

Modello di Krönig e Penney

• Abstract

Vogliamo vedere l'applicazione del teorema di Bloch e delle sue conseguenze ad un caso specifico, ricavando esplicitamente le bande.

Dunque dapprima introduciamo un modello che descrive il sistema 'elettrone in un solido (metallico)'.

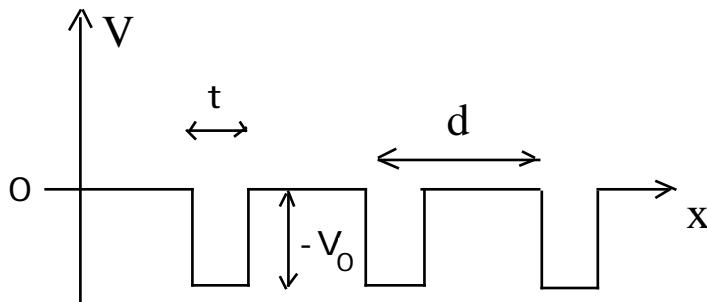
Poi 'risolviamo' questo modello, risolvendone l'equazione di Schrödinger (indipendente dal tempo) e trovando autovalori ed autofunzioni dell'energia.

A questo punto studiamo la relazione di dispersione, ossia la funzione $E(k)$, mettendo in evidenza come, a causa della discontinuità nel dominio di definizione di k e grazie alla monotonia della funzione, si può organizzare una struttura a 'bande' e 'gap'.

• Introduzione del modello

Consideriamo un sistema il cui potenziale periodico sia di tipo a 'buca rettangolare' :

(questo esempio non è 'analitico' ma è abbastanza semplice)



Dapprima considereremo le buche finite, con l'intenzione di mandare la profondità all'infinito, la larghezza a zero, ma in modo tale che il loro prodotto sia costante : le buche saranno quindi delle 'delta'.

- Fuori dalle buche

Al di fuori delle buche l'equazione di Schrödinger è quella di particella libera :

$$\frac{d^2}{dx^2} + \frac{2m E}{\hbar^2} = 0$$

Poiché nelle soluzioni compare la radice quadrata del coefficiente del secondo termine (cioè quello che in genere si chiama k , ma attenzione a non confonderlo col \mathbf{k} del fattore di Bloch, che è un'altra cosa!), distinguiamo due casi a seconda del segno dell'energia.

Definiamo per i due casi due quantità positive e riscriviamo l'equazione di Schrödinger in maniera compatta :

$$k^2 = \frac{2m E}{\hbar^2} \quad \text{se } E > 0 \quad \Rightarrow \quad \frac{d^2}{dx^2} + k^2 = 0$$

e

$$\psi'' = -\frac{2mE}{\hbar^2} \quad \text{se } E < 0 \quad \Rightarrow \quad \frac{d^2}{dx^2} \psi - \psi = 0$$

(A342)

- Dentro le buche

Cominciamo a studiare il caso in cui il potenziale abbia una sola buca, nell'origine. All'interno della buca centrata in zero l'equazione di Schrödinger è :

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \psi - V_0 \psi = E \psi$$

$$-\frac{d^2}{dx^2} \psi = \frac{2m}{\hbar^2} (V_0 + E) \psi$$

$$\frac{d^2}{dx^2} \psi = -\frac{2m}{\hbar^2} (V_0 + E) \psi$$

Risolviamo quest'equazione differenziale integrando ambo i membri attorno all'origine, mandando adesso t a zero e V_0 all'infinito, in modo che però il loro prodotto resti finito.

In pratica integriamo in un intorno dell'origine largo quanto la buca (finita), e mandiamo poi tale larghezza della buca a zero :

$$\lim_{t \rightarrow 0} \int_{-t/2}^{t/2} \frac{d^2}{dx^2} \psi \, dx = -\frac{2m}{\hbar^2} \lim_{t \rightarrow 0} \left[\int_{-t/2}^{t/2} V_0 \psi \, dx + \int_{-t/2}^{t/2} E \psi \, dx \right]$$

nell'integrare il membro di destra teniamo conto che nell'intervallo d'integrazione la ψ è quasi costantemente uguale a $\psi(0)$, e la portiamo dunque fuori dall'integrale :

$$\lim_{t \rightarrow 0} \left[\left(\frac{d\psi}{dx} \right)_{t/2} - \left(\frac{d\psi}{dx} \right)_{-t/2} \right] = -\frac{2m}{\hbar^2} \psi(0) \lim_{t \rightarrow 0} [V_0 t + E t]$$

svolvendo i limiti, nel membro di destra il termine $V_0 t$ si mantiene costante, mentre il termine $E t$ va a zero :

$$\left(\frac{d\psi}{dx} \right)_+ - \left(\frac{d\psi}{dx} \right)_- = -\frac{2m V_0 t}{\hbar^2} \psi(0)$$

$$\left(\frac{d\psi}{dx} \right)_+ - \left(\frac{d\psi}{dx} \right)_- = -2 \psi(0) \quad \text{posto } \psi(0) = \frac{m V_0 t}{\hbar^2}$$

(condizione sul 'salto della derivata')

Abbiamo quindi ottenuto una condizione sul 'salto della derivata' di ψ in corrispondenza della 'buca a delta', cioè la differenza di valore che la derivata di ψ assume subito prima e subito dopo la buca a delta.

In particolare tale salto è legato al valore della funzione in quel punto, tramite un fattore che il prof. ha chiamato 'la forza della buca'.

A questo punto utilizziamo il teorema di Bloch, che dice che :

$$\psi(0) = e^{-i k d} \psi(d) \quad (\text{prima condizione al contorno (teorema di Bloch)})$$

e questa relazione deve valere anche per le derivate, infatti il fattore di Floquet non dipende da x e quindi può andare fuori della derivata :

$$\left(\frac{d}{dx} \right)_{x=0} = e^{-i k d} \left(\frac{d}{dx} \right)_{x=d}$$

Se utilizziamo questa espressione nella condizione sul 'salto della derivata' vista prima otteniamo :

$$\left(\frac{d}{dx} \right)_+ - \left(\frac{d}{dx} \right)_- = -2 \psi(0) \quad (0)$$

$$\left(\frac{d}{dx} \right)_0 - \left(\frac{d}{dx} \right)_d e^{-i k d} = -2 \psi(0) \quad (\text{seconda condizione al contorno})$$

Abbiamo cioè utilizzato il teorema di Bloch per sostituire alla derivata sinistra la derivata in d . Abbiamo quindi ottenuto delle condizioni ai bordi (di un periodo) per la funzione d'onda del sistema.

• **Stati legati della buca a delta**

(B002)
 Cerchiamo gli stati legati del sistema costituito da una sola buca a delta messa nell'origine. Scopriremo che ce n'è uno solo. Questo argomento è importante soprattutto per il modello dell'elettrone fortemente legato (vedi).
 Poiché la larghezza della buca a delta è per definizione infinitesima (nulla), il potenziale è (quasi)ovunque nullo, e quindi l'equazione di Schrödinger sarà un'equazione di particella libera.

Distinguiamo due casi a seconda se consideriamo energie negative o positive.

a) **Energie negative**

Mettiamoci dapprima ad energie negative. Quindi l'equazione da risolvere è

$$\frac{d^2}{dx^2} \psi + k^2 \psi = 0 \quad \text{dove} \quad k^2 = -\frac{2m E}{\hbar^2}$$

si tratta di risolvere quest'equazione a destra e a sinistra della buca a delta che sta in 0, e poi raccordare queste due equazioni tramite la condizione che abbiamo ricavato sul salto della derivata.

Stiamo applicando quello che abbiamo imparato a istituzioni : risolviamo l'equazione nelle regioni con potenziale costante, e poi imponiamo condizioni di raccordo.

L'equazione algebrica associata è

$$y^2 = -2$$

$$y = \pm i\sqrt{2} = \pm i\sqrt{-\frac{2mE}{\hbar^2}} = \mp\sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}} = \mp$$

e quindi la generica autofunzione è

$$A e^{-x} + B e^x$$

Nella regione a sinistra della buca (per $x < 0$) poniamo $A = 0$, perché l'esponenziale negativo esplode per $x \rightarrow -\infty$, e quindi non può essere a quadrato integrabile, e cioè non rappresenta uno stato fisico.

analogamente a destra poniamo $B = 0$.

L'altra costante ha il ruolo di costante di normalizzazione, ma poniamola ad 1, rinunciando a normalizzare, per semplicità.

Riassumendo, le soluzioni per ora sono:

$$e^x \quad \text{per } x < 0$$

$$e^{-x} \quad \text{per } x > 0$$

dobbiamo dunque raccordare in 0 queste due funzioni, imponendo la condizione sulle derivate (seconda condizione al contorno) :

$$\left(\frac{d}{dx}\right)_{x=+} - \left(\frac{d}{dx}\right)_{x=-} = -2 \quad (0) \quad \text{dove} \quad = \frac{m V t}{\hbar^2}$$

$$\left(\frac{d}{dx} e^{-x}\right)_{x=+} - \left(\frac{d}{dx} e^x\right)_{x=-} = -2 \quad (e^{-|x|})_{x=0}$$

$$(-e^{-x})_{x=+} - (e^x)_{x=-} = -2 \quad (e^{-|x|})_{x=0}$$

qui teniamo conto del fatto che al membro di sinistra, gli esponenziali sono valutati 'quasi' a zero, e quindi valgono 'quasi' 1. Per il membro di destra non ci vuole il 'quasi'.

$$-2 = -2$$

= .

allora otteniamo (come previsto) un solo stato legato :

$$\psi(x) = A e^{-|x|} \text{ (stato legato per } E < 0\text{)}.$$

b) Energie positive

Notiamo che per energie positive non si hanno stati legati. Infatti in quel caso l'equazione da risolvere sarebbe

$$\frac{d^2}{dx^2} \psi + k^2 \psi = 0 \quad \text{con} \quad k^2 = \frac{2m E}{\hbar^2}$$

e quindi l'equazione algebrica associata sarebbe

$$y^2 = -k^2$$

$$y = \pm i \sqrt{k^2} = \pm i \sqrt{\frac{2m E}{\hbar^2}} = \pm i k$$

e quindi le soluzioni sarebbero degli esponenziali complessi, che su intervalli aperti a $\pm \infty$ non sono sommabili.

Riassumendo non ci sono stati legati per energie positive.

• **Spettro del modello di Krönig e Penney**

Torniamo ora al modello completo, con le buche periodiche.

Restringiamo la nostra attenzione alla prima zona di Brillouin ((?) o no?).

A questo punto possiamo cercare le soluzioni dell'equazione di Schrödinger (indipendente dal tempo), usando le due condizioni al contorno :

a) $\psi(0) = e^{-i k d} \psi(d)$ (che viene dal teorema di Bloch)

b) $\left(\frac{d}{dx}\right)_0 - \left(\frac{d}{dx}\right)_d e^{-i k d} = -2 \psi(0)$ (che viene dall'integrazione dentro la buca).

(condizioni al contorno)

Come già accennato, consideriamo come equazione di Schrödinger quella al di fuori delle buche, perché la larghezza delle buche tende a zero ((?) o no?).

Inoltre ci limitiamo ad esplicitare il caso $E > 0$, poiché l'altro caso è ottenuto da questo semplicemente sostituendo alle funzioni trigonometriche le rispettive funzioni iperboliche (vedi oltre).

$$\frac{d^2}{dx^2} \psi + k^2 \psi = 0 \quad \text{dove} \quad k^2 = \frac{2 m E}{\hbar^2}$$

l'equazione algebrica associata è

$$y^2 = -k^2; y = \pm i k$$

e quindi le soluzioni sono del tipo :

$$\psi(x) = A e^{i k x} + B e^{-i k x}$$

o, in forma trigonometrica

$$\psi(x) = A \cos kx + B \sin kx.$$

La generica autofunzione è :

$$(B044) \quad \psi(x) = A \sin kx + B \sin k(d-x) \quad (\text{generica soluzione})$$

((?) non capisco da dove prende questa forma.

Sembra che abbia imposto 'a mano' che la soluzione si annulli agli estremi, scrivendo due seni anziché un seno e un coseno, e cambiando l'argomento del secondo seno... mah!. cfr Wannier, Solid state theory, 1959, Cambridge University Press, pag138 primo capoverso)

Credo che invece il fatto di imporre che la autofunzione si annulli in 0 e in d è un modo di richiedere il raccordo delle soluzioni dei singoli 'periodi'.

Imposizione della prima condizione al contorno

Imponendo la prima condizione al contorno

$$\psi(0) = e^{-i k d} \psi(d)$$

ottengo

$$B \sin kd = e^{-i k d} A \sin kd$$

$$B = e^{-i k d} A$$

e quindi la generica autofunzione è del tipo

$$\psi(x) = B \left[\sin k(d-x) + e^{i k d} \sin kx \right].$$

Imposizione della seconda condizione al contorno

In vista della seconda condizione al contorno, calcoliamo la derivata prima della generica autofunzione :

$$\frac{d\psi}{dx} = B \left[-\cos k(d-x) + e^{i k d} \cos kx \right]$$

allora, imponendo la seconda condizione

$$\left(\frac{d}{dx}\right)_0 - \left(\frac{d}{dx}\right)_d e^{-ikd} = -2 \quad (0)$$

si ha

$$B \left[-\cos kd + e^{ikd} \right] - e^{-ikd} B \left[- + e^{ikd} \cos kd \right] = -2 B \sin kd$$

per semplificare le cose possiamo porre =1 la costante **B**, che ha il ruolo di costante di normalizzazione, rinunciando a normalizzare la funzione.

Facciamo poi dei passaggi per portare il tutto in una forma più semplice :

$$-\cos kd + e^{ikd} - e^{-ikd} \left[- + e^{ikd} \cos kd \right] = -2 \sin kd$$

$$-\cos kd + e^{ikd} + e^{-ikd} - e^{ikd} e^{-ikd} \cos kd = -2 \sin kd$$

$$-\cos kd + (e^{ikd} + e^{-ikd}) - \cos kd = -2 \sin kd$$

$$-2 \cos kd + (\cos kd + i \sin kd + \cos kd - i \sin kd) = -2 \sin kd$$

$$-2 \cos kd + 2 \cos kd = -2 \sin kd$$

dividendo tutto per 2

$$\cos kd - \cos kd = - \sin kd$$

$$\cos kd - \sin kd = \cos kd.$$

Ricordando che

$$= \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}$$

si ha in definitiva

$$\cosh i \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} d - i \frac{\hbar}{\sqrt{2mE}} \sinh i \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} d = \cos kd$$

(relazione di dispersione per energie positive)

possiamo dire che l'imporre la seconda condizione al contorno si traduce in una relazione tra l'energia e il parametro k , nella forma

$$F(E) = \cos k d.$$

In questa funzione è contenuta la struttura a bande (vedi oltre).

Fin'ora abbiamo supposto $E > 0$; nel caso $E < 0$ la relazione tra E e k a cui ci porta la seconda condizione al contorno è (basta passare alle funzioni iperboliche) :

$$\cosh d - \frac{\hbar}{\sqrt{2 m E}} \sinh d = \cos k d$$

dove ricordiamo

$$= i \frac{\sqrt{2 m E}}{\hbar}.$$

$$\boxed{\cosh i \frac{\sqrt{2 m E}}{\hbar} d - i \frac{\hbar}{\sqrt{2 m E}} \sinh i \frac{\sqrt{2 m E}}{\hbar} d = \cos k d}$$

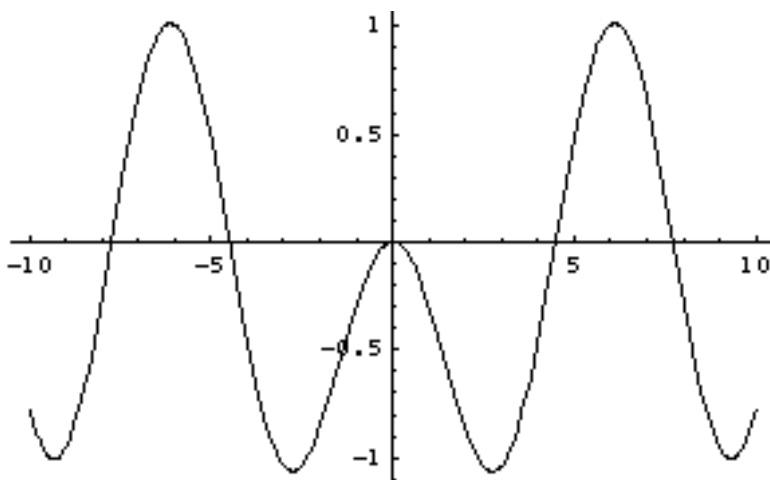
(relazione di dispersione per energie negative)

Poiché sono alquanto complicate, conviene dare dapprima solo una descrizione grafica qualitativa di queste due equazioni.

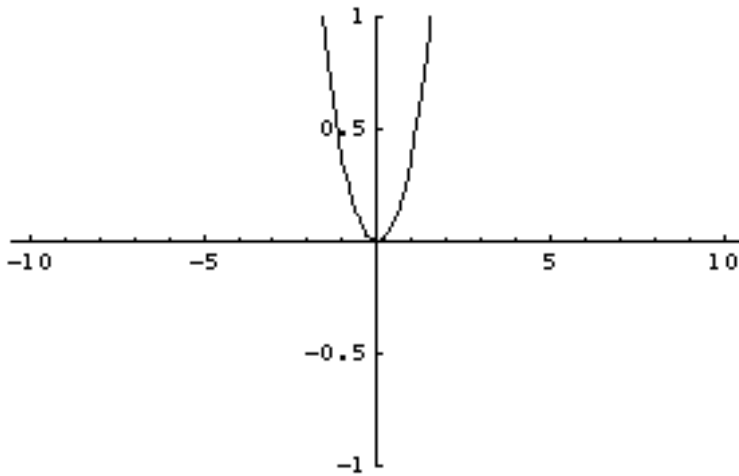
In particolare tracciamo un grafico del primo membro in funzione dell'energia.

Ricordiamo che le due equazioni devono essere considerate solo per valori positivi e negativi dell'energia rispettivamente.

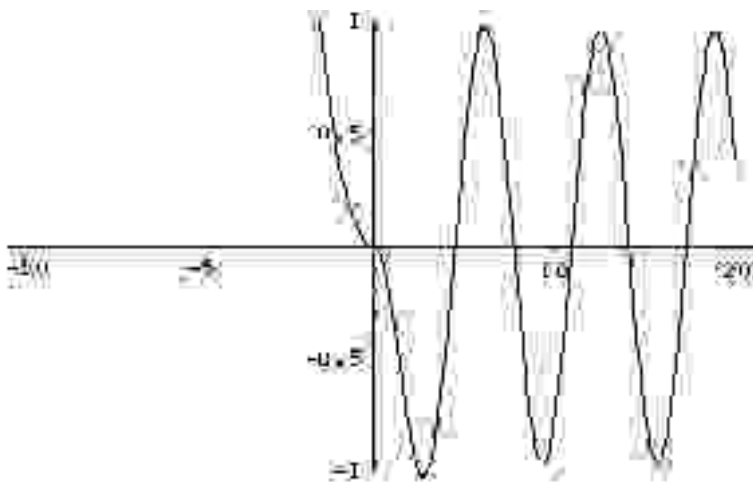
Facciamo un grafico del primo membro della prima equazione :



e del primo membro della seconda equazione :



e attacchiamo insieme la parte destra del primo grafico con la parte sinistra del secondo grafico :



Poiché le due equazioni consistono nell'eguagliare ad un coseno questi primi membri, concludiamo che esistono soluzioni solo quando questi primi membri (nelle loro rispettive zone di competenza) siano compresi tra -1 e 1.

(vedi file di Mathematica)

• **Studio dello spettro (bande e gap)**

Riassumendo, abbiamo ottenuto le soluzioni dell'equazione di Schrödinger, cioè le autofunzioni dell'Hamiltoniana, per il sistema 'particella in potenziale periodico formato da buche a delta'.

L'equazione (differenziale del 2° ordine) aveva due condizioni al contorno. Una ci ha fatto determinare una 'costante arbitraria', mentre l'altra si è tradotta in due relazioni (a seconda che l'energia sia positiva o negativa) tra l'energia e il parametro k .

Ricordiamo che questo parametro esce fuori dal teorema di Bloch (vedi funzioni di Bloch), e che si può considerare come il numero d'onda delle (auto)funzioni d'onda del sistema.

Tali relazioni sono

$$\cos kd - \frac{1}{2} \sin kd = \cos k d$$

per $E > 0$

e

$$\boxed{\cosh kd - \cos kd = \sinh kd} \quad \text{per } E < 0$$

dove ricordiamo che

$$k^2 = \frac{2mE}{\hbar^2} \quad \text{e} \quad \kappa^2 = -\frac{2mE}{\hbar^2}$$

Solo quelle autofunzioni che soddisfano tali equazioni possono essere prese in considerazione (infatti queste relazioni vengono fuori dall'imposizione delle condizioni di raccordo). In particolare, preso un certo valore dell'energia, ad essa sarà associata una certa autofunzione, caratterizzata da un certo valore del parametro k . Solo se questi due valori di E e k soddisfano l'equazione (la prima o la seconda a seconda del segno di E) possiamo accettare l'autofunzione come un'autostato fisicamente permesso.

Studio grafico qualitativo

Queste due equazioni sono trascendenti, e dunque di difficile soluzione. Adottiamo dunque un approccio grafico per uno studio qualitativo.

Graficando in funzione dell'energia i due membri di sinistra, (ricordiamo che il primo grafico va considerato solo per la parte destra ($E > 0$) e il secondo solo per quella sinistra ($E < 0$)) vediamo che, poiché essi devono eguagliare un coseno, non esistono valori di k che soddisfano tali equazioni nelle zone in cui i membri di sinistra non sono compresi tra -1 e 1.

Vediamo che ci sono degli intervalli di energia in cui il grafico va fuori dell'intervallo in ordinata $[-1,1]$, alternati ad intervalli in cui è compreso.

Questo in definitiva significa che ci sono intervalli di energie permesse detti 'bande' e intervalli di energie 'proibite' detti 'gap'.

-Approssimazione ad alte energie

Per energie molto alte, la quantità $\frac{2mE}{\hbar^2}$ tende a zero, e quindi il membro di sinistra tende ad essere (solo) un coseno, e non ci saranno quindi energie proibite.

In realtà questo è un comportamento al limite, infatti le gap sono sempre presenti anche ad alte energie, anche se vanno restringendosi sempre più.

(B160)

• Connessione tra le bande e gli stati legati

del (sistema con) potenziale periodico (la cui ripetizione dà origine al reticolo).

Abbiamo visto come nel caso di una sola buca a delta esiste un solo stato legato.

E' facile istituire una relazione tra la prima banda e questo stato legato della delta. Questo lo si può vedere mandando d all' ∞ .

Vedremo che in questo limite di d la prima banda permessa si restringe sempre più, fino a ridursi all'unico stato legato della delta.

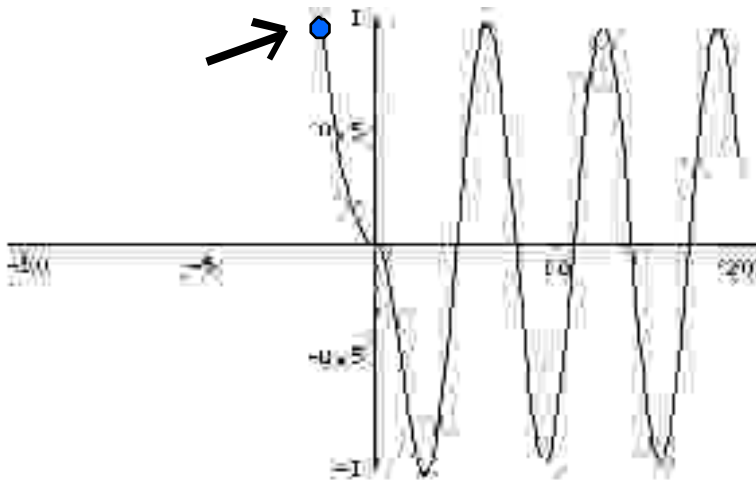
Per fare questo, individuiamo i valori degli estremi della banda, cioè la minima e la massima energia permesse per la prima banda.

E' più comodo ricavare i valori di k e k' , che 'contengono' a loro volta l'energia.

Cominciamo a ricavare l'estremo inferiore k_L della prima banda di energia.

Lo denotiamo con k_L poiché cade nella regione ad energie negative.

Osservando il grafico del membro di destra (parte di destra del 'grafico comune') :



il minimo valore permesso per k si ha quando tale membro di destra vale 1.

La condizione per trovare k_L è dunque :

$$\cosh k_L d - \frac{\sinh k_L d}{L} = 1$$

$$\cosh k_L d - 1 = \frac{\sinh k_L d}{L}$$

$$\frac{1}{L} = \frac{\sinh k_L d}{\cosh k_L d - 1}$$

ora, conoscendo le formule di bisezione per le funzioni iperboliche (!!) notiamo che il membro di destra è una cotangente iperbolica. Inoltre moltiplichiamo num. e den. del membro di destra per d (in modo da avere la stessa quantità che compare all'argomento di questa \cotgh).

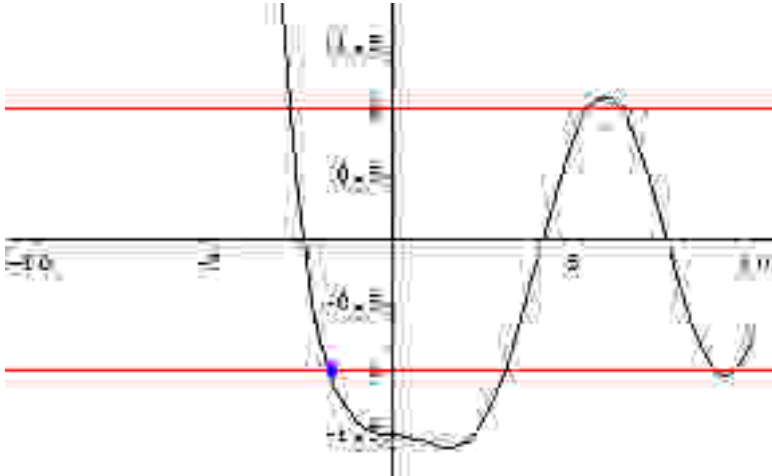
Otteniamo quindi la seguente equazione (trascendente) per trovare il limite inferiore :

$$\boxed{\cotgh \frac{1}{2} k_L d = \frac{L d}{d}}$$

Ricaviamo ora l'estremo superiore della prima banda, che chiameremo U_0 o U a seconda che ricada nella zona ad energie positive o negative.

Da notare infatti (vedi file di mathematica) che il valore di U influenza la struttura del grafico.

I grafici in 'lez 27' sono con $U = 1$. Ecco un esempio con $U = 2.5$:



e quindi in questo caso (vedi punto blu) il limite inferiore della prima banda di energia (fondo della banda, come diceva il prof) capita ad energie negative.

Allora dobbiamo distinguere due casi a seconda che questo limite superiore cada ad energie negative o positive. In ogni caso la condizione da imporre sarà che il primo membro dell'equazione sia uguale a -1.

Ad energie negative, la condizione da imporre è :

$$\cosh U d - \frac{1}{U} \sinh U d = -1$$

$$\cosh U d + 1 = \frac{1}{U} \sinh U d$$

$$\frac{1}{U} = \frac{\sinh U d}{\cosh U d + 1}$$

e, sempre dalle formule di bisezione per le funzioni iperboliche (!!)

si ha dunque la seguente equazione (trascendente) per trovare il limite superiore :

$$\boxed{\operatorname{tgh} \frac{1}{2} U d = \frac{U d}{d}}$$

Nel caso in cui il limite cada ad energie positive la condizione da imporre é :

$$\cos \frac{U d}{2} - \frac{\sin \frac{U d}{2}}{U} = -1$$

$$\frac{U d}{2} = \frac{\sin \frac{U d}{2}}{\cos \frac{U d}{2} + 1}$$

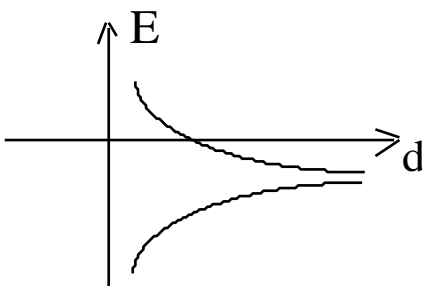
e quindi in questo caso l'equazione trascendente da risolvere è :

$$\boxed{\operatorname{tg} \frac{1}{2} \frac{U d}{2} = -\frac{U d}{d}}$$

(B188)

(?) Notare che per esserci uno stato legato occorre che U sia negativo, la tangente iperbolica, o la cotangente iperbolica, per d vanno a 1. Quindi significa che per $d \rightarrow \infty$, $U = -1$. Ma questo dà proprio lo stato legato che avevamo trovato per il potenziale con singola buca a delta. (questa frase, sbobinata pari pari, non l'ho capita proprio!)(?)

Ora, Poiché per trovare i due valori estremi di questa prima banda di energia dovremmo risolvere altrettante equazioni trascendenti, dobbiamo fidarci dell'affermazione di Wannier (giusto?, ma lui come cavolo ha fatto? (?)), che dice che il loro grafico è del tipo :



Ciò significa che la banda di energia permessa va restringendosi, man mano che il reticolo diventa meno fitto.

Cosa importante è che nel limite per $d \rightarrow \infty$ i due estremi della banda tendono a coincidere asintoticamente tra loro, e con l'unico stato legato del modello con un'unica buca a delta.

Questo fatto fa pensare che anche per le altre bande ci sia questo comportamento, cioè questo legame tra bande di energia di un reticolo e stati legati del sistema 'base' che costituisce il reticolo (ad esempio gli atomi).

Ricordiamo che succedeva una cosa simile per le molecole (vedi stato legante e stato antilegante della molecola di idrogeno).

- Bande presenti a qualunque energia

Vediamo ora un'altra questione.

Abbiamo appena mostrato come, nel modello di Krönig e Penney, allo stato legato del sistema a buca singola corrisponda la prima banda del sistema con tante buche.

Possiamo anzi immaginare la cosa pensando al sistema con singola buca come ad un sistema con buche periodiche, ma con distanza infinita tra di esse; tale sistema ha un solo stato legato, che, facendo avvicinare le buche tra loro, diventa una banda che man mano si allarga. Allora potrebbe nascere il dubbio che ci sia una sola banda di energia

permessa nel sistema con potenziale periodico, visto che il sistema con singola buca ha un solo stato legato.

Vogliamo qui dimostrare che invece per il sistema con potenziale periodico ci sono infinite bande; cioè man mano che si sale in energia, c'è sempre un susseguirsi di bande permesse e gap proibite. Quello che succede è che le gap si restringono sempre più.

Volendo possiamo dire che nel processo di 'avvicinamento delle buche' le prime bande si originano dagli stati legati del 'sistema singolo', ma ci sono bande che si 'originano dalla parte di spetto continuo.

Detto in altri termini, se c'è un potenziale periodico, questo fa sentire i suoi effetti, cioè rende proibiti alcuni intervalli di energia (gap) a qualunque zona di energia (anche molto alta).

Dimostrazione

Per dimostrare la presenza delle bande a qualunque energia ricorriamo ad un **modello perturbativo**.

Partimo da una particella libera, imponendo però che le sue autofunzioni siano periodiche, con lo stesso periodo del potenziale periodico, in modo da soddisfare il teorema di Bloch. Questo sistema si definisce '**reticolo vuoto**'. A questo sistema applichiamo poi il potenziale periodico come una perturbazione.

Un modo comodo di imporre questa condizione di 'periodicità di Bloch' sulle autofunzioni è imporre le cosiddette "condizioni al contorno di Bohr - von Karmar".

Ricordiamo che stiamo sempre trattando un sistema unidimensionale.

Allora queste condizioni al contorno di Bohr - von Karmar consistono nel dire che la catena periodica di atomi è chiusa ad anello.

[(?) per cui la funzione d'onda (quando in seguito andremo a considerare le vibrazioni reticolari, "gli spostamenti del reticolo") del primo atomo della catena, sono coincidenti con quelli dell'n-esimo.(?)]

E' come se avessi chiuso la catena su se stessa, formando un anello.

Questa condizione impone automaticamente i valori di \mathbf{k} .

nota:

A proposito dei valori di \mathbf{k} , infatti, notiamo che, quando (vedi lez 27, zona mancante :-)) abbiamo studiato la relazione tra l'energia e \mathbf{k} , abbiamo concluso solo sulla monotonia e quasi linearità di questa relazione, ma non abbiamo indagato su quali valori potesse assumere \mathbf{k} . D'altra parte \mathbf{k} ha il ruolo di 'numero quantico', e quindi, almeno per gli stati legati, discreti, è plausibile che assuma solo alcuni valori discreti. La questione è che non potevamo pronunciarci sui valori possibili di \mathbf{k} fin a quando non introducevamo delle condizioni al contorno, come appunto quelle di Bohr - von Karmar.

Posto che la catena sia formata da N atomi, con passo \mathbf{a} , queste condizioni al contorno consistono nell'imporre che il valore della funzione d'onda del sistema assuma lo stesso valore nella posizione $N\mathbf{a}$ e nell'origine :

$$\psi(N\mathbf{a}) = \psi(0).$$

Il teorema di Bloch a questo punto prevede che

$$\psi(N\mathbf{a}) = e^{i\mathbf{k} \cdot N\mathbf{a}} \psi(0)$$

mettendo insieme le due cose si ha

$$e^{i\mathbf{k} \cdot N\mathbf{a}} \psi(0) = \psi(0)$$

e quindi

$$e^{i k N a} = 1;$$

$$\cos kNa + i \sin kNa = 1;$$

$$k = \frac{2\pi q}{Na}$$

dove q è un intero positivo tale che

$$0 \leq q \leq N-1$$

Questo significa che il numero di valori possibili per k è pari al numero di atomi nel reticolo.

Se prendiamo la zona di Brillouin da $-\pi/a$ a π/a allora q è un intero che va da $-N/2$ a $N/2$:

$$-N/2 \leq q \leq N/2$$

estremi compresi o esclusi a seconda se N è pari o dispari (infatti se q deve essere intero, e N è dispari, q non può uguagliare $N/2$).

(B260 qui il prof divaga sulla questione di cosa succede se si cambiano le condizioni al contorno)

Normalizzazione

Nell'ipotesi che il cristallo è finito, cioè lavorando con un numero finito di atomi, posso normalizzare a 1 su tutto il cristallo.

(Se lavoravo con un cristallo infinito, dovevo normalizzare su tutto l'asse reale, e quindi si trattava di 'normalizzare a delta' perché si trattava di stati del continuo)

Supponiamo di avere la seguente funzione di Bloch

$$\mathbf{b}(\mathbf{x}; \mathbf{k}) = e^{i \mathbf{k} \cdot \mathbf{x}} \mathbf{u}_{\mathbf{k}}(\mathbf{x})$$

e supponiamo di aver normalizzato su un passo reticolare la funzione $\mathbf{u}_{\mathbf{k}}(\mathbf{x})$:

$$\int_0^a \mathbf{u}_{\mathbf{k}}^2(\mathbf{x}) d\mathbf{x} = 1.$$

In tal caso la funzione completa risulta normalizzata se moltiplico per la costante di normalizzazione $(Na)^{-1/2}$.

Infatti :

$$\begin{aligned} \left\| e^{ikx} u_k(x) \right\|^2 &= \int_0^{Na} (e^{ikx} u_k(x)) e^{ikx} u_k(x) dx = \int_0^{Na} e^{-ikx} e^{ikx} u_k^2(x) dx = \\ &= \int_0^{Na} u_k^2(x) dx = N \int_0^a u_k^2(x) dx = N \quad (\text{non mi trovo! (?)}) \end{aligned}$$

e quindi la funzione normalizzata è

$$b(x; k) = \frac{1}{\sqrt{Na}} e^{ikx} u_k(x).$$

(B283)

Autofunzioni del reticolo vuoto

A questo punto le autofunzioni del reticolo vuoto sono le onde piane, a cui però dobbiamo imporre la proprietà di periodicità.

Le onde piane sarebbero le funzioni d'onda

$$u_k(x) = b(x; k) = e^{ikx} \quad (\text{vedi})$$

dove k può assumere tutti i valori reali.

Noi dobbiamo invece imporre le condizioni su k che vengono dalle condizioni al contorno di Bohr - von Karman, e cioè :

$$k = q \frac{2\pi}{Na} \quad \text{con } q \text{ intero.}$$

Inoltre ci fa comodo lavorare con k appartenente solo alla prima zona di Brillouin, allora imponiamo che q sia compreso tra $-N/2$ e $N/2$, e sommiamo a k un numero intero di volte la costante $2\pi/a$, ottenendo quindi la seguente forma per le autofunzioni del reticolo vuoto :

$$e^{i \left(k + n \frac{2\pi}{a} \right) x}$$

Consideriamo la relazione di dispersione del sistema : si tratta della particella libera, la cui relazione di dispersione è parabolica.

Suddividiamo l'asse dei k in intervalli di $2\pi/a$, e spostiamo le fette di parabola fuori della prima zona di Brillouin di $n \frac{2\pi}{a}$, in modo da far rientrare tutto nella prima zona di Brillouin (vedi quaderno).

(Questo modo di rappresentare le autofunzioni e la relazione di dispersione per il reticolo vuoto prepara il terreno per la rappresentazione in bande e gap, ora che introduciamo il potenziale come perturbazione).

Trovata l'autobase del sistema imperturbato, introduciamo ora la perturbazione.

Come perturbazione consideriamo il seguente potenziale periodico :

$$V(x) = \sum_{s=-} V_s e^{i s \frac{2}{a} x}$$

(tratto da Wannier : poiché il discorso che stiamo per fare è del tutto generale, non consideriamo più il caso specifico del modello di Krönig e Penney, ma un più generico potenziale periodico).