

Geometria e Topologia nella Struttura elettronica

Selezione di Esercizi dal Corso di
Introduzione alla Fisica della Materia (Terzo Anno)

Raffaele Resta
Dipartimento di Fisica
Strada Costiera 11, 34014 Trieste

`<resta@iom.cnr.it>`
`http://www-dft.ts.infn.it/~resta/`

Anno Accademico 2018/19
Versione passata in \LaTeX il 26 marzo 2019 alle 17:0

Indice

1	Polarizzabilità di un oscillatore armonico	3
2	Polarizzabilità di un oscillatore armonico (iii)	3
3	Polarizzabilità di un atomo di H	4
4	Oscillatore armonico 2d in campo magnetico (i)	4
5	Oscillatore armonico 2d in campo magnetico (ii)	5
6	Diamagnetismo di un oscillatore armonico 2d	5
7	Oscillatore armonico 2d in campo elettrico e magnetico	6
8	Dipolo di LiH	7
9	Polarizzabilità di H_2^+	7
10	Trimerico Na_3 in configurazione equilatera	8
11	Potenziale elettrostatico in un cristallo	9
12	Energia elettrostatica in un cristallo	9
13	Tight-binding 1d a primi vicini	10
14	Bande e densità degli stati 1d (i)	11
15	Bande e densità degli stati 1d (ii)	11
16	Tight-binding 1d a secondi vicini	11
17	Tight-binding a due bande 1d	12
18	Polimero lineare	13
19	Bande del poliacetilene	13
20	Metodo $\mathbf{k}\cdot\mathbf{p}$	14
21	Funzioni di Wannier 1d	15
22	Polarizzazione indotta da un fonone 1d	15
23	Dipolo di un cristallite 2d	16
24	Corrente in un campo elettrico 1d	17
25	Corrente dopo impulso istantaneo	18
26	Livello di Landau in campo elettrico	18
27	Corrente in un Livello di Landau	19
28	Risposta lineare di un oscillatore armonico con dissipazione	19

1 Polarizzabilità di un oscillatore armonico

Sia perturbato da un campo elettrico costante \mathbf{E} . L'equazione di Schrödinger in unità atomiche è:

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + \frac{1}{2}\omega_0^2 r^2 + \mathbf{E} \cdot \mathbf{r}\right)\psi(\mathbf{r}, t) = i\frac{\partial}{\partial t}\psi(\mathbf{r}, t).$$

Poichè l'Hamiltoniana è indipendente dal tempo, l'equazione ammette soluzioni stazionarie.

(a). Mostrare che lo stato fondamentale esatto è della forma

$$\psi(\mathbf{r}, t) = \left(\frac{\omega_0^3}{\pi^3}\right)^{\frac{1}{4}} e^{-\frac{\omega_0}{2}|\mathbf{r}-\mathbf{r}_0|^2} e^{-i\omega t},$$

e trovare ω e \mathbf{r}_0 in funzione del campo \mathbf{E} .

Suggerimento: Si sfrutti l'identità:

$$\frac{1}{2}\omega_0^2 r^2 + \mathbf{E} \cdot \mathbf{r} = \frac{1}{2}\omega_0^2 \left| \mathbf{r} + \frac{1}{\omega_0^2} \mathbf{E} \right|^2 - \frac{E^2}{2\omega_0^2}.$$

(b). Si calcoli il momento di dipolo $\mathbf{d} = -\int d\mathbf{r} \mathbf{r} |\psi(\mathbf{r})|^2$ indotto dal campo. Mostrare che esso è identico al dipolo che si ottiene in meccanica classica all'equilibrio.

(c). Lo stesso problema fisico si può studiare in una gauge diversa, dove il potenziale scalare è nullo, ed appare invece un potenziale vettore (dipendente dal tempo). L'equazione di Schrödinger è in questo caso:

$$\left[\frac{1}{2}(-i\nabla - \mathbf{E}t)^2 + \frac{1}{2}\omega_0^2 r^2\right]\phi(\mathbf{r}, t) = i\frac{\partial}{\partial t}\phi(\mathbf{r}, t).$$

La funzione d'onda ϕ è diversa dalla ψ , perchè la funzione d'onda *dipende* dalla gauge. Trovare l'espressione esatta di ϕ .

Suggerimento: Provare con la sostituzione $\phi(\mathbf{r}, t) = e^{i\alpha(\mathbf{r}, t)} \psi(\mathbf{r}, t)$.

(d). Mostrare che il momento di dipolo indotto è gauge-invariante.

ato un elettrone in un potenziale armonico tridimensionale isotropo,

2 Polarizzabilità di un oscillatore armonico (iii)

Si consideri un elettrone ed un nucleo classico (di carica +1) in un campo elettrico uniforme \mathbf{E} . Il nucleo si trova in una posizione generica \mathbf{R} e dunque la funzione d'onda elettronica dello stato fondamentale dipende da \mathbf{R} : $\psi \rightarrow \psi_{\mathbf{R}}(\mathbf{r})$. Studiamo solo il modello molto semplificato in cui l'interazione elettrone-nucleo è armonica.

L'Hamiltoniana elettronica completa in a.u. è:

$$H_{\mathbf{R}} = -\frac{1}{2}\nabla^2 + \frac{1}{2}\omega^2|\mathbf{r} - \mathbf{R}|^2 + \mathbf{E} \cdot \mathbf{r} - \mathbf{E} \cdot \mathbf{R}$$

e l'energia del sistema (nucleo + elettrone) è

$$\mathcal{E} = \langle \psi_{\mathbf{R}} | H_{\mathbf{R}} | \psi_{\mathbf{R}} \rangle.$$

(a). Si trovi l'autofunzione esatta $\psi_{\mathbf{R}}(\mathbf{r})$ nel caso $\mathbf{R} = 0$ e la corrispondente energia \mathcal{E} .

Suggerimento: Si sfrutti l'identità:

$$\frac{1}{2}\omega^2 r^2 + \mathbf{E} \cdot \mathbf{r} = \frac{1}{2}\omega^2 \left| \mathbf{r} + \frac{1}{\omega^2} \mathbf{E} \right|^2 - \frac{E^2}{2\omega^2}.$$

(b). Si trovi l'autofunzione esatta $\psi_{\mathbf{R}}(\mathbf{r})$ nel caso $\mathbf{R} \neq 0$ e la corrispondente energia \mathcal{E} . Tale energia dipende da \mathbf{R} oppure no? Perché?

(c). Si calcoli $\partial\mathcal{E}/\partial\mathbf{R}$ usando esplicitamente il teorema di Hellmann-Feynman e si confronti con la risposta precedente.

3 Polarizzabilità di un atomo di H

Consideriamo un atomo di idrogeno in un campo elettrico macroscopico, orientato lungo l'asse z . L'Hamiltoniana in a.u. è pertanto

$$-\frac{1}{2}\nabla^2 - \frac{1}{r} + Ez.$$

Per $E = 0$ le funzioni d'onda normalizzate dello stato fondamentale e del primo stato di simmetria p_z sono, rispettivamente

$$\psi_0(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{\pi}}e^{-r}; \quad \psi_1(\mathbf{r}) = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}}ze^{-r/2}$$

Consideriamo una funzione d'onda variazionale della forma:

$$\psi(\mathbf{r}) = c_0\psi_0(\mathbf{r}) + c_1\psi_1(\mathbf{r})$$

(a). Si trovino i valori di c_0 e c_1 che minimizzano l'energia, e tali che la ψ sia normalizzata. Ci si accontenti di una soluzione al primo ordine nel campo.

Suggerimento: Si consiglia di semplificare lo svolgimento lasciando indicato l'elemento di matrice $\langle\psi_0|z|\psi_1\rangle$, senza calcolarlo esplicitamente. Per chi volesse calcolarlo, sono utili gli integrali: $\int_0^\infty d\xi \xi^n e^{-\alpha\xi} = \frac{n!}{\alpha^{n+1}}$

(b). Si calcoli il momento di dipolo indotto $d = -\int d\mathbf{r} z|\psi(\mathbf{r})|^2$ in questa approssimazione, al primo ordine nel campo E .

4 Oscillatore armonico 2d in campo magnetico (i)

Si consideri un elettrone confinato a muoversi nel piano (x, y) , soggetto ad una forza armonica isotropa e ad un campo magnetico \mathbf{B} perpendicolare al piano. In unità atomiche l'Hamiltoniana bidimensionale si scrive:

$$\begin{aligned} H(x, y) &= \frac{1}{2} \left(\mathbf{p} + \frac{1}{c} \mathbf{A} \right)^2 + \frac{\omega_0^2}{2} r^2 \\ &= \frac{1}{2} \left[\left(-i\frac{\partial}{\partial x} - \frac{1}{2c}By \right)^2 + \left(-i\frac{\partial}{\partial y} + \frac{1}{2c}Bx \right)^2 \right] + \frac{\omega_0^2}{2}(x^2 + y^2), \end{aligned}$$

dove si è scelta la gauge "centrale" $A_x = -By/2$, $A_y = Bx/2$.

(a). Nel caso speciale $B = 0$ il problema si sa risolvere esattamente. Qual è l'energia dello stato fondamentale?

(b). Usando la teoria delle perturbazioni, valutare la correzione perturbativa al primo ordine in B per lo stato fondamentale. Essa è nulla o non nulla?

(c). Sia data la funzione d'onda

$$\psi_\alpha(x, y) \propto e^{-\frac{\alpha}{2}(x^2+y^2)}.$$

Verificare per sostituzione che, per un particolare valore di α , la funzione ψ_α è autofunzione esatta di H . Qual è il valore di α ?

(d). Quanto vale l'autovalore? Abbiamo trovato l'autostato fondamentale oppure uno stato eccitato? Perché?

(e). Si sviluppi l'autovalore all'ordine più basso non nullo in B . Di che ordine in B è la correzione?

5 Oscillatore armonico 2d in campo magnetico (ii)

Consideriamo un elettrone confinato a muoversi nel piano (x, y) , soggetto ad una forza armonica isotropa e ad un campo magnetico \mathbf{B} perpendicolare al piano. L'Hamiltoniana bidimensionale si scrive in unità atomiche:

$$\begin{aligned} H(x, y) &= \frac{1}{2} \left[-i\nabla + \frac{1}{c} \mathbf{A}(\mathbf{r}) \right]^2 + \frac{\omega^2}{2} r^2 \\ &= -\frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} \right) - i \frac{B}{2c} \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right) + \frac{1}{2} \left(\omega^2 + \frac{B^2}{4c^2} \right) (x^2 + y^2), \end{aligned}$$

dove si è scelta la gauge "centrale" $A_x = -By/2$, $A_y = Bx/2$.

(a). Per $B = 0$ trovare lo spettro del sistema ponendo per semplicità $\omega = 1$.

(b). Sempre per $B = 0$ dire qual è la degenerazione dei primi tre livelli e scrivere tutte le corrispondenti autofunzioni.

Suggerimento: Il problema si risolve per separazione delle variabili; le prime tre autofunzioni di un oscillatore unidimensionale per $\omega = 1$ sono:

$$\varphi_0(x) = \left(\frac{1}{\pi} \right)^{\frac{1}{4}} e^{-\frac{x^2}{2}}, \quad \varphi_1(x) = \left(\frac{1}{\pi} \right)^{\frac{1}{4}} \sqrt{2} x e^{-\frac{x^2}{2}}, \quad \varphi_2(x) = \left(\frac{1}{\pi} \right)^{\frac{1}{4}} \frac{1}{\sqrt{2}} (2x^2 - 1) e^{-\frac{x^2}{2}}.$$

Dato inoltre che solo la normalizzazione relativa è importante, si suggerisce di trascurare il fattore comune $\pi^{-1/4}$.

(c). Per $B = 0$ l'Hamiltoniana è invariante per rotazioni attorno all'asse z . Nei casi nondegeneri dire qual è l'autovalore di L_z (momento angolare lungo z). Nei casi degeneri trovare gli autostati di L_z come combinazioni lineari degli autostati trovati per separazione delle variabili. Non si richiede di normalizzare tali combinazioni lineari.

Suggerimento:

$$\begin{aligned} e^{\pm i\varphi} &= \cos \varphi \pm i \sin \varphi = \frac{1}{r} (x \pm iy) \\ e^{\pm 2i\varphi} &= (e^{\pm i\varphi})^2 = \frac{1}{r^2} (x^2 - y^2 \pm 2ixy) \end{aligned} \tag{5.1}$$

(d). Chiamiamo $|\psi_i\rangle$ gli autostati trovati al punto precedente e E_i i corrispondenti autovalori. Usando il teorema di Hellmann-Feynmann si calcoli

$$\frac{dE_i}{dB} = \frac{1}{\langle \psi_i | \psi_i \rangle} \langle \psi_i | \frac{dH}{dB} | \psi_i \rangle$$

per ciascuno di essi a $B = 0$.

6 Diamagnetismo di un oscillatore armonico 2d

Il dipolo magnetico di una distribuzione di corrente $\mathbf{j}(\mathbf{r})$ in unità gaussiane è definito come

$$\mathbf{G} = \frac{1}{2c} \int d\mathbf{r} \mathbf{r} \times \mathbf{j}(\mathbf{r}). \tag{6.1}$$

Per un elettrone in uno stato stazionario $|\psi\rangle$ il momento magnetico \mathbf{G} ha due contributi: di spin e orbitale. In questo esercizio trascuriamo il termine di spin e consideriamo solo il termine orbitale. La definizione diventa

$$\mathbf{G} = -\frac{e}{2c} \langle \psi | \mathbf{r} \times \mathbf{v} | \psi \rangle, \quad (6.2)$$

dove l'operatore velocità è

$$\mathbf{v} = \frac{1}{m} \left[-i\hbar\nabla + \frac{e}{c} \mathbf{A}(\mathbf{r}) \right], \quad (6.3)$$

e $\mathbf{A}(\mathbf{r})$ è il potenziale vettore. Passando alle unità atomiche:

$$\mathbf{G} = -\frac{1}{2c} \langle \psi | \mathbf{r} \times \mathbf{v} | \psi \rangle, \quad \mathbf{v} = -i\nabla + \frac{1}{c} \mathbf{A}(\mathbf{r}). \quad (6.4)$$

Consideriamo adesso un elettrone confinato a muoversi nel piano (x, y) , soggetto ad una forza armonica isotropa e ad un campo magnetico \mathbf{B} perpendicolare al piano. L'Hamiltoniana bidimensionale si scrive:

$$\begin{aligned} H(x, y) &= \frac{1}{2} \left[-i\nabla + \frac{1}{c} \mathbf{A}(\mathbf{r}) \right]^2 + \frac{\omega_0^2}{2} r^2 \\ &= -\frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} \right) - i \frac{\omega_c}{2} \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right) + \frac{1}{2} \left(\omega_0^2 + \frac{\omega_c^2}{4} \right) (x^2 + y^2), \end{aligned} \quad (6.5)$$

dove si è scelta la gauge "centrale" $A_x = -By/2$, $A_y = Bx/2$, e si è posto $\omega_c = B/c$.

(a). Nel caso speciale $B = 0$ il problema è noto dalla teoria. Qual è l'energia dello stato fondamentale?

(b). Sia data la funzione d'onda normalizzata

$$\psi(x, y) = \sqrt{\frac{\alpha}{\pi}} e^{-\frac{\alpha}{2}(x^2+y^2)}.$$

Verificare che, per un particolare valore di α , la funzione $\psi(x, y)$ è autofunzione esatta di H . Qual è il valore di α ? Quanto vale l'autovalore corrispondente?

(c). Sviluppare l'energia dello stato fondamentale all'ordine più basso non nullo in B .

(d). Calcolare il momento di dipolo magnetico \mathbf{G} indotto dal campo (usando ovunque unità atomiche). Sviluppare l'espressione trovata all'ordine più basso non nullo in B .

Suggerimento: Potrebbe essere utile l'identità vettoriale $\mathbf{a} \times (\mathbf{b} \times \mathbf{c}) = (\mathbf{a} \cdot \mathbf{c})\mathbf{b} - (\mathbf{a} \cdot \mathbf{b})\mathbf{c}$

7 Oscillatore armonico 2d in campo elettrico e magnetico

Vogliamo studiare lo stato fondamentale di un oscillatore armonico bidimensionale di pulsazione ω_0 con carica $Q = -1$ a.u. in un campo elettrico \mathbf{E} e magnetico \mathbf{B} costanti. \mathbf{E} giace nel piano (x, y) mentre \mathbf{B} è normale ad esso. L'Hamiltoniana del sistema in unità atomiche è

$$H = \frac{1}{2} \left[-i\nabla + \frac{1}{c} \mathbf{A}(\mathbf{r}) \right]^2 + \frac{1}{2} \omega_0^2 r^2 + \mathbf{E} \cdot \mathbf{r},$$

dove \mathbf{r} è un vettore bidimensionale.

Nel caso $\mathbf{E} = 0$ la soluzione è semplice se si adotta la gauge "centrale" $\mathbf{A}(\mathbf{r}) = \frac{1}{2} \mathbf{B} \times \mathbf{r}$. Ponendo $\omega_c = |\mathbf{B}|/c$ l'Hamiltoniana diventa

$$H = \frac{1}{2} \left[\left(-i \frac{\partial}{\partial x} - \frac{1}{2} \omega_c y \right)^2 + \left(-i \frac{\partial}{\partial y} + \frac{1}{2} \omega_c x \right)^2 \right] + \frac{1}{2} \omega_0^2 r^2,$$

il cui stato fondamentale esatto è:

$$\psi_0(\mathbf{r}) \propto e^{-\frac{\varepsilon}{2} r^2}, \quad \omega = \sqrt{\omega_0^2 + \frac{1}{4} \omega_c^2}; \quad \varepsilon_0 = \omega = \omega_0 \sqrt{1 + \frac{\omega_c^2}{4\omega_0^2}}.$$

(a). Confrontare questa soluzione nel caso $\omega_0 = 0$ e confrontare con quanto noto per i livelli di Landau in 2d.

(b). Anche nel caso $\mathbf{B} = 0$ la soluzione è semplice. Si trovi lo stato fondamentale esatto per \mathbf{E} arbitrario e $\mathbf{B} = 0$.

Suggerimento: Si sfrutti l'identità:

$$\frac{1}{2}\omega_0^2 r^2 + \mathbf{E} \cdot \mathbf{r} = \frac{1}{2}\omega_0^2 \left| \mathbf{r} + \frac{1}{\omega_0^2} \mathbf{E} \right|^2 - \frac{E^2}{2\omega_0^2}.$$

(c). Usando i risultati precedenti, si trovi lo stato fondamentale esatto nel caso generale $\mathbf{E} \neq 0$ e $\mathbf{B} \neq 0$.

Suggerimento: Usare la gauge $\tilde{\mathbf{A}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{2}\mathbf{B} \times (\mathbf{r} - \mathbf{r}_0)$, con un valore opportuno di \mathbf{r}_0 .

8 Dipolo di LiH

Consideriamo la molecola di LiH con una distanza di legame R . Trascuriamo il guscio interno di Li e consideriamo solo i due elettroni di valenza, nella approssimazione LCAO a base minimale. Siano $|\chi_1\rangle$ e $|\chi_2\rangle$ gli orbitali 2s del Li e 1s di H, rispettivamente:

$$\chi_1(\mathbf{r}) = \varphi_{2s}(\mathbf{r}), \quad \chi_2(\mathbf{r}) = \varphi_{1s}(|\mathbf{r} - \mathbf{R}|).$$

Come al solito trascuriamo gli integrali di sovrapposizione tra i due orbitali atomici: $\langle \chi_1 | \chi_2 \rangle = 0$; trascuriamo anche l'elemento di matrice $\langle \chi_1 | \mathbf{r} | \chi_2 \rangle = 0$. Gli elementi di matrice dell'Hamiltoniana siano:

$$\langle \chi_1 | H | \chi_1 \rangle = \alpha + \Delta\alpha; \quad \langle \chi_2 | H | \chi_2 \rangle = \alpha - \Delta\alpha; \quad \langle \chi_1 | H | \chi_2 \rangle = \beta.$$

Poichè H è più elettronegativo di Li, si ha $\Delta\alpha > 0$; come al solito, $\beta < 0$.

Lo stato fondamentale si ottiene occupando doppiamente un solo orbitale molecolare; nelle nostre approssimazioni esso ha la forma più generale (normalizzata):

$$|\varphi\rangle = \cos\vartheta |\chi_1\rangle + \sin\vartheta |\chi_2\rangle.$$

(a). Per descrivere lo stato fondamentale basta considerare $0 \leq \vartheta \leq \pi/2$. Perché?

(b). Calcolare il dipolo d della molecola in funzione di ϑ in unità atomiche. Per quale valore di ϑ il modulo di d assume valore minimo? Per quale valore di ϑ il modulo di d assume valore massimo? In che direzione punta d ?

Suggerimento: Il nucleo di Li ha una carica $Z = 3$; i due elettroni del guscio interno schermano una parte di questa carica. L'insieme di nucleo più guscio interno (chiamato in gergo "ion core") contribuisce al dipolo per una carica +1.

(c). Calcolare l'energia dell'orbitale occupato (HOMO) e il corrispondente valore di ϑ in funzione di $\alpha, \Delta\alpha, \beta$.

(d). Per quali valori di $\alpha, \Delta\alpha, \beta$ il dipolo assume valore minimo? Per quali valori esso assume valore massimo?

9 Polarizzabilità di H_2^+

Consideriamo lo ione molecolare H_2^+ in un campo elettrico esterno \mathbf{E} , la cui Hamiltoniana è:

$$H = H^{(0)} + \Delta H, \quad \Delta H = \mathbf{E} \cdot \mathbf{r}, \quad (9.1)$$

dove $H^{(0)}$ è l'Hamiltoniana imperturbata di H_2^+ nelle approssimazioni usuali (nonrelativistica, massa dei nuclei infinita).

Vogliamo risolvere questo problema nella semplice approssimazione LCAO, sulla base dei due orbitali $1s$ degli atomi di H isolati:

$$\chi_1(\mathbf{r}) = \varphi_{1s}(|\mathbf{r} + \mathbf{R}/2|) \quad ; \quad \chi_2(\mathbf{r}) = \varphi_{1s}(|\mathbf{r} - \mathbf{R}/2|). \quad (9.2)$$

Trascuriamo per semplicità la sovrapposizione tra i due orbitali atomici: $\langle \chi_i | \chi_j \rangle = \delta_{ij}$; trascuriamo anche l'elemento di matrice $\langle \chi_1 | \mathbf{r} | \chi_2 \rangle = 0$.

Gli elementi di matrice dell'Hamiltoniana imperturbata sono:

$$\langle \chi_1 | H^{(0)} | \chi_1 \rangle = \langle \chi_2 | H^{(0)} | \chi_2 \rangle = \alpha \quad ; \quad \langle \chi_1 | H^{(0)} | \chi_2 \rangle = \langle \chi_2 | H^{(0)} | \chi_1 \rangle = \beta, \quad (9.3)$$

dove α e β sono funzioni note di R (con $\beta < 0$). È noto dalla teoria che per $\mathbf{E} = 0$ lo stato fondamentale normalizzato è (nelle approssimazioni date):

$$|\psi\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\chi_1\rangle + |\chi_2\rangle),$$

con energia $\alpha + \beta$.

(a). Calcolare gli elementi di matrice di ΔH sulla base, per una orientazione qualsiasi del campo rispetto alla direzione del legame.

(b). Trovare l'autovalore più basso dell'Hamiltoniana data.

(c). Per $\mathbf{E} \neq 0$ è conveniente scrivere gli stati LCAO nella forma (normalizzata)

$$|\psi\rangle = \cos \vartheta |\chi_1\rangle + \sin \vartheta |\chi_2\rangle.$$

Trovare il valore di ϑ per lo stato fondamentale in funzione di \mathbf{E} .

(d). Verificare che per $\mathbf{E} = 0$ si ritrova $\vartheta = \pi/4$.

(e). Calcolare il momento di dipolo $\mathbf{d} = -\int d\mathbf{r} \mathbf{r} |\psi(\mathbf{r})|^2$ in funzione di ϑ .

10 Trimerio Na_3 in configurazione equilatera

Consideriamo il trimerio Na_3 a ioni fissi nella geometria di triangolo equilatero. Trascuriamo gli elettroni dei gusci interni (core), e studiamo gli orbitali molecolari di valenza nell'approssimazione LCAO. Definiamo dunque la i -esima funzione di base come l'orbitale $3s$ dell'atomo i -esimo:

$$\chi_i(\mathbf{r}) = \varphi_{3s}(|\mathbf{r} - \mathbf{R}_i|).$$

Trascuriamo gli integrali di sovrapposizione: $\int d\mathbf{r} \chi_i(\mathbf{r}) \chi_j(\mathbf{r}) = \delta_{ij}$, e non cerchiamo di calcolare gli elementi di matrice dell'Hamiltoniana $H_{ij} = \int d\mathbf{r} \chi_i H \chi_j$ (che dunque lasciamo indicati), ma sfruttiamo la simmetria del problema.

(a). Si verifichi che una delle soluzioni è l'orbitale molecolare totalsimmetrico:

$$\varphi_0(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{3}}[\chi_1(\mathbf{r}) + \chi_2(\mathbf{r}) + \chi_3(\mathbf{r})].$$

Per come è fatta l'Hamiltoniana, questo è l'orbitale di energia più bassa. In approssimazione LCAO ci sono tre orbitali in tutto: trovare i due rimanenti. Hanno energia uguale o diversa?

(b). Sapendo che nel trimerio neutro ci sono tre elettroni di valenza, dire qual è la degenerazione totale (orbitale e di spin) dello stato fondamentale.

Suggerimento: Quanti diversi determinanti di Slater (aventi la stessa energia) posso formare con gli orbitali trovati?

(c). Dire qual è la degenerazione totale dello stato fondamentale per lo ione Na_3^+ . Idem per lo ione Na_3^- .

(d). L'Hamiltoniana è indipendente dallo spin. Dunque il modulo quadro dello spin totale, e la componente z di esso, sono buoni numeri quantici. Dire quali valori sono permessi nello stato fondamentale, per i tre diversi casi (in ordine di difficoltà): Na_3^+ ; Na_3 ; Na_3^- .

11 Potenziale elettrostatico in un cristallo

Sia dato un reticolo di Bravais di vettori diretti \mathbf{R}_l e di vettori reciproci \mathbf{G}_m , questi ultimi numerati in modo che sia $\mathbf{G}_0 = (0, 0, 0)$. La distribuzione di carica totale (nuclei ed elettroni) si scrive come serie di Fourier:

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_m \rho_m e^{i\mathbf{G}_m \cdot \mathbf{r}}.$$

Consideriamo un cristallo con un atomo per cella e supponiamo che la distribuzione di carica si possa scrivere come sovrapposizione di distribuzioni atomiche:

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_l \rho_{\text{at}}(|\mathbf{r} - \mathbf{R}_l|),$$

dove la distribuzione atomica $\rho_{\text{at}}(r)$ è sferica e neutra. Di essa supponiamo di conoscere la trasformata di Fourier:

$$\tilde{\rho}_{\text{at}}(k) = \int d\mathbf{r} \rho_{\text{at}}(r) e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} = \frac{4\pi}{k} \int_0^\infty dr r \rho_{\text{at}}(r) \sin kr.$$

(a). Dare l'espressione di ρ_m in funzione di $\tilde{\rho}_{\text{at}}(k)$.

(b). Dire quanto valgono ρ_0 e $\tilde{\rho}_{\text{at}}(0)$. Perché?

(c). Sia $\phi(\mathbf{r})$ il potenziale elettrostatico nel cristallo. Trovarne i coefficienti di Fourier in funzione di ρ_m .

Suggerimento: Usare l'equazione di Poisson $\nabla^2 \phi(\mathbf{r}) = -4\pi \rho(\mathbf{r})$.

(d). Il coefficiente ϕ_0 è univocamente determinato? Perché?

(e). Indichiamo con $\phi_{\text{at}}(r)$ il potenziale sferico generato da un atomo isolato, dove la costante è scelta in modo che $\phi_{\text{at}}(\infty) = 0$. Supponiamo inoltre che $\phi_{\text{at}}(r)$ tenda a zero esponenzialmente (con tutte le sue derivate) per $r \rightarrow \infty$. Esprimere ϕ_0 in funzione di $\rho_{\text{at}}(r)$.

Suggerimento: Integrare $4\pi \int_0^\infty dr r^2 \phi_{\text{at}}(r)$ due volte per parti, usando l'equazione di Poisson per funzioni sferiche nella forma: $\frac{d^2}{dr^2} [r\phi(r)] = -4\pi [r\rho(r)]$.

(f). Confrontare il valore di ϕ_0 con $\lim_{k \rightarrow 0} \tilde{\rho}_{\text{at}}(k)/k^2$.

Suggerimento: Sviluppare $\sin kr$ fino al terzo ordine incluso.

12 Energia elettrostatica in un cristallo

Sia dato un reticolo di Bravais di vettori reciproci \mathbf{G} . La distribuzione di carica totale (nuclei ed elettroni) si scrive come serie di Fourier:

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} \rho_{\mathbf{G}} e^{i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}}.$$

Il potenziale elettrostatico nel cristallo si scrive pure come serie di Fourier:

$$\phi(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} \phi_{\mathbf{G}} e^{i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}}.$$

(a). Quanto vale $\rho_{\mathbf{G}}$ per $\mathbf{G} = 0$?

(b). Trovare i coefficienti $\phi_{\mathbf{G}}$ in funzione dei $\rho_{\mathbf{G}}$.

Suggerimento: Usare l'equazione di Poisson. In unità di Gauss: $\nabla^2 \phi(\mathbf{r}) = -4\pi\rho(\mathbf{r})$.

(c). Il coefficiente $\phi_{\mathbf{G}}$ per $\mathbf{G} = 0$ è univocamente determinato? Perché?

(d). L'energia elettrostatica per cella è per definizione

$$\mathcal{E} = \frac{1}{2} \int_{\text{cell}} d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r})\phi(\mathbf{r}).$$

Scrivere l'espressione di \mathcal{E} in funzione dei $\rho_{\mathbf{G}}$.

Suggerimento: Sfruttare il fatto che le funzioni $\rho(\mathbf{r})$ e $\phi(\mathbf{r})$ sono reali e quindi $\rho_{-\mathbf{G}} = \rho_{\mathbf{G}}^*$, $\phi_{-\mathbf{G}} = \phi_{\mathbf{G}}^*$

(e). La densità di energia elettrostatica in un campo elettrico $\mathbf{E}(\mathbf{r})$ è in generale, in unità di Gauss, data da $|\mathbf{E}(\mathbf{r})|^2/(8\pi)$. Secondo questa formula l'energia elettrostatica per cella è dunque:

$$\mathcal{E} = \frac{1}{8\pi} \int_{\text{cell}} d\mathbf{r} |\mathbf{E}(\mathbf{r})|^2,$$

Scrivere anche questa energia in funzione dei $\rho_{\mathbf{G}}$ e confrontare con il risultato precedente.

Suggerimento: Il campo elettrico microscopico nel solido è $\mathbf{E}(\mathbf{r}) = -\nabla\phi(\mathbf{r})$.

13 Tight-binding 1d a primi vicini

L'Hamiltoniana elettronica di un solido unidimensionale in unità atomiche è:

$$H = -\frac{1}{2} \frac{d^2}{dx^2} + U(x),$$

con $U(x)$ periodica di periodo a : $U(x+a) = U(x)$. Consideriamo una sola banda di energia di questo solido, e approssimiamo le funzioni di Bloch corrispondenti con:

$$\psi_k(x) \propto \sum_{l=-\infty}^{\infty} e^{ilk a} e^{-|x-la|}, \quad k \in \left(-\frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a}\right].$$

(a). Dimostrare che le funzioni d'onda di questa forma soddisfano il teorema di Bloch. Scrivere esplicitamente la funzione $u_k(x)$ e mostrare che essa è periodica.

(b). Mostrare che a centro zona ed a bordo zona le funzioni di Bloch sono reali. Mostrare inoltre che la funzione di Bloch di centro zona non ha nodi (legante), mentre quella di bordo zona ha nodi nei punti $a/2 + la$ (antilegante).

(c). Calcolare i coefficienti di Fourier della funzione periodica $u_k(x)$ per ogni assegnato k .

Suggerimento: Usare la stessa identità vista per separare fattori di forma e fattori di struttura:

$$\sum_{l=-\infty}^{\infty} \int_0^a f(x-la) dx \longrightarrow \int_{-\infty}^{\infty} f(x) dx$$

14 Bande e densità degli stati 1d (i)

(a). Si calcoli la densità degli stati nell'energia per un elettrone libero in una dimensione confinato in un segmento di lunghezza L , includendo anche il fattore 2 per lo spin. Considerando poi un gas unidimensionale di elettroni non interagenti, calcolare l'energia di Fermi in funzione della densità lineare N/L . Dire quanto vale la densità degli stati al livello di Fermi.

(b). Si consideri ora il caso di un potenziale periodico di periodo a , nella semplice approssimazione LCAO (tight binding) con un orbitale per cella ed interazione troncata ai primi vicini. Gli elementi di matrice dell'Hamiltoniana sono dunque

$$H_{l,l'} = \alpha \delta_{l,l'} + \beta (\delta_{l,l'+1} + \delta_{l,l'-1}),$$

dove come al solito l è l'indice di cella, $\beta < 0$, e gli orbitali si suppongono ortonormali ($S_{l,l'} = \delta_{l,l'}$). Scrivere l'espressione della struttura di banda $\varepsilon(k)$ e calcolare la densità degli stati di singola particella nell'energia per questo caso (includendo anche qui il fattore 2 per lo spin).

(c). Supponendo di avere un elettrone per cella, il cristallo unidimensionale è metallico. Calcolare l'energia di Fermi.

(d). Calcolare la densità degli stati al livello di Fermi. Mostrare che la densità degli stati al livello di Fermi per unità di lunghezza è funzione solo di β e della densità lineare di elettroni $1/a$.

(e). Considerare un gas di elettroni liberi studiato in **a** alla densità $N/L = 1/a$. Confrontare la sua densità degli stati al livello di Fermi per unità di lunghezza con quella trovata al punto precedente, e dire per quale valore di β le due quantità sono uguali.

15 Bande e densità degli stati 1d (ii)

Sia dato un solido periodico unidimensionale, di costante reticolare a . Supponiamo che le due bande di energia più basse abbiano la forma in eV (non in unità atomiche)

$$\varepsilon(k) = -10 \mp \sqrt{25 + 24 \cos ka}.$$

(a). Fare un grafico schematico di queste due bande.

(b). Fare un grafico schematico della densità degli stati (di singola particella) nell'energia $\mathcal{D}(\varepsilon)$.

(c). Dire quanto vale l'energia di Fermi ε_F se il numero di elettroni per cella è $\nu = 1, 2, 3, 4$.

(d). Per i primi tre casi ($\nu = 1, 2, 3$) si dica se il solido unidimensionale è isolante o metallico.

(e). Nei casi metallici, si calcoli la densità degli stati al livello di Fermi $\mathcal{D}(\varepsilon_F)$.

16 Tight-binding 1d a secondi vicini

Si consideri il caso di un potenziale periodico unidimensionale di periodo a , nella semplice approssimazione LCAO (tight binding) con un orbitale per cella. A differenza di quanto facciamo di solito, qui tronchiamo l'interazione ai secondi vicini e non ai primi. Gli elementi di matrice dell'Hamiltoniana sono dunque

$$H_{l,l'} = \alpha \delta_{l,l'} + \beta (\delta_{l,l'+1} + \delta_{l,l'-1}) + \beta' (\delta_{l,l'+2} + \delta_{l,l'-2}),$$

dove l è l'indice di cella e gli orbitali si suppongono ortonormali ($S_{l,l'} = \delta_{l,l'}$). Come al solito, $\beta < 0$, mentre prendiamo β' di segno qualsiasi ma con la condizione $|\beta'| < |\beta|/4$.

(a). Scrivere l'espressione della struttura di banda $\varepsilon(k)$.

(b). Mostrare che, grazie alla condizione $|\beta'| < |\beta|/4$, la funzione $\varepsilon(k)$ è monotona crescente nella parte destra della prima zona di Brillouin e decrescente nella parte sinistra.

(c). Supponendo di avere un elettrone per cella, il cristallo unidimensionale è metallico. Calcolare l'energia di Fermi.

17 Tight-binding a due bande 1d

Consideriamo un solido unidimensionale con due atomi (di specie chimica diversa) per cella, situati nelle posizioni x_{ls} . Come al solito l è un indice di cella ($1 < l < N$), ed s è un indice di base ($s = 1, 2$). Le posizioni siano

$$x_{l1} = la, \quad x_{l2} = (l + \frac{1}{2})a,$$

come da disegno. Vogliamo trovare le bande di energia con il metodo LCAO e base minimale: un orbitale per atomo. Se $\tilde{\chi}_1(x)$ e $\tilde{\chi}_2(x)$ sono due funzioni reali normalizzate centrate in $x = 0$, la base è:

$$\chi_{ls}(x) = \tilde{\chi}_s(x - x_{ls}).$$

Come al solito supponiamo la base ortonormale:

$$\delta_{ll'}\delta_{ss'} = \langle \chi_{ls} | \chi_{l's'} \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} dx \tilde{\chi}_s(x - x_{ls}) \tilde{\chi}_{s'}(x - x_{l's'});$$

Supponiamo inoltre che gli elementi di matrice dell'Hamiltoniana siano della forma:

$$\begin{aligned} \langle \chi_{l1} | H | \chi_{l'1} \rangle &= \alpha_1 \delta_{ll'} & \langle \chi_{l2} | H | \chi_{l'2} \rangle &= \alpha_2 \delta_{ll'} \\ \langle \chi_{l1} | H | \chi_{l'2} \rangle &= \beta (\delta_{ll'} + \delta_{l, l'+1}) & \langle \chi_{l2} | H | \chi_{l'1} \rangle &= \beta (\delta_{ll'} + \delta_{l, l'-1}). \end{aligned}$$

Il modello dipende da tre parametri, poichè si suppongono diversi da zero solo gli elementi di matrice sul sito (α_1 ed α_2) e quelli tra siti primi vicini (β , con $\beta < 0$). Si noti che in siti primi vicini gli atomi sono sempre di specie chimica diversa.

Le funzioni d'onda LCAO si possono scrivere nella forma

$$\varphi_k(x) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{s=1}^2 \sum_{l=1}^N c_s(k) e^{ikx_{ls}} \chi_{ls}(x),$$

dove si è preso un cristallo unidimensionale con N celle, e si suppone k compatibile con N .

(a). Mostrare che la condizione di normalizzazione è equivalente ad imporre $|c_1(k)|^2 + |c_2(k)|^2 = 1$.

(b). Mostrare che $\varphi_k(x)$ soddisfa il teorema di Bloch.

(c). Scrivere il valore di aspettazione $\langle \varphi_k | H | \varphi_k \rangle$ e mostrare che per un k fissato esso è una forma quadratica nelle due variabili $c_1(k)$ e $c_2(k)$.

Suggerimento: Nella somma doppia su s, s' si studino separatamente i quattro termini: 11, 22, 12, 21.

(d). Si diagonalizzi la matrice 2×2 per un k arbitrario e si trovi la struttura di banda $\varepsilon(k)$.

(e). Supponendo che ci siano due elettroni per cella, mostrare che il sistema è isolante se $\alpha_1 \neq \alpha_2$ e metallico se $\alpha_1 = \alpha_2$.

Suggerimento: La distanza tra le due bande è minima a bordo zona.

18 Polimero lineare

Consideriamo una molecola organica lineare, e ci interessiamo solo degli orbitali π del carbonio in una direzione assegnata, nell'approssimazione LCAO. Il nostro sistema è dunque una catena lineare C_n , con un orbitale per atomo, dove però non imponiamo condizioni al contorno periodiche.

Come al solito supponiamo che gli n orbitali χ_i siano ortonormali e che l'interazione sia troncata ai primi vicini. Gli elementi di matrice dell'Hamiltoniana sono dunque

$$H_{i,j} = \alpha \delta_{i,j} + \beta (\delta_{i,j+1} + \delta_{i,j-1}),$$

con α e β negativi.

(a). Mostrare che gli autovettori LCAO sono della forma

$$\psi^{(m)} \propto \sum_{i=1}^n \sin\left(\frac{\pi im}{n+1}\right) \chi_i \quad (18.1)$$

e trovare i corrispondenti autovalori ε_m .

Suggerimento: $\sin(a+b) + \sin(a-b) = 2 \sin a \cos b$.

(b). Gli autovalori di singola particella ε_m sono degeneri o no? Lo stato fondamentale del sistema ad n elettroni è degenero o no?

Suggerimento: Si considerino separatamente n pari ed n dispari.

(c). Confrontare il risultato con il caso ben noto di catena infinita e condizioni al contorno periodiche, per il quale esiste una banda (continua) di energie permesse. Mostrare che gli autovalori discreti del problema dato sono contenuti in questa banda, e diventano densi nel limite $n \rightarrow \infty$.

(d). Calcolare la densità degli stati nell'energia per $n \gg 1$.

19 Bande del poliacetilene

Il poliacetilene (formula chimica C_nH_n) è un polimero lineare in cui tutti gli atomi giacciono in un piano, che chiameremo $z = 0$. Gli atomi di carbonio sono disposti a zig-zag nel piano; inoltre il polimero è alternante: ci sono alternativamente un legame doppio (corto) ed un legame semplice (lungo). Consideriamo solo gli orbitali π , i quali hanno un piano nodale per $z = 0$. In semplice approssimazione LCAO a base minimale, questi orbitali si esprimono come combinazione lineare di orbitali p_z degli atomi di C, mentre gli atomi di H non contribuiscono.

Nel limite di polimero infinito, possiamo considerare il nostro sistema come un solido unidimensionale (catena lineare) con due atomi di C per cella. Se x è una coordinata lungo la catena, gli atomi di C sono situati nelle posizioni x_{ls} . Come al solito l è un indice di cella ($-\infty < l < \infty$), ed s è un indice di base ($s = 1, 2$). Vogliamo trovare le bande di energia con il metodo LCAO e base minimale. Se $\tilde{\chi}$ è l'orbitale p_z centrato nell'origine, la base è:

$$\chi_{ls}(x) = \tilde{\chi}(x - x_{ls}).$$

Come al solito supponiamo la base ortonormale:

$$\delta_{ll'} \delta_{ss'} = \langle \chi_{ls} | \chi_{l's'} \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} dx \tilde{\chi}(x - x_{ls}) \tilde{\chi}(x - x_{l's'});$$

Supponiamo inoltre che gli elementi di matrice dell'Hamiltoniana siano della forma:

$$\begin{aligned} \langle \chi_{l1} | H | \chi_{l'1} \rangle &= \alpha \delta_{ll'} & ; & & \langle \chi_{l2} | H | \chi_{l'2} \rangle &= \alpha \delta_{ll'} \\ \langle \chi_{l1} | H | \chi_{l'2} \rangle &= \beta \delta_{ll'} + \beta' \delta_{l,l'+1} & ; & & \langle \chi_{l2} | H | \chi_{l'1} \rangle &= \beta \delta_{ll'} + \beta' \delta_{l,l'-1}. \end{aligned}$$

Il modello dipende da tre parametri, poichè si suppongono diversi da zero solo gli elementi di matrice sul sito (α) e quelli tra siti primi vicini: β per il legame semplice, e β' per il legame doppio (con $\beta, \beta' < 0$).

Le funzioni d'onda LCAO si scrivono nella forma

$$\varphi_k(x) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{s=1}^2 \sum_{l=1}^N c_s(k) e^{ikla} \chi_{ls}(x),$$

dove si è presa la catena con N celle, e si suppone k compatibile con N .

(a). Mostrare che la condizione di normalizzazione è equivalente ad imporre $|c_1(k)|^2 + |c_2(k)|^2 = 1$.

(b). Mostrare che $\varphi_k(x)$ soddisfa il teorema di Bloch.

(c). Scrivere il valore di aspettazione $\langle \varphi_k | H | \varphi_k \rangle$ e mostrare che per un k fissato esso è una forma quadratica nelle due variabili complesse $c_1(k)$ e $c_2(k)$.

Suggerimento: Nella somma doppia su s, s' si studino separatamente i quattro termini: 11, 22, 12, 21.

(d). Si diagonalizzi la matrice 2×2 per un k arbitrario e si trovi la struttura di banda $\varepsilon(k)$.

(e). Poichè ci sono due elettroni π per cella, mostrare che il polimero è isolante se $\beta \neq \beta'$ (alternante) e metallico se $\beta = \beta'$ (non alternante).

Suggerimento: La distanza tra le due bande è minima a bordo zona.

(f). Sperimentalmente nel poliacetilene la larghezza della banda di valenza è di 10 eV, il gap è 1.4 eV, ed il potenziale di ionizzazione è 8.5 eV. Quanto devono valere α, β e β' per riprodurre questi dati?

20 Metodo k·p

Si considerino le bande di energia di un elettrone in un potenziale periodico unidimensionale $U(x)$, e si scrivano gli stati di Bloch nella forma $\psi_{n,k}(x) = e^{ikx} u_{n,k}(x)$. Le funzioni periodiche $u_{n,k}(x)$ soddisfano all'equazione di Schrödinger $H(k)u_{n,k}(x) = \epsilon_n(k)u_{n,k}(x)$, con Hamiltoniana (in a.u.)

$$H(k) = \frac{1}{2}(p+k)^2 + U(x), \quad (20.1)$$

dove $p = -i \frac{d}{dx}$ è il momento canonico. Supponendo di conoscere autovalori e autofunzioni a k , vogliamo trovare quelli della banda più bassa ($n = 1$) a $k + \Delta k$ con la teoria delle perturbazioni.

(a). Sviluppare $H(k + \Delta k)$ al primo ordine in Δk e calcolare la correzione dell'energia $\Delta \epsilon_1 = \epsilon_1(k + \Delta k) - \epsilon_1(k)$ al primo ordine perturbativo.

(b). Dal risultato precedente è immediato calcolare $\frac{d\epsilon_1(k)}{dk}$. Questa derivata è una quantità vista nel corso?

(c). Scrivere l'espressione di $u_{1,k+\Delta k}(x)$ al primo ordine perturbativo in Δk .

(d). Per $k = 0$ (centro zona) la correzione $\Delta \epsilon_1$ è nulla al primo ordine perturbativo in Δk . Calcolare la correzione al secondo ordine, facendo attenzione al fatto che $H(\Delta k)$ contiene termini lineari e quadratici in Δk . Calcolare la derivata seconda di $\epsilon_1(k)$ per $k = 0$.

(e). Nel caso $U(x) = 0$ (reticolo vuoto) autovalori e autofunzioni sono noti esattamente. Quanto vale la derivata seconda della banda più bassa a centro zona? Questa derivata è uguale o diversa da quella approssimata trovata in (d)?

21 Funzioni di Wannier 1d

Si consideri la banda più bassa in un potenziale unidimensionale di periodo a . In tutto questo esercizio si usi per gli stati di Bloch la normalizzazione:

$$\frac{1}{a} \int_0^a dx |\psi_k(x)|^2 = 1. \quad (21.1)$$

Scriviamo le funzioni di Bloch nella forma LCAO:

$$\psi_k(x) = A \sum_{l=-\infty}^{\infty} e^{ikla} \chi(x-la), \quad (21.2)$$

dove gli orbitali localizzati sono ortonormali: $\int_{-\infty}^{\infty} dx \chi^*(x-la) \chi(x-l'a) = \delta_{ll'}$.

(a). Quanto vale la costante A ?

(b). Se la banda è completamente piena, la densità elettronica corrispondente si scrive nelle due forme:

$$n(x) = B \int_{-\frac{\pi}{a}}^{\frac{\pi}{a}} dk |\psi_k(x)|^2 = C \sum_{l=-\infty}^{\infty} |\chi(x-la)|^2. \quad (21.3)$$

Si trovino i valori di B e di C (tenendo conto del fattore 2 per lo spin).

(c). Si risolva il problema inverso: nota $\psi_k(x)$, si trovi $\chi(x)$.

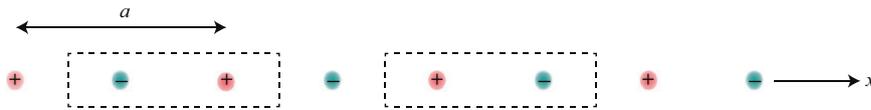
Suggerimento: Integrare l'equazione che definisce $\psi_k(x)$ sulla zona di Brillouin unidimensionale.

(d). Verificare esplicitamente che le funzioni localizzate trovate al punto precedente sono ortonormali.

Suggerimento: Con la nostra scelta della normalizzazione vale l'identità $\int_{-\infty}^{\infty} dx \psi_k^*(x) \psi_{k'}(x) = 2\pi \delta(k-k')$.

22 Polarizzazione indotta da un fonone 1d

Consideriamo un solido ionico unidimensionale di costante reticolare a , con cariche $\pm Q$ sugli ioni, come schematizzato in figura:



Convenzionalmente si definisce la polarizzazione macroscopica P come il dipolo per unità di lunghezza: dunque se d è il dipolo di una cella, si ha $P = d/a$. È ovvio che se scegliamo la cella di sinistra $P = Q/2$, e se scegliamo quella di destra $P = -Q/2$.

(a). È possibile scegliere una cella in modo che sia $P = 0$. Come è fatta?

(b). Consideriamo un fonone ottico di centro zona e prendiamo per semplicità le masse uguali. Una "istantanea" del sistema al tempo t mostra gli anioni spostati di una quantità u , e i cationi di $-u$. Quanto vale la polarizzazione indotta dal fonone $\Delta P(u) = P(u) - P(0)$? Rispondere alla domanda scegliendo: (i) la cella di sinistra; (ii) la cella di destra.

(c). Scrivere la somma di Madelung α nel caso $u \neq 0$. Non si chiede di sommare la serie, solo di scrivere l'espressione formale.

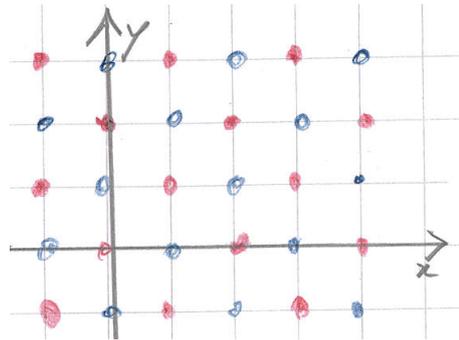
Suggerimento: Il Kittel riporta le seguenti due formule per il caso $u = 0$ e con $R = a/2$:

$$\frac{\alpha}{R} = 2 \left(\frac{1}{R} - \frac{1}{2R} + \frac{1}{3R} - \frac{1}{4R} + \dots \right); \quad \alpha = 2 \left(1 - \frac{1}{2} + \frac{1}{3} - \frac{1}{4} + \dots \right).$$

Generalizzarle per il caso $u \neq 0$; fare attenzione ai segni (per definizione $\alpha > 0$, ma l'energia Coulombiana è proporzionale a $-\alpha/R$).

(d). In questa ultima domanda consideriamo invece un fonone acustico di centro zona. In questo caso cationi ed anioni sono spostati di una uguale quantità u . Quanto vale $\Delta P(u)$ nei due casi (i) e (ii)?

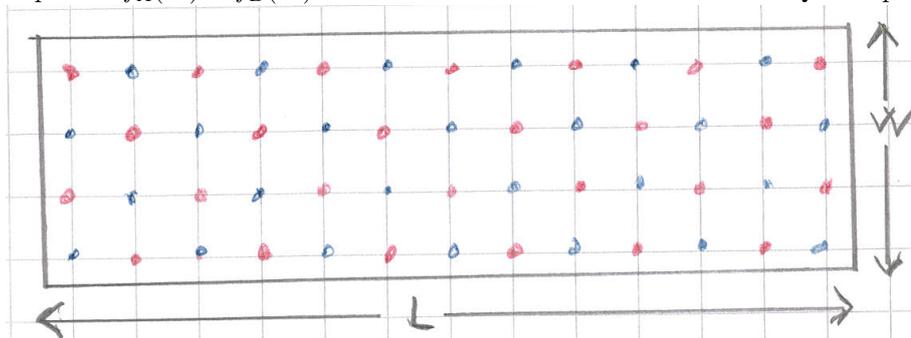
23 Dipolo di un cristallite 2d



(a). Si consideri il reticolo binario bidimensionale schematizzato in figura; sia R la distanza tra primi vicini. In funzione di R si scrivano i vettori fondamentali del reticolo \mathbf{a}_1 , \mathbf{a}_2 e i vettori della base \mathbf{R}_s . Si disegni una cella fondamentale.

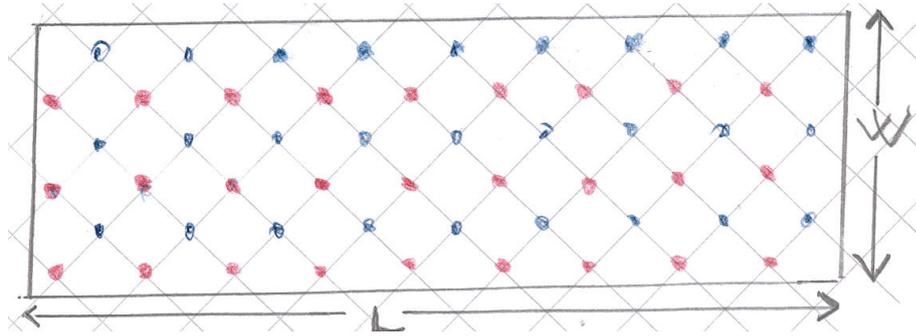
(b). Sempre in funzione di R , si trovino i vettori fondamentali del reticolo reciproco e si disegni la prima zona di Brillouin. Supponendo di conoscere i fattori di forma atomici $f_A(\mathbf{m})$ e $f_B(\mathbf{m})$ delle due specie atomiche, scrivere l'espressione del fattore di struttura $S_{\mathbf{m}}$.

(c). Nel caso speciale $f_A(\mathbf{m}) = f_B(\mathbf{m})$ alcuni fattori di struttura si annullano. Quali e perchè?



(d). Consideriamo adesso un "cristallite" ritagliato (clivato) dal reticolo dato come da figura qui sopra, avente lunghezza L e larghezza W ; supponiamo che nei siti rossi ci sia una carica puntiforme $-Q$, e in quelli blu una carica $+Q$. Se ci sono M righe e N colonne, l'area del cristallite è $A = LW = MNR^2$.

Dire per quali valori di M ed N il cristallite è neutro. Nei casi in cui è neutro, si calcoli il momento di dipolo elettrico del cristallite in funzione di Q, R, L, W . Tale dipolo è estensivo (proporzionale all'area) oppure no?



(e). Prendiamo adesso un cristallite clivato in maniera diversa, come da figura qui sopra, avente lunghezza L e larghezza W , supponendo sempre che nei siti rossi ci sia una carica puntiforme $-Q$, e in quelli blu una carica $+Q$. Consideriamo solo il caso in cui il numero di righe e il numero di colonne sono entrambi pari: questo garantisce che il cristallite è neutro. Si calcoli il momento di dipolo elettrico del cristallite in funzione di Q, R, L, W . Tale dipolo è estensivo oppure no?

24 Corrente in un campo elettrico 1d

Si consideri una particella unidimensionale in un campo elettrico uniforme E . L'equazione di Schrödinger dipendente dal tempo (in a.u.) è:

$$\left(-\frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + Ex\right) \psi(x, t) = i \frac{\partial}{\partial t} \psi(x, t).$$

Nel caso di $E=0$ (particella libera) una soluzione stazionaria è della forma:

$$\psi_0(x, t) \propto e^{ik_0 x} e^{-i\epsilon t} = e^{i(k_0 x - \frac{1}{2} k_0^2 t)}.$$

(a). Calcolare la corrente j_0 trasportata dallo stato ψ_0 (senza specificare la normalizzazione). Essa dipende dal tempo?

(b). Mostrare che nel caso di $E \neq 0$ una soluzione non stazionaria si può scrivere esattamente nella forma

$$\psi(x, t) \propto e^{i[k(t)x - \frac{1}{2} \int_0^t k^2(t') dt']},$$

e trovare esplicitamente la funzione $k(t)$ imponendo la condizione iniziale $\psi(x, 0) = \psi_0(x, 0)$.

Osservazione: La soluzione trovata corrisponde ad una accensione brusca del campo a $t=0$.

(c). Calcolare la corrente j trasportata dallo stato ψ . Essa dipende dal tempo? Con quale legge?

(d). Le correnti j_0 e j dipendono dalla posizione x ? Perché?

Lo stesso problema fisico (particella in campo elettrico costante) si può studiare in una gauge diversa con un'Hamiltoniana che dipende dal tempo ma non da x :

$$\frac{1}{2} \left(-i \frac{\partial}{\partial x} - Et\right)^2 \tilde{\psi}(x, t) = i \frac{\partial}{\partial t} \tilde{\psi}(x, t).$$

(e). Trovare la soluzione $\tilde{\psi}(x, t)$ che soddisfa la condizione iniziale $\tilde{\psi}(x, 0) = \psi_0(x, 0)$, corrispondente all'accensione brusca del campo (come sopra). Le funzioni d'onda nelle due diverse gauge $\tilde{\psi}(x, t)$ e $\psi(x, t)$ sono uguali o diverse?

(f). Calcolare la corrente \tilde{j} trasportata dallo stato $\tilde{\psi}$. Le correnti \tilde{j} e j nelle due diverse gauge sono uguali o diverse? Perché?

25 Corrente dopo impulso istantaneo

Consideriamo un elettrone libero in una dimensione. Supponiamo che per $t < 0$ esso sia in uno stato stazionario di momento k_0 :

$$\psi_0(x, t) \propto e^{ik_0x} e^{-i\varepsilon t} = e^{i(k_0x - \frac{1}{2}k_0^2 t)}.$$

Al tempo $t = 0$ applichiamo un impulso istantaneo (campo elettrico) $E(t) = \tilde{E}\delta(t)$; si noti che \tilde{E} ha le dimensioni di un campo per un tempo. Conviene adottare la gauge del potenziale vettore, dove l'Hamiltoniana perturbata in a.u. è:

$$H = \frac{1}{2} \left[-i \frac{\partial}{\partial x} - \tilde{E}\vartheta(t) \right]^2.$$

Infatti in questa Hamiltoniana abbiamo posto il potenziale vettore uguale ad $A(t) = -c\tilde{E}\vartheta(t)$; ad esso corrisponde il campo

$$E(t) = -\frac{1}{c} \frac{\partial A(t)}{\partial t} = \tilde{E}\delta(t).$$

(a). Calcolare la corrente $j(x, t)$ trasportata dallo stato ψ_0 per $t < 0$ (senza specificare la normalizzazione). Essa dipende da x e/o da t ?

(b). Calcolare la corrente $j(r, t)$ trasportata dallo stato ψ per $t > 0$ (senza specificare la normalizzazione). Essa dipende da x e/o da t ? La corrente a $t > 0$ è uguale o diversa da quella a $t < 0$? L'energia (cinetica) dell'elettrone è uguale o diversa da quella a $t < 0$?

Osservazione: La corrente è gauge-invariante. Il problema si può anche risolvere nella gauge del potenziale scalare, in cui l'Hamiltoniana è $H = H_0 + \tilde{E}\delta(t)x$. Mi sembra però che per questa via la probabilità di commettere errori sia più alta.

26 Livello di Landau in campo elettrico

Consideriamo elettroni liberi confinati in un piano e soggetti a un campo B uniforme normale al piano e ad un campo elettrico E diretto lungo x . Nella gauge detta di Landau si ha $A_x = 0$, $A_y = Bx$, e l'Hamiltoniana è:

$$H = \frac{\hbar^2}{2m} \left[-\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \left(-i \frac{\partial}{\partial y} + \frac{e}{\hbar c} Bx \right)^2 \right] + eEx.$$

Conviene ridefinire $\ell = \sqrt{\frac{\hbar c}{eB}}$ e inoltre passare alle unità atomiche, dunque $\ell = \sqrt{\frac{c}{B}}$. L'Hamiltoniana diventa

$$H = \frac{1}{2} \left[-\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \left(-i \frac{\partial}{\partial y} + \frac{x}{\ell^2} \right)^2 \right] + Ex.$$

Le autofunzioni possono essere scelte nella forma $\psi_k(x, y) = e^{iky}\varphi_k(x)$, dove per ogni fissato k la $\varphi_k(x)$ obbedisce all'equazione agli autovalori unidimensionale

$$\begin{aligned} -\frac{1}{2}\varphi_k''(x) + \frac{1}{2}\left(k + \frac{x}{\ell^2}\right)^2\varphi_k(x) + Ex\varphi_k(x) &= \epsilon_k\varphi_k(x). \\ -\frac{1}{2}\varphi_k''(x) + \frac{1}{2\ell^4}(x + \ell^2k)^2\varphi_k(x) + Ex\varphi_k(x) &= \epsilon_k\varphi_k(x). \end{aligned}$$

(a). Trovare lo spettro nel caso $E = 0$.

Suggerimento: Questo è il caso standard dei livelli di Landau. Si noti che in unità atomiche $\omega_c = B/c = 1/\ell^2$.

(b). Sempre per $E = 0$, trovare l'autofunzione (non normalizzata) del livello più basso, per ogni fissato k .

(c). Per $E \neq 0$, trovare lo spettro per ogni fissato k .

Suggerimento: Si sfrutti l'identità

$$\frac{1}{2}(\xi + a)^2 + b\xi = \frac{1}{2}(\xi + a + b)^2 - \frac{1}{2}b^2 - ab$$

(d). Per $E \neq 0$, trovare l'autofunzione (non normalizzata) del livello più basso, per ogni fissato k .

27 Corrente in un Livello di Landau

Consideriamo elettroni liberi confinati in un piano e soggetti a un campo B uniforme normale al piano. Nella gauge detta di Landau si ha $A_x = 0$, $A_y = Bx$, e l'Hamiltoniana è:

$$H = \frac{\hbar^2}{2m} \left[-\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \left(-i\frac{\partial}{\partial y} + \frac{e}{\hbar c} Bx \right)^2 \right].$$

Conviene ridefinire $\ell = \sqrt{\frac{\hbar c}{eB}}$ e riscrivere

$$H = \frac{\hbar^2}{2m} \left[-\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \left(-i\frac{\partial}{\partial y} + \frac{x}{\ell^2} \right)^2 \right].$$

Si noti che le componenti x e y dell'operatore velocità sono

$$v_x = -\frac{i\hbar}{m} \frac{\partial}{\partial x}, \quad v_y = \frac{\hbar}{m} \left(-i\frac{\partial}{\partial y} + \frac{x}{\ell^2} \right).$$

È noto che per questa Hamiltoniana i livelli sono discreti, e che le autofunzioni corrispondenti al livello più basso possono essere scelte nella forma

$$\psi_k(x, y) = e^{iky} \varphi_k(x) = e^{iky} \chi(x + \ell^2 k), \quad \chi(x) = \left(\frac{1}{\pi \ell^2} \right)^{1/4} e^{-x^2/(2\ell^2)},$$

dove k è un qualunque numero reale. La $\chi(x)$ così scritta è normalizzata su $(-\infty, \infty)$.

(a). Calcolare la corrente nello stato di k generico, senza preoccuparsi della normalizzazione:

$$j_x(x, y) \propto \psi_k^*(x, y) v_x \psi_k(x, y) + \text{c.c.}, \quad j_y(x, y) \propto \psi_k^*(x, y) v_y \psi_k(x, y) + \text{c.c.}$$

Fare uno schema di come fluisce questa corrente.

(b). Adesso si impongano condizioni al contorno periodiche in y : $\psi(x, y) = \psi(x, y + L)$ per ogni (x, y) . Solo alcuni valori di k sono permessi: quali? Scrivere la generica funzione normalizzata.

(c). Considerando adesso elettroni non interagenti e occupando tutti i k permessi di cui al punto precedente si ottiene la densità

$$n(x, y) = \sum_{k \in \text{permessi}} |\psi_k(x, y)|^2.$$

Come dipende da y questa densità? Nella variabile x la funzione $n(x, y)$ è periodica? Con quale periodo?

28 Risposta lineare di un oscillatore armonico con dissipazione

L'equazione del moto per un oscillatore armonico con un grado di libertà, smorzato e forzato, si scrive:

$$m[\ddot{u}(t) + 2\gamma\dot{u}(t)] = -ku(t) + f(t), \quad \gamma \geq 0; \quad (28.1)$$

$$\ddot{u}(t) + 2\gamma\dot{u}(t) + \omega_0^2 u(t) = f(t)/m, \quad \omega_0 = \sqrt{k/m}. \quad (28.2)$$

Si è visto nel corso che nel caso $\gamma = 0$ e $f(t) = 0$ è conveniente scrivere la soluzione nella forma $u(t) = \text{Re } A e^{-i\omega_0 t}$ con ω_0 reale. Si sceglie per convenzione $\omega_0 > 0$; A è un'ampiezza complessa che si determina univocamente assegnando le due condizioni iniziali (reali) $u(t_0)$ e $\dot{u}(t_0)$.

(a). Mostrare che, sempre con $f(t) = 0$ (equazione omogenea), ma con $\gamma \neq 0$, la soluzione si può ancora formalmente scrivere (per $\gamma < \omega_0$) come $u(t) = \text{Re } A e^{-i\tilde{\omega}_0 t}$, dove $\tilde{\omega}_0$ è una frequenza complessa. Trovare $\tilde{\omega}_0$ in funzione di ω_0 e di γ . Mostrare che $\tilde{\omega}_0$ tende a ω_0 per $\gamma \rightarrow 0^+$.

(b). Considerare ora il caso $\gamma \neq 0$, e $f(t)/m = v_0 \delta(t)$, dove v_0 è una costante arbitraria, avente le dimensioni di una velocità, con le condizioni iniziali $u(t) = 0$, $\dot{u}(t) = 0$ per $t < 0$. Si tratta dunque di risolvere il problema

$$\ddot{u}(t) + 2\gamma\dot{u}(t) + \omega_0^2 u(t) = v_0 \delta(t); \quad u(t) = 0, \quad \dot{u}(t) = 0 \text{ per } t < 0. \quad (28.3)$$

Suggerimento: In $t = 0$ la $u(t)$ è continua, ma la $\dot{u}(t)$ è discontinua; per $t > 0$ l'equazione è omogenea.

(c). La trasformata di Fourier dell'equazione del moto porge

$$-\omega^2 u(\omega) - 2i\gamma\omega u(\omega) + \omega_0^2 u(\omega) = f(\omega)/m; \quad (28.4)$$

scriviamo la soluzione nella forma $u(\omega) = \chi(\omega)f(\omega)/m$. La funzione $\chi(\omega)$, pensata come funzione di variabile complessa, ha dei poli. Trovare la posizione di questi poli.

(d). La trasformata di Fourier di $\delta(t)$ è 1 (costante in ω). Usando il risultato della domanda precedente nel caso speciale $f(t)/m = v_0 \delta(t)$ si trova dunque $u(\omega) = v_0 \chi(\omega)$. Confrontare con quanto trovato in (b).

Suggerimento:

$$\int_0^\infty dt e^{-at} e^{i\omega t} = \frac{1}{a - i\omega}, \quad \sin bt = \frac{1}{2i}(e^{ibt} - e^{-ibt})$$

$$\int_0^\infty dt \sin bt e^{-at} e^{i\omega t} = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{\omega + b + ia} - \frac{1}{\omega - b + ia} \right).$$

Osservazione: Questo problema è trattato ampiamente sul Feynman (<http://www.feynmanlectures.caltech.edu>): I-23, I-24, I-25. Fare attenzione alle diverse convenzioni: γ vs. 2γ , $e^{i\omega t}$ vs. $e^{-i\omega t}$

Ponendo $\omega_0 = 0$ e $2\gamma = 1/\tau$ l'equazione del moto diventa quella della teoria di Drude. Tuttavia la teoria di Drude considera solo l'equazione del primo ordine per $v(t) = \dot{u}(t)$ e non l'equazione del secondo ordine per $u(t)$.