

VB $S_i S_j$

(IPM)

shahbazi@cc.iut.ac.ir :

(دریافت مقاله: ۱۳۸۹/۱۲/۲۵؛ دریافت نسخه نهایی: ۱۳۹۰/۵/۲۹)

$S_i S_j$

RVB

RVB

لزومی ندارد اسپین‌هایی که در حالت یگانه هستند، نزدیک‌ترین همسایه‌ها باشند یا پیوند شیمیایی بین آنها برقرار باشد. در مطالعات بعدی، لاندن^۴ و هیتلر^۵ نشان دادند که پیوندهای ظرفیت (VBها) می‌توانند باعث جفت شدن الکترون‌ها شوند و این جفت‌ها از هر اتم به وسیله برهم‌کنش تبدلی توصیف شوند. هنگامی که هم‌پوشانی بین دو اربیتال اتمی ψ_1 و ψ_2 را داریم، انرژی تبدلی این گونه بیان می‌شود: $E = JS_1 S_2$ که S اسپین الکترون‌ها و J ثابت جفتیدگی است.

پنج سال بعد، پاولینگ^۶ مبتکر نظریه VB در شیمی، مدل

تصویر پیوند ظرفیت تشدیدی RVB، در سال ۱۸۶۵ برای حل بنزن توسط ککوله^۲ به کار گرفته شد. وی صرفاً از داده‌های شیمی استفاده کرد. سپس تقارن شش‌تایی را نتیجه گرفت ولی نتیجه‌گیری کاملی نبود [۱].

سپس در ۱۹۱۶، لوئیس^۳ این ایده را بیان داشت که اشتراک جفت‌های الکترونی از نوار انرژی هر اتم باعث ایجاد پیوندهای ظرفیتی RVB می‌شود. البته نباید مفهوم RVB را با پیوندهای کووالانسی یکی دانست. در واقع RVB تشدید بین پیوندهای یگانه را بیان می‌کند و لزوماً دلالت بر پیوند شیمیایی نمی‌کند و حتی

۴. Fritz London

۵. Walter Heitler

۶. L. Pauling

۱. Resonating –Valence bond states

۲. Friedrich August Kekule Von Stradonitz

۳. G. N. Lewis

اساس برای جبر حاکم بر این نمادها داریم:

$$\langle \uparrow_i | \uparrow_j \rangle = \delta_{i,j}, \quad \langle \downarrow_i | \downarrow_j \rangle = \delta_{i,j}, \quad \langle \uparrow_i | \downarrow_j \rangle = 0.$$

حال، اگر عملگر σ_i^z (ماتریس پائولی است). را روی یک حالت VB (که بین اسپین سایت i و j می باشد) اثر دهیم، باعث ایجاد شدن یک حالت برانگیخته سه گانه می شود که آن را با نماد $\{|i,j\rangle\}$ نشان می دهیم. با این روش به اصطلاح یک تریپلون خلق کرده ایم:

$$\begin{aligned} \sigma_i^z |(ij)\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\sigma_i^z |\uparrow_i \downarrow_j\rangle - \sigma_i^z |\downarrow_i \uparrow_j\rangle) \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} (|\uparrow_i \downarrow_j\rangle + |\downarrow_i \uparrow_j\rangle) \\ &= |\{ij\}\rangle, \end{aligned} \quad (3)$$

توجه به اینکه هر سیستم از تعداد زیادی سایت تشکیل شده و هر دو سایت می توانند تشکیل یک پیوند دهند، دارای اهمیت است. در ضمن شبکه هایی در این مقاله مورد نظر می باشند که دوبخشی اند^۲. مثل شبکه گرافین که شامل بخش A و B می باشد و VBها یا تریپلونها بین دو سایت که هر کدام به یک زیرشبکه (بخش) تعلق دارند تشکیل شوند. اگر فرض کنیم که امکان وجود پیوند بین اسپین سایت های یک بخش شبکه وجود داشته باشد که این حالت را با VBهای تشکیل شده بین اسپین سایت های دو بخش می توان توصیف کرد و چنین حالتی یک حالت فیزیکی مستقل نیست. برای مثال در نظر می گیریم اسپین سایت های i_A و j_A که در بخش A قرار دارند با هم تشکیل یک VB می دهند و به همین ترتیب i_B و j_B روی بخش B نیز با یکدیگر تشکیل یک VB دیگر می دهند که آنها را با این نماد نشان می دهیم:

$$\begin{aligned} & |(i_A, j_A)(i_B, j_B)\rangle \\ & \text{VB این گونه بازنویسی می کنیم:} \\ & |(i_A, j_A)(i_B, j_B)\rangle = |(i_B, i_A)(j_A, j_B)\rangle \\ & \quad - |(i_B, j_A)(i_A, j_B)\rangle. \end{aligned} \quad (4)$$

در طرف راست رابطه (۴) همه پیوندها بین اسپین های بخش A با بخش B ایجاد شده است.

خود را این گونه بیان کرد که اتم دارای نوار ظرفیت انرژی می باشد و الکترون ها هرگز نمی توانند از این نوار فرار کنند. در واقع پاولینگ تصور کرد، الکترون ها متعلق به اتم های مجزا هستند. پس این نظریه محدود به الکترون های داخل اتم هاست. این الکترون ها تنها نیروی دافعه الکترون-الکترون و نیروی جاذبه اتم را که به صورت اختلالی عامل ایجاد RVB می شوند، احساس می کنند، به عبارتی الکترون ها جایگزیده اند. این در حالی است که در نظریه اربیتال، الکترون ها متعلق به همه اتم ها هستند و محاسبه ها به صورت حالت های الکترونی و اربیتال های مولکولی می باشد که به اصطلاح گفته می شود الکترون ها غیر جایگزیده اند و رفتار بلاخ گونه دارند [۱].

در حدود ۳۵ سال قبل، اندرسون پیشنهاد RVB به جای نظم نیل^۱ در آنتی فرومغناطیس های دارای افت وخیزهای کوانتومی را ارائه نمود و در سال ۱۹۸۷ تابع موج RVB را برای توصیف ابررسانایی دمای بالا ارائه کرد [۲].

RVB

VB

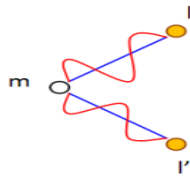
در این قسمت ما از هامیلتونی مدل هایزنبرگ برای $s = \frac{1}{2}$

$$H = -J \sum_{\langle i,j \rangle} S_i \cdot S_j \quad (1)$$

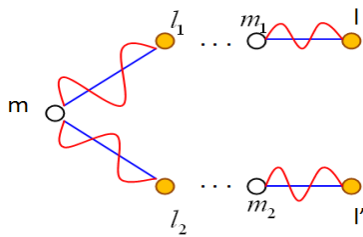
استفاده می کنیم که $J > 0$ و $\langle i,j \rangle$ نشان دهنده آن است که برهم کنش بین نزدیک ترین همسایه ها را در نظر گرفته ایم. برای تعریف VBها به زبان ریاضی، ما از یک جفت حالت یگانه (که S کل این حالت در جهت z برابر صفر می باشد). بین اسپین های سایت i و j از شبکه شروع می کنیم. در حالت یگانه ترکیب پادمقارن از اسپین های بالا و پایین را بین سایت های i و j داریم که آن را به این صورت نشان می دهیم [۳].

$$|(ij)\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|\uparrow_i \downarrow_j\rangle - |\downarrow_i \uparrow_j\rangle). \quad (2)$$

در این مقاله نماد $|(ij)\rangle$ معرف یک VB و $|\uparrow_i \downarrow_j\rangle = |\uparrow_i\rangle |\downarrow_j\rangle$ می باشد. همچنین برای اختصار در نوشتار، از علامت های $|\uparrow_i\rangle$ به جای $\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}_i$ و $|\downarrow_i\rangle$ به جای $\begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}_i$ استفاده می کنیم و بر این



شکل ۲. این شکل قسمتی از یک هم‌پوشانی را نشان می‌دهد. منظور از اینکه هر دو نوع خط (که بیان‌کننده نوع پیوند می‌باشند) هم‌زمان ترسیم شده‌است، این می‌باشد که امکان حضور هر کدام از این دو نوع پیوند وجود دارد.



شکل ۳. این شکل قسمت بزرگتری از یک حلقه هم‌پوشانی را نشان می‌دهد.

(شکل ۲). هدف، محاسبه $\langle\langle ml | ml' \rangle\rangle$ است.

با توجه به شکل ۲ اگر سایت l دارای اسپین بالا باشد، سایت l' نیز دارای اسپین بالا می‌باشد. پس داریم:

$$\begin{aligned} \langle\langle ml | ml' \rangle\rangle &= 2^{-N/2} (\langle\downarrow_l | \downarrow_{l'} \rangle + \langle\uparrow_l | \uparrow_{l'} \rangle), \\ \langle\langle ml | \{ml'\} \rangle\rangle &= 2^{-N/2} (\langle\downarrow_l | \downarrow_{l'} \rangle - \langle\uparrow_l | \uparrow_{l'} \rangle), \\ \langle\langle \{ml\} | \{ml'\} \rangle\rangle &= 2^{-N/2} (\langle\downarrow_l | \downarrow_{l'} \rangle + \langle\uparrow_l | \uparrow_{l'} \rangle). \end{aligned}$$

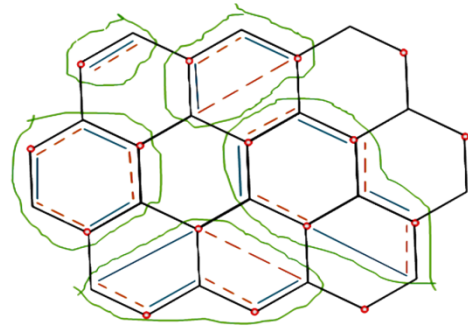
برای هم‌پوشانی‌های بزرگتر نیز با همین روش داریم:

$$\langle\varphi_l | \varphi_{l'} \rangle = 2^{-N/2} (\langle\downarrow_l | \downarrow_{l'} \rangle + (-1)^k \langle\uparrow_l | \uparrow_{l'} \rangle),$$

که $|\varphi_l\rangle$ و $|\varphi_{l'}\rangle$ هر کدام قسمتی از دو تابع موج $|\psi_l\rangle$ و $|\psi_{l'}\rangle$ می‌باشند که هم‌پوشانی آنها تشکیل بخشی از یک حلقه را می‌دهد و N تعداد سایت‌ها و k تعداد تریپلون‌های این قسمت از هم‌پوشانی می‌باشند (شکل ۳). در یک هم‌پوشانی بین دو تابع موج حلقه‌های بسته داریم. حال اگر در شکل ۳ سایت l همان سایت l' باشد یک حلقه بسته داریم و کافی است در روابط قبلی

$(l = l')$ قرار دهیم تا هم‌پوشانی یک حلقه حاصل شود

$$\begin{aligned} \langle\varphi_l | \varphi_l \rangle &= 2^{-N/2} (\langle\downarrow_l | \downarrow_l \rangle + (-1)^k \langle\uparrow_l | \uparrow_l \rangle) \\ &= (1 + (-1)^k) 2^{-N/2} = k_i 2^{-N/2+1}, \end{aligned} \quad (6)$$

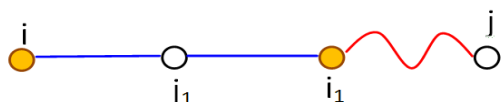


شکل ۱. در این شکل هم‌پوشانی دو تابع موج با حلقه‌های مختلف را نشان می‌دهد. خطوط توپر مربوط به تابع موج اول و خطوط خط‌چین مربوط به تابع موج دوم می‌باشد. همان‌طور که گفته شد پیوندها بین سایت‌ها از دو زیر شبکه تشکیل شده است.

حال، کلاسی از توابع موج VB را که توسط لیانگ، داکوت و اندرسون معرفی شد در نظر می‌گیریم:

$$|\psi\rangle = \sum_{\substack{i_\alpha \in A \\ j_\beta \in B}} h(i_1 - j_1) \dots h(i_n - j_n) |(i_1 - j_1) \dots (i_n - j_n)\rangle, \quad (5)$$

یک تابع مثبت از عامل وزنی VBها بر حسب طول که h پیوندشان می‌باشد [۴]. اکنون به ارائه فرمول‌بندی هم‌پوشانی VBها و محاسبه مقدار چشم‌داشتی انرژی تابع موج معرفی شده، می‌پردازیم. قرارداد می‌کنیم که در شکل‌های این مقاله خطوط راست نشان دهنده VB یک‌تایی و خطوط مجعد معرف حالت‌های برانگیخته سه‌تایی (تریپلون) می‌باشند. برای تصویر کردن هم‌پوشانی $|\psi_l\rangle$ و $|\psi_{l'}\rangle$ به زبان حلقه‌ها، توجه کنید که اگر شکلی که مبین VBها یا تریپلون‌ها $|\psi_l\rangle$ باشد را بلغزانیم و روی شکل متناظر $|\psi_{l'}\rangle$ قرار دهیم. مجموعه‌ای از حلقه‌ها همانند شکل ۱ به دست می‌آید. در دو تابع موج $|\psi_l\rangle$ و $|\psi_{l'}\rangle$ هنگام هم‌پوشانی تشکیل حلقه‌هایی با تعداد VB و تریپلون متفاوت تحت عنوان طول حلقه می‌دهند (شکل ۱). نکته مهم در یک حلقه این می‌باشد که با دانستن اسپین تنها یک سایت می‌توان وضعیت اسپین در سایت‌های دیگر را نیز دانست. دلیل این امر آن است که هر دو اسپینی که با هم تشکیل یک VB یا تریپلون می‌دهند از نظر اسپینی متقارن پادمتقارن یکدیگرند. ساده‌ترین هم‌پوشانی ممکن بین ۳ سایت (این قسمتی از یک هم‌پوشانی بین دو تابع موج می‌باشد) را در نظر می‌گیریم



شکل ۵. سایت i و j در یک حلقه قرار دارند.

$$s_i \cdot s_m | \{il\} \rangle = (s_l \cdot s_m - \gamma s_l^z s_m^z) | \{il\} \rangle, \quad (11)$$

$$s_i \cdot s_l | \{il\} \rangle = \frac{1}{\gamma} | \{il\} \rangle. \quad (12)$$

با استفاده از این روابط سهم سایت i و j در انرژی سیستم نشان داده شده در شکل ۵ را به دست می‌آوریم.

$$\langle \phi | s_i \cdot s_j | \phi \rangle = ?$$

$$\begin{aligned} \langle \phi | s_i \cdot s_j | \phi \rangle &= -\langle \phi | s_i \cdot s_j | \phi \rangle \\ &= -\langle \phi | s_i \cdot s_j | \phi \rangle \\ &= \frac{1}{\gamma} \langle \phi | \phi \rangle. \end{aligned} \quad (13)$$

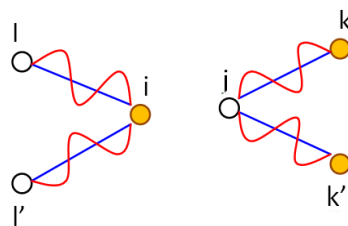
این روش وقتی موثر است که سایت‌های i و j روی یک حلقه قرار دارند. حال اگر سایت‌های i و j در روی یک حلقه نباشند با توجه به شکل ۴، شش حالت خواهیم داشت که همه پیوندها VB باشند یا اینکه ۱ یا ۲ یا ۳ یا ۴ تا تریپلون داشته باشند. با بررسی این شش حالت به رابطه کلی

$$\langle |s_i \cdot s_j| \rangle = \pm \frac{1}{\gamma} (1 - k_i)(1 - k_j) \langle | \rangle, \quad (14)$$

می‌رسیم که k_i و k_j به ترتیب به حلقه‌های i که اسپین i در آن قرار دارد و حلقه‌های j در آن قرار دارد، تعلق دارند. اگر حلقه i دارای تعداد فرد حالت برانگیخته باشد $k_i = 0$ و در غیر این صورت برابر ۱ می‌باشد و برای k_j نیز به همین صورت. علامت منفی مربوط به حالتی است که در هر حلقه هم‌پوشانی در شکل ۴ تنها یک تریپلون قرار داشته باشد و i و j مربوط به دو زیرشبکه باشند، در غیر این صورت علامت مثبت را اختیار می‌کنیم. بقیه سایت‌ها که جمله $s_i \cdot s_j$ روی آنها اثر نمی‌کند تنها باید هم‌پوشانی آنها را از رابطه (۸) لحاظ کنیم. پس خواهیم داشت:

$$\langle |s_i \cdot s_j| \rangle = \pm \frac{k}{\gamma} (1 - k_i)(1 - k_j) \gamma^{\frac{N}{2} + n}, \quad (15)$$

که N تعداد سایت‌ها و n تعداد حلقه‌های ایجاد شده بر اثر



شکل ۴. برای محاسبه $\langle |s_i \cdot s_j| \rangle$ و $\langle |s_i \cdot s_l| \rangle$ ، بررسی این قسمت از هم‌پوشانی‌ها کفایت می‌کند.

که i شماره حلقه هم‌پوشانی می‌باشد و اگر تعداد تریپلون‌ها در این حلقه فرد باشد $k_i = 0$ می‌شود و در غیر این صورت برابر یک خواهد بود.

ما در یک هم‌پوشانی تعداد زیادی از این حلقه‌ها داریم و رابطه هم‌پوشانی هر حلقه را هم می‌دانیم، پس داریم:

$$\begin{aligned} \langle \psi_n | \psi_n \rangle &= \underbrace{(k_1 \gamma^{-N_1/2})}_{loop 1} \underbrace{(k_2 \gamma^{-N_2/2})}_{loop 2} \dots \underbrace{(k_n \gamma^{-N_n/2})}_{loop n} \\ \rightarrow \langle \psi_n | \psi_n \rangle &= k_1 k_2 \dots k_n \gamma^{-N/2 + n}, \end{aligned} \quad (7)$$

که منظور از loop در رابطه بالا همان حلقه‌های هم‌پوشانی n تعداد این حلقه‌ها می‌باشد. اگر یکی از k_i ها صفر باشند، کل هم‌پوشانی صفر خواهد شد. بنابراین ما k را جایگزین k_i ها می‌کنیم. پس

$$k = \begin{cases} 0 & \text{اگر یکی از حلقه‌ها دارای تریپلون یا عدد فرد باشد} \\ 1 & \text{در غیر این صورت} \end{cases}$$

$$\langle \psi_n | \psi_n \rangle = k \gamma^{-N/2 + n}. \quad (8)$$

حال در این قسمت به محاسبه $\langle |s_i \cdot s_j| \rangle$ می‌پردازیم (شکل ۴). از مکانیک کوانتومی داریم:

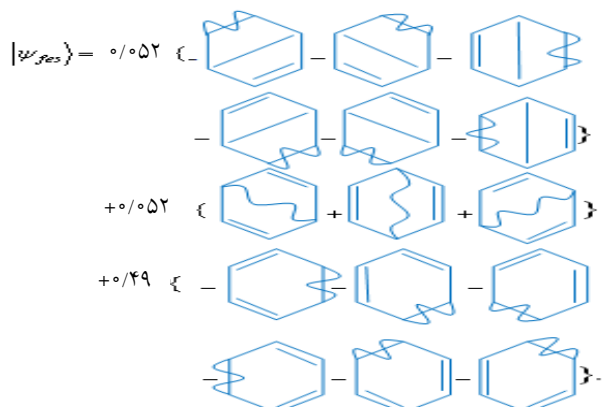
$$\begin{aligned} s_i^x |il\rangle &= -s_l^x |il\rangle & s_i^x |\{il\}\rangle &= s_l^x |\{il\}\rangle \\ s_i^y |il\rangle &= -s_l^y |il\rangle & s_i^y |\{il\}\rangle &= s_l^y |\{il\}\rangle \\ s_i^z |il\rangle &= -s_l^z |il\rangle & s_i^z |\{il\}\rangle &= -s_l^z |\{il\}\rangle \end{aligned}$$

از این روابط به فرمول‌بندی‌های زیر می‌رسیم:

$$s_i \cdot s_m |il\rangle = -s_l \cdot s_m |il\rangle, \quad (9)$$

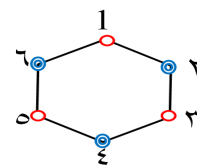
$$s_i \cdot s_l |il\rangle = -\frac{\gamma}{\gamma} |il\rangle, \quad (10)$$

ککوله استنباط می‌شود و آن این است که VBهای بلندبرد نیز در حالت پایه سهم می‌باشند. این بررسی را می‌توان برای حالت‌های برانگیخته نیز انجام داد. به عنوان مثال تابع موج دقیق اولین حالت برانگیخته مولکول بنزن نیز بدین صورت است:



یکی از مزایای استفاده از پایه‌های VB همان طور که مشاهده می‌شود، درک شهودی مناسبی است که از آن حاصل می‌شود و برای استفاده از این پایه‌ها در سیستم‌های فیزیکی نیاز به دسته‌بندی و حسابان RVB اجتناب ناپذیر است.

در این مقاله عناصر ماتریسی عملگرهای \hat{K}_i و \hat{K}_i را بین دو حالت با تعداد تریپلون دلخواه به دست آورده‌ایم. این روابط در بررسی و بهینه‌سازی توابع موج حالت پایه (دارای $n=0$ تریپلون) و حالت‌های برانگیخته (دارای $n=1,2,3,\dots$ تریپلون) مورد استفاده قرار می‌گیرند. حالا با استفاده از این حسابان‌های RVB به سادگی تابع موج حالت پایه و اولین حالت برانگیخته مولکول بنزن را به صورت دقیق محاسبه کردیم و با نقاشی کردن این توابع موج درک فیزیکی مشهودتری پیدا کردیم. همان طور که از این توابع موج برداشت می‌شود، سیستم تمایل دارد پیوندهای ظرفیتی با طول پیوندهای کوتاه‌تر تشکیل دهد تا پایدارتر بماند که تأیید نظر ککوله در این زمینه می‌باشد.



شکل ۶. نمایش یک حلقه بنزنی، سایت‌های باشماره زوج مربوط به یک زیرشبکه و با شماره فرد مربوط به زیرشبکه دیگرند.

هم‌پوشانی در سیستم می‌باشد و تعریف k در این رابطه همانند تعریف k در رابطه (۸) می‌باشد با این تفاوت که در این رابطه حلقه i و j در نظر گرفته نمی‌شود.

RVB

VB

مدل ما برای یک مولکول بنزن یک زنجیره ۶ سایتی دوبخشی یک بعدی با شرایط مرزی دوره‌ای که توسط مدل هایزنبرگ توصیف می‌شود، می‌باشد و در شکل ۶ ترسیم شده است.

قبل از بسط دقیق تابع موج حالت پایه، خاطر نشان می‌کنیم، ککوله بیان کرد که حالت پایه مولکول بنزن می‌تواند به صورت تشدید (ترکیب خطی) بین این دو حالت بیان شود:

$$|\Psi_{gs}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \text{Diagram 1} + \text{Diagram 2} \} \quad (16)$$

در صورتی که با استفاده از روابط (۸) و (۱۵) به قطری‌سازی دقیق هامیلتونی پرداختیم و تابع موج حالت پایه مولکول بنزن به شکل زیر به دست آمد:

$$|\Psi_{gs}\rangle = -0.122 \{ \text{Diagram 1} + \text{Diagram 2} + \text{Diagram 3} \} \\ - 0.286 \{ \text{Diagram 4} + \text{Diagram 5} \} \quad (17)$$

از مقایسه تابع موج حالت پایه ککوله و تابع موج به دست آمده، می‌بینیم که سهم جملات ککوله نسبت به سایر جملات چشم‌گیر است ولی از تابع موج حاصل چیزی فراتر از تابع موج حالت پایه

"Systems", Addison Wesley (1991).

4. S Liang, B Doucot and P W Anderson, *Phys. Rev. Lett.* **61** (1988) 365.

1. P W Anderson, *Physics Today* **61**, 4 (2008) 8.

2. K S Raman, R Moessner, S L Sondhi, *Phys. Rev. B* **72** (2008) 064413.

3. E Fradkin, "Field Theories of Condensed Matter