping' (γ) y un menor parámetro de Hubbard (U), lo que, en base a la figura 3.20, explica por qué su periodo es mucho más pequeño que en el caso del sistema con $a = 2.5$ Å.

Estudio en los límites del cociente U/γ

Tras haber analizado en detalle qué ocurre para los casos cuyos parámetros han sido obtenidos mediante el modelo de enlace fuerte, vamos a dedicar especial atención a qué ocurre en los casos límite de U. El caso $U = 0$ ya está representado en la figura 3.20, y se observa que representa el periodo mínimo de cada conjunto de puntos. Esto es una propiedad razonable, ya que U no deja de ser un parámetro repulsivo, por lo que eliminarlo debe favorecer la dinámica del sistema.

El otro caso que merece especial atención es el límite $U \gg \gamma$. De manera contraria a lo visto en todos los cálculos anteriores, en este régimen la mayoría de la red no se ve afectada por la inclusión del hueco, y mantienen su estado inicial de espín. Por el contrario, los átomos vecinos sí que se ven

influenciados por la presencia del hueco. Se produce, entonces, una localización de la onda de espín, tal como se puede ver en la figura 3.21.

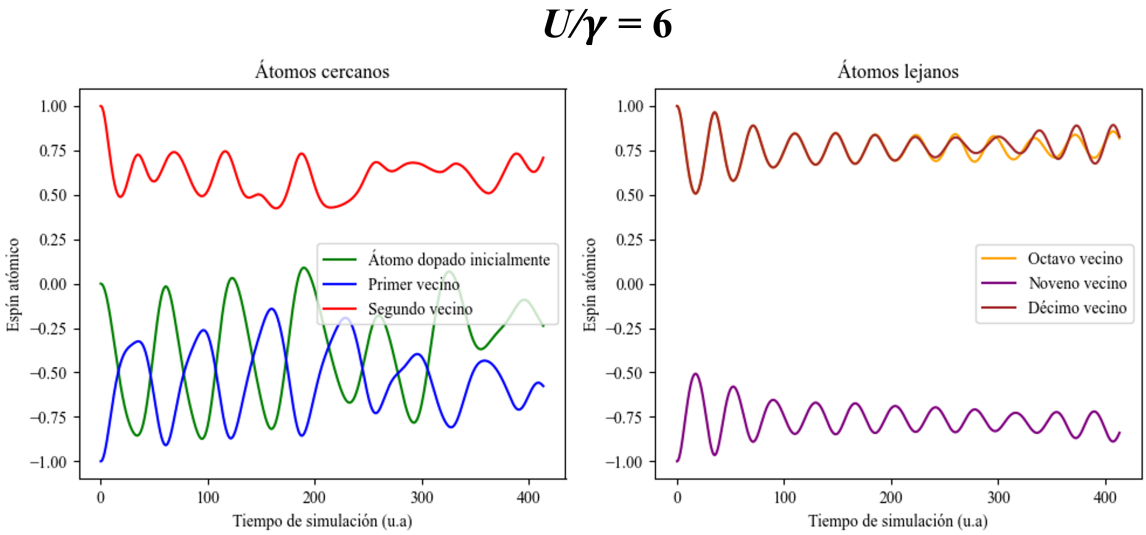


Figura 3.21: Estado de espín del sistema con ratio $U/\gamma = 6$ en función del tiempo de simulación en unidades atómicas.

Al contrario que en caso anterior, en la figura 3.21 la mayoría de la cadena no se ve influenciada por la presencia del hueco. En este caso, la interacción alcanza al segundo vecino, aunque muy levemente. Los átomos lejanos no interaccionan con el hueco y la onda de espín está muy localizada en el átomo inicial. Si se disminuye el cociente U/γ, el número de átomos perturbados por el hueco aumenta paulatinamente. Por el contrario, si el cociente se aumenta, la localización de la perturbación también lo hace, llegando incluso a no afectar para nada a los segundos vecinos.

A lo largo de esta sección se han explorado muchos tipos de cálculos relacionados con diferentes propiedades de la cadena lineal de átomos de hidrógeno. Se han descrito las condiciones en las que se han realizado los cálculos, así como los principales resultados obtenidos. Estudiando este sistema, hemos encontrado dos transiciones de fase metal-aislante diferentes, una asociada a la dimerización del sistema y otra de origen magnético.

El estudio de los estados dopados nos ha permitido, por una parte, determinar que la aproximación a primeros vecinos es asumible, ya que las bandas se ajustan perfectamente. Por otra, nos ha permitido estudiar la localización de carga en el sistema al introducir huecos, observándose un polarón de Fröhlich [52], aunque con localización de carga muy pequeña.

Por último, en base a nuestro modelo de Hubbard, hemos podido estudiar la dinámica electrónica en este tipo de sistema dopado con huecos. Se han observado fenómenos muy interesantes, como la aparición de corrientes de espín en la cadena. También, se ha demostrado que estas corrientes pueden localizarse si el ratio U/γ se hace grande. En definitiva, esta sección es la representación de cómo la cadena de hidrógeno, que en apariencia y forma es uno de los sistemas más sencillos que puede estudiarse, puede presentar (y, de hecho, lo hace) una gran cantidad de fenómenos interesantes.

4 Conclusiones

A lo largo de estas páginas, se han estudiado en detalle varias propiedades de la cadena lineal de átomos de hidrógeno, partiendo de cálculos de primeros principios. Dichas propiedades se han agrupado en propiedades geométricas, magnéticas y propiedades de los estados dopados con huecos.

La cadena lineal de átomos de hidrógeno es un sistema básico en cuanto a su composición, pero extremadamente complejo en cuanto al conjunto de propiedades interesantes que presenta, tal como se ha comentado anteriormente. Comenzando con sus propiedades geométricas, se ha determinado que el sistema encuentra su geometría de equilibrio por medio de la dimerización. Este proceso consiste en la formación de moléculas de H_2 a lo largo de la cadena.

Para ello, la cadena se distorsiona hasta que la distancia entre primeros vecinos alcanza un valor de $d = 0.748$ Å, que es un valor próximo a la longitud de enlace de la molécula de hidrógeno ([45], [46]). Esta ruptura de la simetría inicial provoca una transición metal-aislante desde el punto de vista de la teoría de bandas electrónicas. Esta transición, tal como se ha discutido anteriormente, se denomina inestabilidad de Peierls [47]. Surge a causa del cambio en la periodicidad del cristal, cuyo periodo se duplica. Esto hace que se abra una banda prohibida de energía en los puntos del espacio recíproco $ka = \pm\pi/2$, lo que reduce ligeramente la energía de los puntos cercanos a este borde de la zona de Brillouin.

Desde el punto de vista del magnetismo, se ha observado cómo los espines se localizan al aumentar el parámetro de malla de la cadena en configuración equiespaciada, no dimerizada. Esta localización ocurre en disposición antiferromagnética. Para valores pequeños del parámetro de malla, el sistema es diamagnético, por lo que también existe una transición magnética. Desde el punto de vista de la teoría de bandas, al igual que ha ocurrido con la dimerización, esta transición, cuya física poco tiene que ver con la anterior, también vuelve aislante al sistema. Sin embargo, pese a la aparente diferencia entre ambas transiciones a estados aislantes, en ambos casos la disminución de la simetría del sistema es el factor determinante que explica la apertura del *gap*.

Por otra parte, la localización de los espines ha sido clave a la hora de entender la dinámica de los electrones en estados dopados. Partiendo de una configuración antiferromagnética, en el estado no

dimerizado, se ha aplicado un modelo de Hubbard a primeros vecinos para comprender sistemas con diferentes parámetros de malla. A partir de cálculos de primeros principios, se han obtenido bandas electrónicas, cuyo ajuste nos ha proporcionado información crucial sobre los parámetros del modelo. Concretamente, sobre el parámetro de 'hopping', que hemos denominado γ, y sobre el parámetro de Hubbard, U.

A partir de estos parámetros, hemos podido resolver la ecuación de Liouville (Ec 2.54) para simular la evolución del sistema en función de su matriz densidad, de acuerdo con la formulación de Heisenberg, Born y Jordan [39]. Se ha determinado la aparición de ondas de espín, que hacen que los átomos de la cadena cambien la orientación de su espín como respuesta a las transferencias de carga producidas por la presencia del hueco en el cristal. Además, se ha demostrado que las perturbaciones asociadas a la presencia de un hueco en la cadena pueden estar localizadas si el ratio U/γ es suficientemente grande. Por el contrario, si se trata de un ratio pequeño, la perturbación aumenta de forma paulatina su alcance.

Tanto la simulación de la dinámica electrónica, como el ajuste de las bandas en base al modelo de enlace fuerte, se han realizado empleando códigos Python desarrollados expresamente para ello. Tal como se ha indicado anteriormente, pueden encontrarse en las secciones 5.1 y 5.2 de este documento.

Este trabajo puede considerarse amplio en cuanto a contenido, pues abarca muchas de las facetas que pueden estudiarse de la cadena lineal de átomos de hidrógeno. Sin embargo, las posibilidades de futuros estudios tras este trabajo no son sino más amplias aún. Por ejemplo, es interesante el estudio en profundidad de las corrientes de espín observadas en esta última parte; tratar de comprender sus mecanismos y su estabilidad. Por otra parte, llevar el sistema unidimensional al bidimensional parece un paso lógico en futuros trabajos, sobre todo para determinar si estas corrientes de espín siguen apareciendo.

La importancia de los sólidos bidimensionales radica en que exhiben propiedades únicas debido al confinamiento de los electrones en una dimensión, y a la poca interacción con otras capas de átomos [56]. Materiales como el grafeno presentan una conductividad eléctrica extremadamente alta, lo que los hace ideales para aplicaciones en electrónica, como transistores, baterías y supercondensadores. Además, tal como se ha explicado al comienzo de este trabajo, el comportamiento de los sólidos bidimensionales parece clave a la hora de entender los mecanismos que subyacen a la superconductividad de alta temperatura, sobre todo en familias como los cupratos [8].

En resumen, los materiales bidimensionales tienen una importancia crucial en una amplia gama de aplicaciones tecnológicas y científicas. Sus propiedades únicas, derivadas de su estructura ultradelgada, los hacen indispensables en campos que van desde la electrónica hasta la biomedicina. Por todo ello, se considera que estudiar la lámina de átomos de hidrógeno, que representa de manera simplificada la física del modelo de Hubbard en dos dimensiones para un cuprato, podría ser un futuro trabajo muy interesante. El interés recae sobre que es el sistema bidimensional más simple que puede considerarse, por lo que podría ser de gran utilidad en la comprensión general de este tipo de física.

5 Apéndice

5.1. Ajuste de las bandas mediante el modelo de enlace fuerte

El ajuste de las bandas se ha realizado mediante un programa de Python, elaborado expresamente para este trabajo. El código realiza las siguientes funciones.

- Las bandas electrónicas obtenidas en CRYSTAL vienen dadas por un archivo .f25, cuya estructura no es fácil para trabajar. El *script* procesa esos datos y los hace más manejables.
- Determina las bandas de energía ($E_n(\vec{k})$) de la ecuación 2.50 en función de los parámetros del modelo de enlace fuerte y las compara con las bandas obtenidas experimentalmente.
- Determina qué conjunto de coeficientes hace que el modelo se ajuste mejor a las bandas experimentales minimizando el error cuadrático.

A continuación, se muestran diferentes secciones del código, recogidos en recuadros amarillos. Para comenzar, estas dos funciones son las encargadas de procesar los datos y convertirlos en matrices.

```
# -*- coding: utf-8 -*-
"""
Programa que lee los datos del archivo .f25 con las bandas obtenidas
en Crystal. Ajusta esas bandas por el modelo de enlace fuerte.

@author: Mario Álvarez García
@date: 17/02/2024
"""
import numpy as np
from scipy.optimize import curve_fit
from scipy.optimize import minimize
import matplotlib.pyplot as plt
import math
```

```
def agregar_espacios(fila, intervalo=12):
"""
Función que agrega espacios entre los números del archivo
"""
nueva_fila = ""
for i, caracter in enumerate(fila):
    nueva_fila += caracter
    if i % intervalo == intervalo - 1 and i < len(fila) - 1 and
    fila[i + 1] != ' ':

        nueva_fila += ' '
return nueva_fila

def procesar_datos(datos):
"""
Función que convierte los datos de CRYSTAL en matrices
"""
# Separar filas y aplicar la función a cada fila
filas = datos.strip().split("\n")
filas_con_espacios = [agregar_espacios(fila) for fila in filas]

# Convierte la lista en una matriz
matriz = [[float(valor) for valor in fila.split()] for fila
in filas_con_espacios]

longitud = len(matriz)
mat = matriz[0]
for a in range(1, longitud):
    if len(matriz[a]) == 6:
        mat = np.vstack((mat, matriz[a]))
    else:
        pegar = matriz[a] + [0, 0]
        mat = np.vstack((mat, pegar))

matriz_transformada = mat.flatten()
# Calcula la cantidad de elementos que faltan para que sea múltiplo de 5
elementos_faltantes = 5 - (len(matriz_transformada) % 5)

# Completa la matriz original con ceros para hacerla múltiplo de 5
matriz_transformada = np.concatenate((matriz_transformada,
np.zeros(elementos_faltantes)))

# Divide la matriz en grupos de 5 y colócalos uno debajo del otro
matriz_separada = matriz_transformada.reshape(-1, 5)
matriz_separada = matriz_separada[:-1]

return matriz_separada
```

El algoritmo para procesar estos datos depende de cómo vienen dados los valores de las bandas en el archivo f.25. No vamos a entrar en detalle sobre ese aspecto, pero las funciones mostradas son capaces de procesar dicho conjunto de datos.

Una vez se han procesado, se deben calcular las bandas en función de los parámetros del modelo de enlace fuerte, para ello, debe resolverse la ecuación 2.50.

```
def func_solape_mas(x, alpha, lamda, gamma, beta):
    """
    Calcula una de las bandas en función de los parámetros del modelo de
    enlace fuerte.

    Args:
    x : float
        Puntos del espacio recíproco.
    alpha : float
        Parámetro epsilon_UP del modelo de enlace fuerte.
    lamda : float
        Parámetro epsilon_DOWN del modelo de enlace fuerte.
    gamma : float
        Parámetro gamma del modelo de enlace fuerte.
    beta : float
        Parámetro beta del modelo de enlace fuerte.

    Returns:
    float
        El resultado del cálculo de la banda.
    """

    # Primer término de la expresión
    primer_t = (alpha + lamda) - 8 * gamma * beta *
    np.cos(x * parametro_de_malla / 2)**2

    # Denominador de la expresión
    denominador = 2 - 8 * (beta * np.cos(x * parametro_de_malla / 2))**2

    # Raíz cuadrada en la expresión
    raiz = (alpha - lamda)**2 +
    16 * (gamma**2 - gamma * beta) * np.cos(x * parametro_de_malla / 2)**2
    + 16 * alpha * lamda * beta**2

    # Cálculo final con el término positivo de la raíz cuadrada
    final = (primer_t + np.sqrt(raiz)) / denominador

    return final
```

```
def func_solape_menos(x, alpha, lamda, gamma, beta):
    """
    Calcula una de las bandas en función de los parámetros del modelo
    de enlace fuerte.

    Args:
    x : float
        Puntos del espacio recíproco.
    alpha : float
        Parámetro epsilon_UP del modelo de enlace fuerte.
    lamda : float
        Parámetro epsilon_DOWN del modelo de enlace fuerte.
    gamma : float
        Parámetro gamma del modelo de enlace fuerte.
    beta : float
        Parámetro beta del modelo de enlace fuerte.

    Returns:
    float
        El resultado del cálculo de la banda.
    """

    # Primer término de la expresión
    primer_t = (alpha + lamda)
    - 8 * gamma * beta * np.cos(x * parametro_de_malla / 2)**2

    # Denominador de la expresión
    denominador = 2 - 8 * (beta * np.cos(x * parametro_de_malla / 2))**2

    # Raíz cuadrada en la expresión
    raiz = (alpha - lamda)**2
    + 16 * (gamma**2 - gamma * beta) * np.cos(x * parametro_de_malla / 2)**2
    + 16 * alpha * lamda * beta**2

    # Cálculo final con el término negativo de la raíz cuadrada
    final = (primer_t - np.sqrt(raiz)) / denominador

    return final
```

Una vez se han calculado las dos bandas de energía, es decir, las dos soluciones de la ecuación 2.50, hemos de determinar la diferencia entre las bandas experimentales y las del modelo.

```
def error_solape(v):
"""
Función que calcula el error cuadrático entre las bandas generadas con
los parámetros del modelo de enlace fuerte y las bandas obtenidas por
cálculos de primeros principios mediante el programa CRYSTAL.

Parameters
----------
v : array
    Vector con los coeficientes del modelo de enlace fuerte.

Returns
-------
error_total : float
    Error total calculado entre las dos soluciones.

"""
# Descomponemos el vector en los diferentes parámetros
alpha=v[0]
lamda=v[1]
gamma=v[2]
beta= v[3]

# Calculamos las bandas según el modelo
banda_superior=func_solape_mas(k, alpha, lamda, gamma, beta)
banda_inferior=func_solape_menos(k, alpha, lamda, gamma, beta)

# Calculamos el error cuadrático en cada punto del espacio recíproco

# NOTA: primera_col y segunda_col son los datos experimentales leidos
# con las funciones mostradas anteriormente

error_sup=(banda_superior-segunda_col)**2
error_inf=(banda_inferior-primera_col)**2

# Calculamos el error total sumando a lo largo de todos los puntos k
error_total= sum(error_sup)+sum(error_inf)

return error_total
```

Por último, debe minimizarse el error con respecto a los coeficientes del modelo de enlace fuerte. Cabe destacar que es un cálculo que lleva varios minutos, ya que hay muchos puntos del espacio recíproco, en todos ellos debe resolverse la ecuación 2.50 y el proceso debe repetirse muchas veces para encontrar los coeficientes idóneos.

Una vez determinados los mejores coeficientes, se realiza una gráfica, análoga a las que figuran en la sección 3.4.2, en la que se compara el ajuste por mínimos cuadrados con los datos experimentales.

```
# Minimizar el error total con respecto a los coeficientes
    resultado_sol=minimize(error_solape, inicio_sol)
    coeficientes_ideales= resultado_sol["x"]

# Calculamos las bandas asociadas a los coeficientes ideales
    ajuste_superior_sol=func_solape_mas(k, coeficientes_ideales[0],
    coeficientes_ideales[1], coeficientes_ideales[2], coeficientes_ideales[3])

    ajuste_inferior_sol=func_solape_menos(k, coeficientes_ideales[0],
    coeficientes_ideales[1], coeficientes_ideales[2], coeficientes_ideales[3])

# Realizamos un gráfico comparando el ajuste obtenido con
# los valores experimentales

    fig, ax = plt.subplots()

    # Graficamos los datos experimentales como puntos
    ax.scatter(k, segunda_col, label='Banda superior')
    ax.scatter(k, primera_col, label='Banda inferior')

    # Graficamos las bandas del ajuste como líneas
    ax.plot(k, ajuste_superior_sol, label='Ajuste superior solape')
    ax.plot(k, ajuste_inferior_sol, label='Ajuste inferior solape')
    ax.legend()
```

5.2. Programa de dinámica electrónica

En la sección 2.4 de este documento se sientan las bases teóricas para el estudio de la dinámica electrónica de un sistema en configuración antiferromagnética, empleando el formalismo matricial de Heisenberg, Born y Jordan [39]. Por medio de este programa de Python, se ha llevado a la práctica.

Es importante recalcar que el código que se muestra a continuación está generalizado para N átomos. El número de átomos es un parámetro libre para el usuario. Sin embargo, el tiempo de compilado aumenta drásticamente al aumentar N, por lo que hay que establecer un cierto compromiso entre ambas cosas. El código empleado realiza las siguientes funciones:

- Construir la matriz hamiltoniana del sistema, asociada a un estado en orden de espín antiferromagnético.
- Calcular la evolución temporal de la matriz densidad inicial empleando el operador propagador (Ec 2.55).
- El resultado es un conjunto de matrices $N \times N$, una para cada tiempo de propagación. No es un formato apropiado para realizar gráficas, por lo que debe transformarse a algo más manejable. Concretamente, se modifica a una lista de listas, con los elementos diagonales de las matrices, que son los que más nos incumben.

```
# -*- coding: utf-8 -*-
"""
Script que calcula la evolución temporal de las matrices densidad asociadas a
un anillo de átomos de hidrógeno con spin.

Para ello se hace uso del operador propagador durante un intervalo
del orden de los femtosegundos.

Despúes se realiza una animación que queda guardada como GIF

@author: Mario Álvarez García
@date: 01/04/2024
"""
import numpy as np
import matplotlib.pyplot as plt
from scipy.linalg import expm
from matplotlib.animation import FuncAnimation
import winsound
import matplotlib
```

```
def fabrica_hamiltoniana(epsilon, gamma, U, num_atomos, densidad_iteracion):
    """
    Función que fabrica la matriz hamiltoniana de un anillo con N átomos de
    hidrógeno con spin.

    Parameters
    ----------
    epsilon : float
        energía de autointercaccion.
    gamma : float
        Término de interacción a primeros vecinos.
    U : float
        Término de repulsión electrónica de Hubbard.
    num_atomos : int
        Número de átomos de H en el anillo.

    densidad_iteracion: matriz
        Matriz 2N*2N. Del 0 al N-1 elementos diagonales son los valores del
        spin arriba mientras que del N al 2N-1 son hacia abajo

    Returns
    -------
    Matriz hamiltoniana del sistema.

    """
    # Dividimos la matriz densidad por espines hacia arriba y hacia abajo
    densidad_arriba = densidad_iteracion[0:num_atomos, 0:num_atomos]
    densidad_abajo =
    densidad_iteracion[num_atomos : 2*num_atomos, num_atomos : 2*num_atomos]

    matriz_arriba= np.zeros([num_atomos, num_atomos])
    matriz_abajo= np.zeros([num_atomos, num_atomos])

    for fila in range(num_atomos):
        for columna in range(num_atomos):

            # Los elementos diagonales los calculamos con el modelo de Hubbard
            if columna == fila:
               matriz_arriba[fila, fila] = epsilon +
               U*densidad_abajo[fila, fila].real

               matriz_abajo[fila, fila] = epsilon +
               U*densidad_arriba[fila, fila].real

            # Los elementos adyacentes son gammas (el N con el 1 va a parte)
            if columna == fila + 1 or columna == fila - 1 :
                 matriz_arriba[fila, columna] = gamma
                 matriz_abajo[fila, columna] = gamma
```

```
    matriz_arriba[num_atomos-1, 0]= gamma
    matriz_arriba[0, num_atomos-1]= gamma

    matriz_abajo[num_atomos-1, 0]= gamma
    matriz_abajo[0, num_atomos-1]= gamma

    matriz_zeros= np.zeros([num_atomos,num_atomos])

    matriz_1 = np.hstack((matriz_arriba, matriz_zeros))
    matriz_2= np.hstack((matriz_zeros, matriz_abajo))

    matriz_final =  np.vstack((matriz_1, matriz_2))

    return matriz_final
```

Una vez calculada la matriz hamiltoniana, se puede propagar la matriz densidad inicial ρ_0, empleando el operador propagador.

```
def propagador(hamiltoniana, delta_t, d_0):
    """
    Función que propaga la matriz densidad en base a la aproximación:

        d_ab(t+dt) = exp(-i*H*t)*d_0*exp(i*H*t)

        H es la matriz hamiltoniana en el instante t. Se considera constante
        durante el intervalo dt. La matriz hamiltoniana debe ser expresada en
        unidades atómicas (Ht). t también debe expresarse en unidades atómicas.

    Parameters
    ----------
    hamiltoniana : matriz hamiltoniana en unidades atómicas. Sus elementos
    diagonalesson los valores de la enería, mientras
    que los no diagonales son los términos gamma
    que dan cuenta de la interacción con los primeros vecinos.

    delta_t : float.
        Intervalo de tiempo en el que se propaga la matriz densidad.
        En unidades atómicas

    d_0 : matriz densidad en el instante de tiempo t.

    Returns
    -------
    matriz_propagada: Matriz densidad en el instante t+dt.
    """
```

```
    primer_termino= expm((-1j*delta_t)*hamiltoniana)
    ultimo_termino= expm((1j*delta_t)*hamiltoniana)

    matriz_propagada= np.dot(np.dot(primer_termino,d_0),ultimo_termino)

    return matriz_propagada
```

Empleando esta función de propagación, puede calcularse la evolución temporal de la matriz densidad de una manera sencilla. Para ello, creamos una nueva función.

```
def evolucion_temporal_anillo(densidad, tiempo, numero_intervalos, epsilon, U,
gamma):
    """
    Función que calcula la evolución temporal de la matriz densidad empleando la
    función propagador.

    Parameters
    ----------

    densidad : matriz
        Matriz densidad del sistema en el instante t=0.

    tiempo : float
        Tiempo en el que va a propagarse la matriz densidad.
        En unidades atómicas.

    numero_intervalos : int
        número de pasos en los que va a hacerse la evolución.

    epsilon: float
       Energía

    U: float
    Parámetro de Hubbart

    gamma:float
     Energía de interacción a primeros vecinos

    Returns
    -------
    Matriz densidad en función del tiempo.
    """
```

```
    lista_de_tiempos = np.linspace(0, tiempo, numero_intervalos)
    lista_matrices = []
    lista_matrices.append(densidad)
    densidad_iteracion = densidad


    for contador in range(len(lista_de_tiempos) -1):

        paso = lista_de_tiempos[contador+1]-lista_de_tiempos[contador]
        hamiltoniana = fabrica_hamiltoniana(epsilon, gamma, U, num_atomos,
        densidad_iteracion)

        matriz_tdt = propagador(hamiltoniana, paso, densidad_iteracion)

        lista_matrices.append(matriz_tdt)
        densidad_iteracion = matriz_tdt

    return lista_matrices
```

Con esta función hemos obtenido una lista de matrices, que contienen la información sobre la evolución temporal del sistema. Sin embargo, necesitamos convertirlo en algo más manejable, por lo que debemos formatear estos resultados.

```
def formato_resultados(lista_matrices, num_atomos, numero_intervalos):
    """
    Retorna dos matrices. Cada columna contiene todos los valores
    calculados de la densidad electrónica de uno de los átomos.

    Parameters
    ----------
    lista_matrices : List
        Lista de matrices calculadas con la función evolucion_temporal().
    numero_atomos : int
        númemro de átomos en la simulación.

    Returns
    -------
    Dos matrices. La primera con los elementos de espin orientado positivo.
    Y la segunda con los elementos de espin orientado negativo.

    """
    lista_de_las_diagonales_UP=[]
    lista_de_las_diagonales_DOWN=[]
```

```
    # Cogemos solo los elementos diagonales de las matrices
    for elemento in lista_matrices:
        lista_del_elemento=[]

        for fila in range(2*num_atomos):
            for columna in range(2*num_atomos):
                if fila == columna:
                    lista_del_elemento.append(elemento[fila,columna].real)

        lista_de_las_diagonales_UP.append(lista_del_elemento[0:num_atomos])
        lista_de_las_diagonales_DOWN.append(
        lista_del_elemento[num_atomos:2*num_atomos])

    # Crear matriz a partir de la lista de listas
    matriz_UP = np.array(lista_de_las_diagonales_UP)
    matriz_DOWN = np.array(lista_de_las_diagonales_DOWN)

    return matriz_UP, matriz_DOWN
```

Con todas estas herramientas, se obtienen los valores de los coeficientes diagonales de las densidades de espín orientado positivo y negativo. Empleando todas estas funciones, ya es posible simular la dinámica electrónica del sistema. A continuación se muestra un ejemplo de uso de las anteriores funciones para un valor concreto de ε_0, γ y U.

Primero, calculamos la matriz densidad inicial:

```
# Matriz densidad para propagar en el tiempo
num_atomos = 20
D_0 = np.zeros([2*num_atomos,2*num_atomos])

# Calculamos la matriz densidad de un estado antiferromagnético
for fila in range(2*num_atomos):
    if fila < num_atomos and fila % 2 != 0:

        D_0[fila, fila] = 1

    if fila >= num_atomos and fila % 2 == 0:

        D_0[fila, fila] = 1

# Ahora introducimos un hueco en el sistema
D_0[1,1]= 0

# Escala temporal: 10 femtosegundos
tiempo_simulacion = 10*10**-15
```

Ahora basta llamar a las funciones descritas anteriormente para obtener la evolución temporal de los coeficientes asociados con el estado de espín del electrón.

```
# Conversión entre segundos y la unidad atómica de tiempo
conversion_AU = 2.4188843265857*10**(-17)
tiempo_propagacion= tiempo_simulacion/conversion_AU

# Vector de tiempos como coordenada x de la gráfica
numero_puntos = 1500
vector= np.linspace(0, tiempo_propagacion, numero_puntos)

RESULTADO = evolucion_temporal_anillo(D_0, tiempo_propagacion, numero_puntos,
E_Ht, Parametro_U, gamma)

m_UP, m_DOWN= formato_resultados(RESULTADO,
num_atomos, numero_puntos)

print("Matriz calculada")

# Reproducir un sonido al finalizar
winsound.Beep(700, 500)
```

Tras obtener la evolución temporal de la matriz densidad, se trataron los datos obtenidos de diferentes maneras. En concreto, se realizaron animaciones y gráficas en Python para el estudio de la dinámica del sistema. Dado que no aportan información física sobre el sistema o los modelos aplicados, se ha considerado que no es pertinente la inclusión de dichos códigos en este apéndice.

Referencias

[1] H. Kamerlingh-Onnes. Further experiments with liquid helium: The resistance of pure mercury at helium temperatures. *Communications of the Physical Laboratory of the University of Leiden*, (120b), 1911.

[2] J. Bardeen, L. N. Cooper y J. R. Schrieffer. Theory of superconductivity. *Physical Review*, 108(5):1175–1204, Dic 1957.

[3] F. Steglich, J. Aarts, C. D. Bredl, W. Lieke, D. Meschede, W. Franz y H. Schäfer. Superconductivity in the presence of strong Pauli paramagnetism: CE. *Physical Review Letters*, 43(25):1892–1896, Dic 1979.

[4] J. G. Bednorz y K. A. Müller. Possible hight T_C superconductivity in the Ba-La-Cu-O system. *Zeitschrift for Physik B Condensed Matter*, 64(2):189–193, Jun 1986.

[5] M. K. Wu, J. R. Ashburn, C. J. Torng, P. H. Hor, R. L. Meng, L. Gao, Z. J. Huang, Y. Q. Wang y C. W. Chu. Superconductivity at 93 K in a new mixed-phase Y-Ba-Cu-O compound system at ambient pressure. *Physical Review Letters*, 58(9):908–910, Mar 1987.

[6] A. P. Drozdov, P. P. Kong, V. S. Minkov, S. P. Besedin, M. A. Kuzovnikov, S. Mozaffari, L. Balicas, F. F. Balakirev, D. E. Graf y V. B. Prakapenka. Superconductivity at 250 K in lanthanum hydride under high pressures. *Nature*, 569(7757):528–531, May 2019.

[7] B. Batlogg, R. J. Cava, A. Jayaraman, R. B. van Dover, G. A. Kourouklis, S. Sunshine, D. W. Murphy, L.W. Rupp, H. S. Chen, A. White et al. Isotope effect in the high-T_c superconductors $Ba_2YCu_3O_7$ and $Ba_2EuCu_3O_7$. *Physical Review Letters*, 58(22):2333–2336, Jun 1987.

[8] M. Reehuis, C. Ulrich, K. Prokeš, A. Gozar, G. Blumberg, S. Komiya, Y. Ando, P. Pattison y B. Keimer. Crystal structure and high-field magnetism of La_2CuO_4. *Physical Review B*, 73(14):144513, Apr 2006.

[9] S. V. Gallego, J. M. Pérez-Mato, L. Elcoro, E. S. Tasci, R. M. Hanson, K. Momma, M. I. Aroyo y G. Madariaga. Magndata: Towards a database of magnetic structures. The commensurate case. *Journal of Applied Crystallography*, 49(5):1750–1776, Sep 2016.

[10] S. V. Gallego, J. M. Pérez-Mato, L. Elcoro, E. S. Tasci, R. M. Hanson, G. de la Flor y M. I. Aroyo. Symmetry-based computational tools for Magnetic Crystallography. *Annual Review of Materials Research*, 45(1):217–248, Jul 2015.

[11] G. Mirarchi, G. Seibold, C. Di Castro, M. Grilli y S. Caprara. The strange-metal behavior of cuprates. *Condensed Matter*, 7(1):29, Mar 2022.

[12] S. O'Mahony, W. Ren, W. Chen, Y. X. Chong, X. Liu, H. Eisaki, S. Uchida, M. H. Hamidian y J.C. Davis. On the electron pairing mechanism of copper-oxide high temperature superconductivity. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 119(37), Sep 2022.

[13] Y. Kamihara, H. Hiramatsu, M. Hirano, R. Kawamura, H. Yanagi, T. Kamiya y H. Hosono. Iron-based layered superconductor: LaOFeP. *Journal of the American Chemical Society*, 128(31):10012–10013, Jul 2006.

[14] M. A. Kastner, R. J. Birgeneau, G. Shirane y Y. Endoh. Magnetic, transport, and optical properties of monolayer copper oxides. *Reviews of Modern Physics*, 70(3):897–928, Jul 1998.

[15] A. Camacho-Guardian, L.A. Peña-Ardila, T. Pohl y G. M. Bruun. Bipolarons in a Bose-Einstein condensate. *Physical Review Letters*, 121(1), Jul 2018.

[16] C. Zhang, J. Sous, D. R. Reichman, M. Berciu, A. J. Millis, N. V. Prokof'ev y B. V. Svistunov. Bipolaronic high-temperature superconductivity. *Physical Review X*, 13(1), Jan 2023.

[17] F. Jensen. *Introduction to Computational Chemistry*. Wiley, 2017. ISBN: 9781118825990.

[18] W. Koch y M. C. Holthausen. *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*. Wiley-VCH, 2001. ISBN: 3-527-60004-3.

[19] A. Erba, J. K. Desmarais y S. Casassa. *CRYSTAL23: A Program for Computational Solid State Physics and Chemistry*. Journal of Chemical Theory and Computation, 2023.

[20] R. A. Friesner. Ab initio quantum chemistry: Methodology and applications. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 102(19):6648–6653, 2001.

[21] A. Szabo y N. S. Ostlund. *Modern quantum chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*. Dover publications, INC, 1989. ISBN: 978-0486691862.

[22] P. Hohenberg y W.Kohn. Inhomogeneous electron gas. *Physical Review*, 136:B864–B871, Nov 1964.

[23] L. H. Thomas. The calculation of atomic fields. *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society. 23 (5): 542–548.*, 1927.

[24] E. Fermi. Un Metodo Statistico per la Determinazione di alcune Prioprietà dell'Atomo. *Rend. Accad. Naz. Lincei.*, 1927.

[25] A. Erba, J. Baima, I. Bush y R. Orlando. Large-Scale Condensed Matter DFT Simulations: Performance and Capabilities of the CRYSTAL Code. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 2017.

[26] Aethia s.r.l. Página WEB oficial del software CRYSTAL. URL: https://www.crystal.unito.it/ Visitado por última vez a día 16 de abril de 2024.

[27] D. Vilela, J. Laun, M.F. Peintinger y T. Bredow. BSSE-correction scheme for consistent gaussian basis sets of double and triple-zeta valence with polarization quality for solid-state calculations. *Journal of Computational Chemistry*, 40(27):2364–2376, Jul 2019.

[28] D. Vilela, J. Laun, M.F. Peintinger y T. Bredow. Consistent Gaussian basis sets of triple-zeta valence with polarization quality for solid-state calculations. *Journal of Computational Chemistry*, 34:451–459, 2013.

[29] P. Hobza y K. Muller-Dethlefs. *Non-covalent interactions: Theory and experiment.* Royal Society of Chemistry, 2010. ISBN: 978-1-84755-990-6.

[30] H. Hiller. Crystallography and Cohomology of Groups. *The American Mathematical Monthly*, 93(10):765–779, 1986.

[31] D. Hestenesa y J. Holt. The Crystallographic Space Groups in Geometric Algebra. *Journal of Mathematical Physics*, 48(2):023514, 2007.

[32] H.J. Monkhorst y J.D. Pack. Special points for Brillouin-zone integrations. *Physical Review B*, 13:5188–5192, Jun 1976.

[33] G. H. Wannier. The Structure of Electronic Excitation Levels in Insulating Crystals. *Physical Review*, 52:191–197, Aug 1937.

[34] H. Ibach y H. Luth. *Solid-state Physics: an introduction to principles of materials science.* Springer, 2009. ISBN: 978-3-540-93804-0.

[35] L. Pauling. *The nature of the chemical bond and the structure of molecules and crystals: Introduction to modern structural chemistry.* Cornell University Press, 1960. ISBN: 978-0801403330.

[36] J. Hubbard. Electron Correlations in Narrow Energy Bands. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences*, 276(1365):238–257, 1963.

[37] M. Qin, T. Schäfer, S. Andergassen, P. Corboz y E. Gull. The Hubbard model: A computational perspective. *Annual Review of Condensed Matter Physics*, 13(1):275–302, Mar 2022.

[38] F.H. Essler . *The One-dimensional Hubbard model.* Cambridge University Press, 2010. ISBN: 978-0-511-53484-3.

[39] W. Heisenberg. Quantum-theoretical re-interpretation of kinematic and mechanical relations. *Z. Phys (33): 879-893*, 1925.

[40] C. Cohen-Tannoudji, B. Diu, y F. Laloe. *Quantum Mechanics.* Wiley, 2005. ISBN: 978-2705658342.

[41] U. Fano. Description of states in quantum mechanics by density matrix and operator techniques. *Reviews of Modern Physics*, 29(1):74–93, Jan 1957.

[42] H. Haug y S. W. Koch. *Quantum theory of the optical and electronic properties of semiconductors.* World Scientific Publishing, 2004.

[43] A. Fetter y J. D. Walecka. *Quantum Theory of Many-Particle Systems.* McGraw-Hill, New York, 1971. ISBN: 978-0070206512.

[44] F. Schwabl. *Statistical Mechanics.* Springer, 2006. ISBN: 978-3-540-32343-3.

[45] G. Chen, S. Chin, Y. Dou, K. Kapale, M. Kim, A. Svidzinsky, K. Urtekin, H. Xiong y M. Scully. The Two Electron Molecular Bond Revisited: From Bohr Orbits to Two-Center Orbitals. *Advances In Atomic, Molecular, and Optical Physics*, 51:93–238, Dic 2005.

[46] J. Lee y K. Haule. Dynamical mean field theory for diatomic molecules and the exact double counting. *Physical Review B*, 91:155144, Mar 2014.

[47] R. E. Peierls. *Surprises in theoretical physics.* Princeton University Press, 1979. ISBN: 0-691-08242-1.

[48] W. A. Little. Possibility of synthesizing an organic superconductor. *Physical Review*, 134:A1416–A1424, Jun 1964.

[49] L. N. Bulaevskiĭ. The Peierls transition in quasi-one-dimensional crystals. *Soviet Physics Uspekhi*, 19(4):353–354, Apr 1976.

[50] G. Barca, A. Gilbert y P. Gill. Communication: Hartree-Fock description of excited states of H_2. *The Journal of chemical physics*, 141:111104, 09 2014.

[51] L.D. Landau. Electron motion in crystal lattices. *Phys. Z. Sowjetunion*, 3:644–645, Jan 1933.

[52] H. Fröhlich, H. Pelzer y S. Zienau. Properties of slow electrons in polar materials. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, 41(314):221–242, Mar 1950.

[53] T. Holstein. Studies of polaron motion: Part I. The molecular-crystal model. *Annals of Physics*, 8(3):325–342, 1959.

[54] C. Franchini, M. Reticcioli, M. Setvin y U. Diebold. Polarons in materials. *Nature Reviews Materials*, 6(7):560–586, Mar 2021.

[55] D. Meggiolaro, F. Ambrosio, E. Mosconi, A. Mahata y F. De Angelis. Polarons in metal halide perovskites. *Advanced Energy Materials*, 10(13):1902748, Dic 2019.

[56] R. Mas-Ballesté, C. Gómez-Navarro, J. Gómez-Herrero, y F. Zamora. 2D materials: to graphene and beyond. *Nanoscale*, 3(1):20–30, 2011.