

Considerazioni sulla fisica dei solidi

Pierfrancesco Urbani

19 giugno 2008

1 Molecola ciclica a N atomi identici

1.1 Teorema preliminare

Sia A un operatore unitario e sia λ un suo autovalore. Allora $|\lambda| = 1 \Rightarrow \lambda = e^{i\phi}$.

Dimostrazione: Se A è un operatore unitario allora $AA^\dagger = A^\dagger A = 1$. Supponiamo che $|\lambda\rangle$ sia un autoket di A cioè risulti che $A|\lambda\rangle = \lambda|\lambda\rangle$. Allora si ha che valgono le seguenti relazioni (il ket $|\lambda\rangle$ è normalizzato):

$$\langle \lambda | A^\dagger A | \lambda \rangle = |\lambda|^2$$

ma poichè A è unitario,

$$\langle \lambda | A^\dagger A | \lambda \rangle = \langle \lambda | \lambda \rangle = 1$$

da cui segue immediatamente che $|\lambda|^2 = 1$ cioè che $\lambda = e^{i\phi}$ c.v.d

1.2 Molecola poligonale

Supponiamo di avere N atomi identici disposti in modo da formare un poligono regolare a N lati. Sia $|n\rangle$ una funzione d'onda centrata sull' n -esimo atomo della molecola poligonale. Si definisce l'operatore di rotazione $R_{\frac{2\pi}{N}}$ quell'operatore tale che

$$R_{\frac{2\pi}{N}} |n\rangle = |(n+1) \bmod N\rangle$$

Poichè l'hamiltoniana, data la simmetria del problema, commuta con tale operatore di rotazione, gli autostati dell'operatore hamiltoniano devono essere per forza anche autostati dell'operatore di rotazione. Per costruire un autostato dell'operatore di rotazione partendo dalla base dei ket $|n\rangle$ si può scegliere di prendere il seguente ket

$$|\theta\rangle = \sum_{i=1}^N e^{i\theta n} |n\rangle$$

Tale stato è autoket dell'operatore di rotazione. Infatti si ha:

$$R_{\frac{2\pi}{N}} |\theta\rangle = \sum_{i=1}^N e^{i\theta n} R_{\frac{2\pi}{N}} |n\rangle = \sum_{i=1}^N e^{i\theta n} |(n+1) \bmod N\rangle = e^{-i\theta} \sum_{i=1}^N e^{i\theta n} |n\rangle$$

con la condizione al bordo data da:

$$N\theta = 2\pi k \Rightarrow \theta = \frac{2\pi k}{N}$$

Esistono quindi N autofunzioni. Valutiamo l'energia sugli stati appena descritti. Supponiamo che gli elementi non nulli dell'hamiltoniana siano solo i seguenti:

$$\begin{aligned} \langle n|H|n \rangle &= E_0 \\ \langle n \pm 1|H|n \rangle &= -\Delta \end{aligned}$$

da cui segue che

$$H|n \rangle = E_0|n \rangle - \Delta(|n-1 \rangle + |n+1 \rangle)$$

si ricava quindi che:

$$\begin{aligned} H|\theta \rangle &= \sum_{i=1}^N e^{i\theta n} H|n \rangle = \sum_{i=1}^N e^{i\theta n} [E_0|n \rangle - \Delta(|n-1 \rangle + |n+1 \rangle)] = \\ &= E_0 \sum_{i=1}^N e^{i\theta n} |n \rangle - \Delta(e^{-i\theta} + e^{i\theta}) \sum_{i=1}^N e^{i\theta n} |n \rangle = \\ &= (E_0 - 2\Delta \cos(\theta))|\theta \rangle \end{aligned}$$

da cui si vede la relazione di dispersione che lega il parametro θ all'energia ad esso corrispondente.

2 Reticolo monodimensionale infinito

Supponiamo di espandere il raggio medio della molecola poliatomiche ciclica aumentando il numero di atomi della molecola stessa. Allora l'unica differenza con quanto detto prima sta nel fatto che occorre rimpiazzare le seguenti scritte:

$$\begin{aligned} \sum_{i=1}^N &\rightarrow \sum_{i=-\infty}^{\infty} \\ R_{\frac{2\pi}{N}} &\rightarrow \tau(a) \end{aligned}$$

dove a è il passo della catena monodimensionale e $\tau(a)$ è l'operatore di traslazione. Inoltre la relazione che prima discretizzava il valore di θ ora non è più valida visto che, poichè $N \rightarrow \infty$, i valori di θ accessibili risultano essere il continuo tra $[-\pi, \pi[$. Introducendo il parametro k legato a θ da $ka = \theta$ si ottiene che $k \in [-\frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a}[$. Tale parametro risulta comodo nel descrivere efficacemente la funzione d'onda complessiva, cioè la funzione d'onda che è autostato dell'operatore di traslazione. Sia infatti:

$$\langle x|\tau(a)|\theta \rangle = e^{-i\theta} \langle x|k \rangle = e^{-i\theta} \psi_k(x)$$

$$\langle x|\tau(a)|\theta \rangle = \langle x-a|\theta \rangle = \psi_k(x-a)$$

Ne segue che

$$\psi_k(x-a) = e^{i\theta} \psi_k(x)$$

$$\psi_k(x-a) = e^{-ika} \psi_k(x)$$

Ponendo $\psi_k(x) = e^{ikx} u_k(x)$ si ottiene una condizione di periodicità per la funzione $u_k(x)$

$$u(x-a) = u(x)$$

che rappresenta l'enunciato del teorema di Bloch. Ritornando al caso della catena lineare monoatomica infinita, la relazione di dispersione per l'energia è data da:

$$E(k) = E_0 - 2\Delta \cos(ka) \quad k \in \left[-\frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a}\right]$$

ad questa relazione è possibile ricavare la densità dei livelli energetici. Tuttavia occorre fare delle considerazioni preliminari sulle procedure di integrazione. Poichè il numero totale dei livelli energetici è infinito, occorre trovare un senso all'integrale

$$\int_{-\frac{\pi}{a}}^{\frac{\pi}{a}} dk$$

che ovviamente non conta il numero di livelli possibili visto che questi sono infiniti mentre il risultato dell'integrale è esattamente $\frac{2\pi}{a}$. Occorre quindi dargli un senso. Per fare ciò andiamo in analogia con il caso ad N finito. In tale caso si ha che la quantità

$$\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N = 1$$

è la densità di livelli per numero di atomi coinvolti nella catena. In modo analogo

$$\frac{a}{2\pi} \int_{-\frac{\pi}{a}}^{\frac{\pi}{a}} dk = 1$$

per cui

$$\frac{a}{2\pi} \int_{-\frac{\pi}{a}}^j dk$$

dà il numero di livelli, normalizzati sul numero di siti, per cui $k < j$. Quello che si può fare ora è esprimere k in funzione dell'energia per ottenere la densità di livelli di energia per sito. Infatti, dalla relazione di dispersione si ricava che

$$k(E) = \frac{1}{a} \arccos\left(\frac{E_0 - E}{2\Delta}\right)$$

da cui:

$$\frac{dk}{dE} = \frac{1}{a} \frac{1}{\sqrt{4\Delta^2 - (E_0 - E)^2}}$$

Quindi si ha che

$$N(E) = 2 \int_{E_0-2\Delta}^{E_0+2\Delta} \frac{a}{2\pi} \frac{1}{a \sqrt{4\Delta^2 - (E_0 - E)^2}} dE =$$

$$= \int_{E_0-2\Delta}^{E_0+2\Delta} \frac{1}{\pi} \frac{1}{\sqrt{4\Delta^2 - (E_0 - E)^2}} dE$$

da cui

$$g(E) = \frac{1}{\pi} \frac{1}{\sqrt{4\Delta^2 - (E_0 - E)^2}}$$

Se si desidera trovare la densità per unità di lunghezza basta dividere per a . Se si considera anche la degenerazione di spin allora la densità complessiva degli stati è data da:

$$g(E) = \frac{2}{\pi} \frac{1}{\sqrt{4\Delta^2 - (E_0 - E)^2}}$$

3 Modello a elettrone quasi libero

Supponiamo di avere un reticolo monodimensionale di lunghezza l grande ma finita. Supponiamo che l'hamiltoniana elettronica sia quella di particella libera. Supponiamo che il reticolo sia immerso in un potenziale di periodicità L con $L \ll l$. Supponiamo di dare alle autofunzioni dell'hamiltoniana imperturbata (che poi sono le autofunzioni dell'impulso), le condizioni di von Karman al bordo dell'intero solido. Esse sono:

$$|j\rangle = \frac{e^{i\frac{2\pi j}{l}x}}{\sqrt{l}}$$

Poichè il potenziale è periodico sulla cella di lunghezza L si può sviluppare in serie di Fourier

$$V(x) = \sum_{g=-\infty}^{\infty} V_g e^{i\frac{2\pi g}{L}x}$$

dove i coefficienti di Fourier sono ottenuti tramite:

$$V_g = \frac{1}{L} \int_{-\frac{L}{2}}^{\frac{L}{2}} V(x) e^{-i\frac{2\pi g}{L}x} dx$$

La soluzione esatta del problema si può cercare sfruttando il principio variazionale. Sia

$$|\psi\rangle = \sum_j c_j |j\rangle$$

Il problema di Schrodinger è equivalente a trovare il minimo del funzionale

$$\phi = \langle \psi | H | \psi \rangle - \lambda \langle \psi | \psi \rangle$$

sotto il vincolo di normalizzazione $\langle \psi | \psi \rangle = 1$. Minimizzando si ottiene il determinante secolare:

$$\det(\langle j | H | j' \rangle - \lambda \delta_{j,j'}) = 0$$

Ovviamente diagonalizzare una matrice infinita è un pò problematico. Si può quindi affrontare il problema di Schrodinger tramite la teoria delle perturbazioni. Occorre però osservare che gli autostati dell'hamiltoniana imperturbata sono degeneri a coppie visto che i ket $|j\rangle$ e $|-j\rangle$ sono entrambi autofunzioni dell'hamiltoniana $H_0 = \frac{p^2}{2}$ (è stata scritta in unità atomiche). Si procede in due passi. Prima di tutto si calcola la variazione di energia al secondo ordine per l'insieme di autostati non degeneri, tenendo conto che la teoria delle perturbazioni sulle coppie di autostati degeneri mi darà un ulteriore split in energia. La variazione di energia al secondo ordine del livello j -esimo è data da

$$\Delta E_j = \langle j | V | j \rangle + \sum_{j'} \frac{|\langle j | V | j' \rangle|^2}{E_j - E_{j'}}$$

dove:

$$\begin{aligned} \langle j | V | j \rangle &= V_0 \\ \langle j | V | j' \rangle &= \frac{1}{l} \int_{-\frac{l}{2}}^{\frac{l}{2}} V(x) e^{-i \frac{2\pi(j-j')}{l} x} dx = \\ &= \sum_g \frac{V_g}{l} \int_{-\frac{l}{2}}^{\frac{l}{2}} e^{2\pi i [\frac{g}{L} - \frac{(j-j')}{l}] x} dx \end{aligned}$$

da cui si vede che $V_{jj'}$ dipende solo dalla differenza $j - j'$ per cui lo shift in energia è lo stesso per ogni livello j . Quello che occorre fare ora è applicare la teoria delle perturbazioni per stati degeneri agli autostati $|j\rangle$ e $|-j\rangle$. Occorre quindi diagonalizzare la matrice 2×2 del potenziale V sugli autostati $|j\rangle$ e $|-j\rangle$. L'equazione secolare che si trova è la seguente:

$$(V_0 - \lambda)^2 - |\langle j | V | -j \rangle|^2 = 0$$

da cui:

$$\lambda = V_0 \pm |\langle j | V | -j \rangle|$$

Valutiamo ora $\langle j | V | -j \rangle$. Come scritto sopra si ha:

$$\begin{aligned} \langle j | V | -j \rangle &= \sum_g \frac{V_g}{l} \int_{-\frac{l}{2}}^{\frac{l}{2}} e^{2\pi i [\frac{g}{L} - \frac{2j}{l}] x} dx = \\ \sum_g V_g \left(\frac{\sin(\pi l (\frac{g}{L} - \frac{2j}{l}))}{(\pi l (\frac{g}{L} - \frac{2j}{l}))} \right) &= \sum_g V_g \left(\frac{\sin(\pi (zg - 2j))}{(\pi (zg - 2j))} \right) = \sum_g V_g \delta_{zg, j-j'} \end{aligned}$$

dove si è tenuto conto che $\frac{l}{L} = z \in \mathbb{N}$. Ne consegue che al prim'ordine il potenziale rimuove la degenerazione per i soli autostati dell'impulso la cui differenza

è $2j = zg$. Per individuare quali sono questi autastati dell'impulso, poniamo $g = 0$. Ne consegue che anche $j = 0$ ma questo caso è inopportuno visto che è inutile fare la teoria delle perturbazioni sullo stato $|0\rangle$ visto che esso non è degenerare con nessun'altro. Poniamo invece $g = 1$. Ne consegue che $2j = z = \frac{l}{L}$. Scriviamo ora j in termini del vettore d'onda k . Per le relazioni scritte sopra, k è legato a j da $k = \frac{2\pi j}{l}$ da cui si deduce che $j = \frac{lk}{2\pi}$; sostituendo nella relazione che lega j a z otteniamo:

$$2 \left(\frac{lk}{2\pi} \right) = \frac{l}{L}$$

da cui:

$$k = \frac{\pi}{L}$$

Ne consegue che i due vettori $|k = \frac{\pi}{L}\rangle$ e $|k = -\frac{\pi}{L}\rangle$ si splittano in energia di un fattore dato dalla soluzione del problema secolare per i due livelli in questione e cioè:

$$\Delta E_k = V_0 \pm |V_1|$$

Se si ripete questo ragionamento si vede che gli unici livelli che si splittano in energia sono quelli dati da

$$2 \left(\frac{lk}{2\pi} \right) = \frac{gl}{L}$$

da cui

$$k = \frac{g\pi}{L}$$

cioè gli unici livelli che si splittano (al prim'ordine) in energia sono solo le coppie $|k = -\frac{g\pi}{L}\rangle$ e $|k = \frac{g\pi}{L}\rangle$ quelle per cui quindi la differenza in termini del vettore d'onda è paria a

$$\Delta k = \frac{2\pi g}{L}$$

e lo split in energia in funzione dell'intero g (che quindi diventa l'indice di banda) vale:

$$\Delta E = 2|V_g|$$

. Ovviamente il discorso fatto vale, come detto in precedenza, solo per gli stati tali che $2j = zg$ per cui si splitterebbero solo i livelli che soddisfano quella condizione. In realtà tutti i livelli di energia che sono intorno a quelli per cui è soddisfatta quella condizione, subiscono anch'essi uno split visto che sono praticamente quasi degeneri con i livelli che si splittano. Questo è vero perchè vale la condizione $L \ll l$ per cui i livelli energetici sono abbastanza densi.