

Studio degli elettroni nei cristalli

- Introduzione (approssimazioni)

Vogliamo studiare in termini di meccanica quantistica un cristallo, cioè s un Hamiltoniana del sistema, e poi cercarne gli autostati.

E' immediato rendersi conto che il sistema in questione è altamente compl causa dell'altissimo numero di elementi che lo compongono (elettroni e nu ioni), ben al di là di quanto lo sia ad esempio una molecola.

Per questo motivo in quest'introduzione illustriamo un certo numero di semplificazioni e approssimazioni che intendiamo utilizzare.

(1) L'hamiltoniano del sistema, in tutta la sua completezza sarebbe :

$$\hat{H} = \hat{T}_{el} + \hat{T}_{nuc} + \hat{V}_{e-e} + \hat{V}_{n-n} + \hat{V}_{e-n}$$

e le autofunzioni sarebbero delle funzioni di ~~posizione~~ posizione degli elettroni e dei nuclei:

$$\hat{H} \left(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n, \vec{R}_1, \dots, \vec{R}_N \right) = E \left(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n, \vec{R}_1, \dots, \vec{R}_N \right).$$

(2) La prima approssimazione è quella ~~metodo~~ metodo di Born - Oppenheimer, che consiste nel risolvere dapprima il problema ~~dei~~ dei nuclei fissi, trovando l'autovalore dell'energia degli elettroni (almeno quello di stato fondamentale), che è una fu delle posizioni dei nuclei.

In un secondo momento si può affrontare il problema del moto dei nuclei usando hamiltoniano in cui compare l'energia elettronica come un potenziale in cui si muovono i nuclei.

Ma

anche considerando l'approssimazione a nuclei fissi si tratta comunque di sistema troppo complesso, in quanto potenziale di interazione tra gli elettroni rende impossibile separare le variabili.

(3) Dunque si utilizza il metodo di Hartree - Fock che consiste nell'aggirare il problema dell'interazione tra gli elettroni sviluppando invece un modello in cui elettrone interagisce solo con i nuclei (fissi) e ~~potenziale~~ potenziale medio che 'simula' l'interazione con gli altri elettroni.

Per i dettagli si veda quanto studiato a "Struttura della Materia" (vedi), comunque ricordiamo brevemente che si tratta di un metodo variazionale, che utilizza co funzione di prova un determinante di Slater di funzioni d'onda di elettroni atomici (orbitali).

Questo rimanda all'idea di considerare gli elettroni ~~indipendenti~~ indipendenti tra loro

Ma

nel metodo di Hartree - Fock l'idea che gli elettroni siano indipendenti è apparente in quanto, sebbene si arrivi ad un sistema di equazioni 'di particella', ognuna per un elettrone, in ogni equazione compaiono le funzioni d'onda di tutti gli altri elettroni, e da qui si tratta pur sempre di un sistema di equazioni accoppiate

(4) Dunque introduciamo l'ulteriore approssimazione di considerare una sola equazione per tutti gli elettroni, passando dal sistema di equazioni accoppiate ad un'unica equazione (ripetuta n volte).

In altre parole ci riduciamo a studiare un singolo elettrone, con l'equazione :

$$\hat{H}(\vec{r}) \psi(\vec{r}) = E \psi(\vec{r})$$

dove l'hamiltoniano è fatto dalla sola energia cinetica del singolo elettrone, e da un potenziale unico che rappresenta in media tutte le interazioni, con i nuclei e anche con gli altri elettroni (vero?) :

$$\hat{H}(\vec{r}) = \frac{\hat{P}^2}{2m} + U(\vec{r}).$$

(5) Riguardo al potenziale la nostra conoscenza è scarsa, e facciamo un'unica ipotesi, per altro suggerita dall'idea di reticolo cristallino : ipotizziamo che il **potenziale** sia una **funzione periodica** della posizione, con periodo pari al passo reticolare (nelle varie direzioni) :

$$U(\vec{r}) = U(\vec{r} + \vec{R}) \quad \forall \vec{R} \in \text{reticolo direto.}$$

Vedremo che questa sola ipotesi sarà sufficiente a tirare fuori lo spettro di energia degli elettroni, che si vedrà avere una struttura 'a bande' : intervalli permessi e intervalli proibiti (teoria elettronica delle bande).

Studieremo dunque gli elettroni nei solidi cristallini affrontando l'equazione di Schrödinger vista prima

$$\left[\frac{\hat{P}^2}{2m} + U(\vec{r}) \right] \psi(\vec{r}) = E \psi(\vec{r}).$$

Ci sono almeno tre approcci possibili :

- schema dell'elettrone quasi libero
- schema dell'elettrone fortemente legato (tight binding)
- schema dello pseudopotenziale

(il prof tratterà solo i primi due).

• Teorema di Bloch

Alla base di tutti gli approcci c'è il teorema di Bloch, studiato ampiamente a struttura (vedi).

Enunciato :

Dato un sistema quantistico il cui potenziale abbia una certa periodicità (descritta da un *reticolo di Bravais*), si dimostra che le autofunzioni dell'energia che abbiano significato fisico (quadrato integrabile) sono della forma :

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} u_{\vec{k}}(\vec{r})$$

dove $u_{\vec{k}}(\vec{r})$ è una funzione periodica con la stessa periodicità del potenziale (reticolo di Bravais) e \vec{k} è un vettore reale.

Dimostrazione

Osserviamo innanzitutto che l'operatore laplaciano che compare nel termine di energia cinetica dell'hamiltoniana che dobbiamo studiare è invariante per traslazione, come tutti gli operatori differenziali, e dunque se il potenziale è periodico sul reticolo, tutto l'operatore hamiltoniano è invariante per 'traslazioni reticolari'.

Introduciamo gli operatori di traslazione, associati ognuno ad un vettore del reticolo diretto, definiti dalla relazione :

$$T_{\vec{R}_n}(\vec{r}) = \psi(\vec{r} + \vec{R}_n).$$

Per quanto detto prima sull'hamiltoniano, tutti questi operatori commutano con l'operatore hamiltoniano :

$$[T_{\vec{R}_n}, H] = 0 \quad \forall \vec{R}_n = n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 + n_3 \vec{a}_3.$$

E' anche vero che tutti gli operatori di traslazione commutano tra loro :

$$[T_{\vec{R}_n}, T_{\vec{R}'_n}] = 0.$$

Infine vediamo che (credo a causa di questa ultima proprietà, o forse per una proprietà delle traslazioni...) si ha :

$$T_{\vec{R}_n} T_{\vec{R}'_n} = T_{\vec{R}_n + \vec{R}'_n}.$$

- autostati comuni

Dal fatto che gli operatori di traslazione commutano con l'hamiltoniano deduce che gli autostati dell'hamiltoniano sono anche autostati degli operatori di traslazione :

$$H \psi(\vec{r}) = E \psi(\vec{r})$$

$$T_{\vec{R}} \psi(\vec{r}) = C(\vec{R}) \psi(\vec{r})$$

dove abbiamo indicato esplicitamente la dipendenza dell'autovalore dell'operatore di traslazione dal vettore del reticolo reciproco che definisce tale operatore.

Se adesso esplicitiamo il vettore del reticolo rispetto ai vettori di traslazione elementare, dalla proprietà $T_{\vec{R}_n} T_{\vec{R}'_n} = T_{\vec{R}_n + \vec{R}'_n}$ si ha :

$$T_{\vec{R}} = T_{(n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 + n_3 \vec{a}_3)} = (T_{\vec{a}_1})^{n_1} (T_{\vec{a}_2})^{n_2} (T_{\vec{a}_3})^{n_3}$$

e dunque :

$$\begin{aligned} T_{\vec{R}}(\vec{r}) &= (T_{\vec{a}_1})^{n_1} (T_{\vec{a}_2})^{n_2} (T_{\vec{a}_3})^{n_3}(\vec{r}) \\ &= [c(\vec{a}_1)]^{n_1} [c(\vec{a}_2)]^{n_2} [c(\vec{a}_3)]^{n_3}(\vec{r}) \end{aligned}$$

cioè

$$c(\vec{R}) = [c(\vec{a}_1)]^{n_1} [c(\vec{a}_2)]^{n_2} [c(\vec{a}_3)]^{n_3}.$$

Ora facciamo una considerazione fisica : per come abbiamo definito il reticolo, una traslazione pari ad un vettore reticolare non deve cambiare nessuna osservabile fisica. Dunque, l'effetto dell'operatore di traslazione sulla funzione d'onda deve essere tale che il suo modulo quadro rimanga identico o, detto in altri termini, deve cambiare la funzione d'onda al più per 'una fase', cioè un esponenziale con argomento puramente immaginario.

Questo significa che tutti gli autovalori di tutti gli operatori di traslazione devono avere la forma di una 'fase', con argomento 'qualunque'. Non perdiamo di generalità se l'argomento della fase lo scriviamo come 2π per un numero reale qualunque.

Stabiliamo allora che gli autovalori degli operatori di traslazione relativi ai vettori di traslazione elementare siano :

$$c_i = e^{i2\pi x_i}$$

dove per brevità abbiamo posto $c(\vec{a}_i) = c_i$.

Ciò posto, l'autovalore del generico operatore di traslazione avrà la forma :

$$\begin{aligned} c(\vec{R}) &= e^{i2\pi n_1 x_1} e^{i2\pi n_2 x_2} e^{i2\pi n_3 x_3} \\ &= e^{i2\pi (n_1 x_1 + n_2 x_2 + n_3 x_3)}. \end{aligned}$$

Ora la somma che compare all'argomento dell'esponenziale la possiamo vedere come il prodotto scalare tra un vettore del reticolo diretto e un "vettore d'onda" che scritto "sulla base dei vettori di traslazione elementare del reticolo reciproco" ha coefficienti x_i , per le proprietà di ortogonalità dei vettori di traslazione elementare di reticolo diretto e reciproco :

$$c(\vec{R}) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}}$$

con

$$\vec{k} = x_1 \vec{b}_1 + x_2 \vec{b}_2 + x_3 \vec{b}_3.$$

(nota : qui ho qualche dubbio, bisognerebbe ripassare un pò di geometria. Credo che la questione è che "si può mettere in quella forma", ma ci sono altre possibilità...)

Riportando questo nell'equazione agli autovalori si ha :

$$T_{\vec{R}}(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}}(\vec{r})$$

ovvero

$$(\vec{r} + \vec{R}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}}(\vec{r})$$

che si può esprimere a parole dicendo che la funzione è periodica a meno di un fattore di proporzionalità, dipendente dallo 'spostamento' effettuato. Questo fattore (esponenziale) è detto fattore di Floquet.

CVD.

* proprietà delle funzioni di Bloch

- un 'verso'

E' facile mostrare che la proprietà dimostrata per queste autofunzioni equivale alla seguente :

$$u_{\vec{k}}(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} u_{\vec{k}}(\vec{r})$$

dove $u_{\vec{k}}(\vec{r})$ è una funzione periodica, con la periodicità del reticolo.

Infatti :

$$u_{\vec{k}}(\vec{r} + \vec{R}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}} u_{\vec{k}}(\vec{r})$$

portiamo l'esponenziale dall'altro lato :

$$e^{-i\vec{k}\cdot\vec{R}} u_{\vec{k}}(\vec{r} + \vec{R}) = u_{\vec{k}}(\vec{r})$$

moltiplichiamo ambo i membri per $e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}}$

$$e^{-i\vec{k}\cdot(\vec{r} + \vec{R})} u_{\vec{k}}(\vec{r} + \vec{R}) = e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}} u_{\vec{k}}(\vec{r})$$

Se poniamo

$$u_{\vec{k}}(\vec{r}) \equiv e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}} u_{\vec{k}}(\vec{r})$$

l'ultima equazione significa che questa funzione $u(\vec{r})$ è una funzione periodica con la periodicità del reticolo.

Se poi prendiamo la definizione $u_{\vec{k}}(\vec{r}) \equiv e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}} u(\vec{r})$ e portiamo l'esponenziale dall'altro lato, abbiamo 'la tesi', e cioè

$$u(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} u_{\vec{k}}(\vec{r})$$

dove $u(\vec{r})$ è una funzione periodica con la periodicità del reticolo.

- l'altro 'verso'

Viceversa, è possibile dimostrare che dalla forma

$$u_{\vec{k}}(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} u(\vec{r})$$

(con $u(\vec{r})$ periodica sul reticolo reciproco) si arriva alla forma :

$$u_{\vec{k}}(\vec{r} + \vec{R}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}} u_{\vec{k}}(\vec{r}).$$

E infatti, se da

$$u_{\vec{k}}(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} u(\vec{r})$$

ci spostiamo di un vettore reticolare, si ha :

$$u_{\vec{k}}(\vec{r} + \vec{R}) = e^{i\vec{k}\cdot(\vec{r} + \vec{R})} u(\vec{r} + \vec{R})$$

ma, per definizione $u(\vec{r} + \vec{R}) = u(\vec{r})$ e dunque

$$u_{\vec{k}}(\vec{r} + \vec{R}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} u(\vec{r})$$

ma così al secondo membro riconosciamo la $u(\vec{r})$ di partenza, e dunque

$$u_{\vec{k}}(\vec{r} + \vec{R}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}} u_{\vec{k}}(\vec{r})$$

CVD.

* fattore di Floquet e reticolo reciproco

Ricordiamo che il reticolo reciproco è per definizione un 'luogo di punti' nello spazio dei vettori d'onda tali che se presi come vettori d'onda di una funzione di onda piana fanno sì che quest'onda piana sia periodica sul reticolo diretto.

Queste onde piane possono essere considerate come funzioni d'onda del sistema che presenta la periodicità del reticolo diretto.

D'altra parte abbiamo appena visto (teorema di Bloch) che se assumiamo che il potenziale di un sistema quantistico è periodico secondo un certo reticolo (diretto) allora le autofunzioni dell'energia hanno la stessa periodicità, a meno di un fattore 'speciale' che ha proprio la forma di un'onda piana.

Comunque non dimentichiamo che l'equazione di Schrödinger è un'equazione differenziale, e dunque questa appena descritta è solo la forma della generica soluzione.

Ogni specifica soluzione (ogni autofunzione dell'energia) è caratterizzata da un certo vettore d'onda, che individua una certa onda piana.

Nel seguito verrà sviluppata una teoria in cui questo fattore di Floquet, ed in particolare questo vettore d'onda, assumerà rilievo e verrà meglio caratterizzato.

Osserviamo esplicitamente che

a) il reticolo reciproco è un luogo di punti in uno spazio di «vettori d'onda di onda piana»,

b) anche il fattore di Floquet è caratterizzato da un certo vettore d'onda.

Dunque possiamo dire che i punti del reticolo reciproco e i 'parametri' del fattore di Floquet *'vivono nello stesso spazio'*.

Questa osservazione serve a evitare perplessità quando tra poco si parlerà di vettore d'onda del fattore di Floquet che cade nella prima zona di Brillouin. Infatti questo potrebbe portare confusione, in quanto la zona di Brillouin è un concetto proprio del reticolo reciproco, che in questa fase può sembrare scollegato dalle autofunzioni dell'energia.

• Condizioni al contorno di Born - von Karman

La dimostrazione del teorema di Bloch è basata sul fatto che il sistema che noi consideriamo è invariante per traslazione.

D'altra parte solo un cristallo infinito è realmente invariante per traslazione, mentre nella realtà noi avremo a che fare sempre con cristalli finiti!

Per conciliare questi due fatti Born propose di adottare la seguente ipotesi.

«Consideriamo un cristallo infinito, ma supponiamo che esso sia costituito dalla ripetizione infinita di un cristallo finito.

In altre parole ipotizziamo che il cristallo sia infinito ma 'periodico'».

In questo modo salviamo l'invarianza per traslazione, ma possiamo limitarci a studiare la sola 'porzione finita' che si ripete.

Per convincersi della cosa prendiamo ad esempio un reticolo unidimensionale.

La definizione di reticolo periodico è che la $N+1$ -esima cella è identica alla prima, e così via. Se effettuiamo una traslazione pari ad una cella, la prima cella si trova al posto della seconda e la $N+1$ -esima si trova al posto della $N+2$ -esima, etc..

Poiché ogni porzione finita è per ipotesi invariante, anche tutto il reticolo infinito risulta invariante.

Dal punto di vista del solo cristallo finito possiamo esprimere queste condizioni dicendo semplicemente che il cristallo finito è tale che tutte le caratteristiche fisiche (dunque le funzioni d'onda) su un bordo sono identiche sul bordo opposto.

* valori permessi del vettore di Bloch

Ricordiamo che il teorema di Bloch dice che \vec{k} è un vettore d'onda reale, ma per altro qualunque. Se il \vec{k} fosse realmente qualunque, tra l'altro questo comporterebbe che anche in un intervallo finito (come la zona di Brillouin) esso protrebbe assumere un infinità continua di valori. Le condizioni di Born - von Karman restringono i possibili valori del fattore di Floquet, ovvero del suo "vettore d'onda" \vec{k} !

Dunque imponiamo che per le autofunzioni dell'energia valgano sia il teorema di Bloch che le condizioni al contorno di Born - von Karman, supponendo che la porzione di cristallo che si ripete sia composta da N_1 celle nella direzione \vec{a}_1 , N_2 lungo \vec{a}_2 e N_3 lungo \vec{a}_3 :

$$\left\{ \begin{array}{l} \vec{k}(\vec{r} + \vec{R}) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} \vec{k}(\vec{r}) \\ \vec{k}(\vec{r} + N_1 \vec{a}_1) = \vec{k}(\vec{r}) \\ \vec{k}(\vec{r} + N_2 \vec{a}_2) = \vec{k}(\vec{r}) \\ \vec{k}(\vec{r} + N_3 \vec{a}_3) = \vec{k}(\vec{r}) \end{array} \right. \quad \begin{array}{l} \text{teorema di Bloch} \\ \text{condizioni di Born von Karma} \end{array}$$

mettendo insieme ognuna delle ultime tre condizioni con la prima si ha :

$$\left\{ \begin{array}{l} \vec{k}(\vec{r} + N_1 \vec{a}_1) = e^{i\vec{k} \cdot N_1 \vec{a}_1} \vec{k}(\vec{r}) = \vec{k}(\vec{r}) \\ \vec{k}(\vec{r} + N_2 \vec{a}_2) = e^{i\vec{k} \cdot N_2 \vec{a}_2} \vec{k}(\vec{r}) = \vec{k}(\vec{r}) \\ \vec{k}(\vec{r} + N_3 \vec{a}_3) = e^{i\vec{k} \cdot N_3 \vec{a}_3} \vec{k}(\vec{r}) = \vec{k}(\vec{r}) \end{array} \right.$$

e dunque il teorema di Bloch e le condizioni di Born - von Karman si traducono nella condizione

$$\left\{ \begin{array}{l} e^{i\vec{k} \cdot N_1 \vec{a}_1} = 1 \\ e^{i\vec{k} \cdot N_2 \vec{a}_2} = 1 \\ e^{i\vec{k} \cdot N_3 \vec{a}_3} = 1 \end{array} \right.$$

Sebbene \vec{k} sia un vettore d'onda qualunque (reale), possiamo sempre scriverlo nella base dei vettori di traslazione elementare del reticolo reciproco del cristallo :

$$\vec{k} = x_1 \vec{b}_1 + x_2 \vec{b}_2 + x_3 \vec{b}_3$$

dove x_1, x_2 e x_3 sono tre coefficienti reali qualunque.

Sostituendo quest'espressione nelle tre condizioni si ha :

$$\begin{cases} e^{i(x_1 \vec{b}_1 + x_2 \vec{b}_2 + x_3 \vec{b}_3) \cdot N_1 \vec{a}_1} = 1 \\ e^{i(x_1 \vec{b}_1 + x_2 \vec{b}_2 + x_3 \vec{b}_3) \cdot N_2 \vec{a}_2} = 1 \\ e^{i(x_1 \vec{b}_1 + x_2 \vec{b}_2 + x_3 \vec{b}_3) \cdot N_3 \vec{a}_3} = 1 \end{cases}$$

e adesso utilizziamo la proprietà di ortogonalità che esiste tra i vettori di traslazione elementare dei reticoli diretto e reciproco otteniamo :

$$\vec{a}_i \cdot \vec{b}_j = 2 \quad i,j$$

da cui

$$\begin{cases} e^{i2 x_1 N_1} = 1 \\ e^{i2 x_2 N_2} = 1 \\ e^{i2 x_3 N_3} = 1 \end{cases}$$

In definitiva le condizioni di periodicità di Born von Karman si possono esprimere con le seguenti condizioni sui coefficienti del "vettore d'onda" \vec{k} del fattore di Floquet :

$$\begin{cases} x_1 N_1 = m_1 \\ x_2 N_2 = m_2 \\ x_3 N_3 = m_3 \end{cases}$$

dove m_1, m_2 e m_3 sono tre numeri interi relativi, ovvero

$$\vec{k} = \frac{m_1}{N_1} \vec{b}_1 + \frac{m_2}{N_2} \vec{b}_2 + \frac{m_3}{N_3} \vec{b}_3$$

dove N_1, N_2 e N_3 sono tre numeri interi e m_1, m_2 e m_3 sono tre numeri interi (relativi).

Notiamo che le condizioni di periodicità di B.K. sono soddisfatte per qualunque valore intero di m_1, m_2 e m_3 .

Dunque, con le condizioni al contorno di B. K. il «vettore d'onda del fattore di Floquet» \vec{k} , che d'ora in poi chiameremo «vettore di Bloch» (o «momento cristallino», vedi oltre), può assumere ancora infiniti valori, ma questa volta sono un'infinità numerabile, e non invece un continuo come sarebbero senza tali condizioni.

* zona di Brillouin

Introduciamo adesso una definizione alternativa di zona di Brillouin, legata al fattore di Floquet e al suo vettore d'onda \vec{k} .

Mostreremo poi che questa è coerente con la definizione di *zona di Brillouin* data in precedenza e

connessa al reticolo reciproco (vedi).

Cominciamo con l'osservare che il vettore di Bloch è definito a meno di un qualunque vettore del reticolo reciproco (riduzione alla prima zona di Brillouin).

Infatti un vettore di Bloch definisce una particolare autofunzione dell'energia del sistema in esame. In particolare fissato \vec{k} è fissato il 'fattore di periodicità' della funzione d'onda sul reticolo :

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r} + \vec{R}) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} \psi_{\vec{k}}(\vec{r}).$$

Se sostituiamo \vec{k} con $\vec{k} + \vec{G}$ dove \vec{G} è un vettore del reticolo reciproco, si ha

$$\psi_{\vec{k} + \vec{G}}(\vec{r} + \vec{R}) = e^{i(\vec{k} + \vec{G}) \cdot \vec{R}} \psi_{\vec{k} + \vec{G}}(\vec{r}) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} e^{i\vec{G} \cdot \vec{R}} \psi_{\vec{k} + \vec{G}}(\vec{r}) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} \psi_{\vec{k} + \vec{G}}(\vec{r})$$

dove abbiamo utilizzato la proprietà $e^{i\vec{G} \cdot \vec{R}} = 1$ che definisce i vettori del reticolo reciproco.

Alla luce di questa osservazione, sebbene i coefficienti interi m_1, m_2 e m_3 possono in linea di principio assumere tutti i valori interi, sono fisicamente significativi solo i valori interi che vanno da 0 a N_1, N_2 e N_3 rispettivamente, in quanto in questo modo

$$\vec{k} = \frac{m_1}{N_1} \vec{b}_1 + \frac{m_2}{N_2} \vec{b}_2 + \frac{m_3}{N_3} \vec{b}_3$$

è sempre contenuto nella cella elementare del reticolo reciproco.

Per ogni vettore di Bloch \vec{k} che non è contenuto nella cella elementare del reticolo reciproco ne esiste sempre uno fisicamente equivalente che vi è contenuto.

Vediamo che il numero di celle elementari del reticolo diretto che compongono il cristallo, cioè $N = N_1 N_2 N_3$ è pari al numero di valori 'accettabili' e fisicamente distinti che può assumere il vettore di Bloch.

Vediamo (anche da quest'ultima circostanza) che è rispettata l'idea di reciprocità tra i due reticoli : il numero di celle del reticolo diretto, quindi la sua 'estensione' è proporzionale al numero di 'suddivisioni' della singola cella del reticolo reciproco.

Dunque se manteniamo fisse le dimensioni del cristallo, il volume della cella elementare del reticolo diretto V_c si 'espande', mentre il volume della cella elementare del reticolo reciproco V_r si 'riduce'.

Possiamo definire come (prima) zona di Brillouin quella parte di reticolo reciproco in cui i valori del vettore di Bloch non sono 'fisicamente ridondanti'.

Dal discorso fatto viene fuori una certa cella elementare del reticolo reciproco.

Tuttavia possiamo prendere come zona di Brillouin quella particolare cella elementare definita come reciproca della cella di Wigner.

Ed ecco che ci siamo ricondotti alla definizione originaria di zona di Brillouin.

Per chiarire perché tra le celle elementari del reticolo reciproco si sceglie proprio quella reciproca alla cella di Wigner occorre sviluppare altri conti, vedi oltre.

* densità degli stati

Ricordiamo che, detto V_c il volume della cella elementare del reticolo diretto, si ha che il volume della cella elementare del reticolo reciproco vale

$$V_r = \frac{(2\pi)^3}{V_c}.$$

Ricordiamo che tutte le celle elementari hanno lo stesso volume, e dunque questo è anche il volume della (prima) zona di Brillouin.

(questo lo scrivo perché non è detto in generale che la zona di Brillouin è la cella elementare reciproca della cella elementare scelta nel reticolo reciproco...)

D'altra parte abbiamo appena visto che nella prima zona di Brillouin il numero di vettori di Bloch è $N = N_1 N_2 N_3$.

Vediamo che se scriviamo la densità di momenti cristallini permessi, e dunque vettori di Bloch, nello spazio 'reciproco', da questa è possibile risalire alla densità di stati permessi nello spazio 'reale', cioè al numero di stati permessi per unità di volume (di questa ultima frase non sono sicuro).

Infatti :

$$\bar{k} = \frac{N}{V_r} = \frac{N V_c}{(2\pi)^3} = \frac{V}{(2\pi)^3} \quad (\text{densità di stati di Bloch})$$

dove V è il volume del cristallo (finito) in questione.

(ci sono un altro paio di modi per arrivare a questa formula, vedi)

Notare che questa è la stessa densità di stati per unità di volume che si otterrebbe se il sistema in questione fosse una particella libera in una scatola di volume V (vedi) (!!).

Considerazioni conclusive sulle condizioni di Born - von Karman

I cristalli reali non soddisfano in genere alle condizioni di B. K..

Tuttavia i risultati sperimentali si accordano abbastanza bene con quelli ottenuti con questo modello, purché il numero di atomi 'di superficie' del cristallo sia molto minore del numero di atomi totali nel cristallo.

Questo fatto si può spiegare matematicamente col teorema che afferma che :

Se in una matrice autoaggiunta di ordine N si cambiano M righe ed M colonne arbitrarie in modo che però la matrice resti autoaggiunta, in ogni intervallo dello spettro resta invariato il numero di autovalori, eccettuati al più M .

Dunque, se $M \ll N$, la densità degli stati e la forma delle funzioni d'onda non sono alterate, a parte piccole regioni vicine alla superficie.

• Dimostrazione costruttiva del teorema di Bloch

(nota mia : questa seconda dimostrazione ha il seguente senso : la prima dimostrazione del teorema di Bloch è fatta considerando il reticolo indefinito. Quel modello non è realistico. Allora qui vogliamo vedere se il teorema di Bloch vale anche nel modello un pò più realistico di reticolo finito che si ripete (Born - von Karman))

Più che una dimostrazione si tratta di determinare 'costruttivamente' le autofunzioni e gli autovalori di un sistema quantistico nelle seguenti ipotesi :

- ipotesi che il potenziale sia periodico sul reticolo :

$$U(\vec{r}) = U(\vec{r} + \vec{R}_{\vec{n}})$$

- "ipotesi a priori" che le funzioni d'onda soddisfino le condizioni di Born - von Karman (condizioni di periodicità)

- inoltre si assume un'altra ipotesi, per introdurre la quale dobbiamo prima fare un'osservazione.

L'osservazione è che se assumiamo le condizioni di B vK, che sono condizioni di periodicità sulle autofunzioni, possiamo sempre sviluppare in serie di onde piane (serie di Fourier) queste autofunzioni.

L'ipotesi ulteriore che facciamo è dunque che il vettore d'onda \vec{q} di queste onde piane in cui sviluppiamo le funzioni d'onda del sistema sia un vettore reale (e non complesso).

((?) io qua ho un dubbio : questa 'condizione extra' il prof l'ha tirata fuori solo a lezione, ma non so se ho capito bene, perché a me non mi torna : se sviluppo in serie di Fourier, già so che i vettori d'onda delle onde piane sono reali (per definizione di serie di Fourier)!. Controllare...)

Osserviamo che se \vec{q} fosse complesso si avrebbe un esponenziale reale, e "si avrebbero problemi" col significato fisico della funzione d'onda...

Osserviamo che se il sistema quantistico ha un potenziale periodico, e soddisfa alle condizioni al contorno di B.K., anche le onde piane soddisferanno queste condizioni al contorno.

Osservazione (mia) :

L'ipotesi di periodicità di B. vK. che si fa per le autofunzioni dell'hamiltoniano, implica una certa forma per questo vettore d'onda \vec{q} .

Questo è un fatto generale dalla teoria di Fourier : quando si sviluppa in serie di Fourier una funzione con un certo periodo L , il vettore d'onda della 'base di Fourier' su cui si sviluppa deve essere del tipo $2\pi n / L$.

Come già osservato, se la funzione ha una certa periodicità, le 'onde piane' della serie di Fourier devono avere la stessa periodicità.

Imponiamo dunque la condizione di periodicità di B. vK. alle onde piane :

$$e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}} = e^{i\vec{q}\cdot(\vec{r}+N_1\vec{a}_1)}$$

$$e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}} = e^{i\vec{q}\cdot(\vec{r}+N_2\vec{a}_2)}$$

$$e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}} = e^{i\vec{q}\cdot(\vec{r}+N_3\vec{a}_3)}$$

Lavoriamo su una sola direzione, \vec{a}_1 . Dividendo tutto per $e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}}$ si ha :

$$e^{i\vec{q}\cdot N_1\vec{a}_1} = 1.$$

Adesso scriviamo il vettore d'onda \vec{q} sulla base dei vettori di traslazione elementare del reticolo reciproco. Poiché abbiamo assunto l'ipotesi che questo vettore sia reale, i coefficienti saranno tre numeri reali, per altro qualunque :

$$\vec{q} = x_1 \vec{b}_1 + x_2 \vec{b}_2 + x_3 \vec{b}_3.$$

Sostituendo si ha :

$$e^{i(x_1 \vec{b}_1 + x_2 \vec{b}_2 + x_3 \vec{b}_3)\cdot N_1\vec{a}_1} = 1.$$

Per le proprietà di ortogonalità dei vettori di traslazione elementare di reticolo diretto e reciproco $\vec{a}_i \cdot \vec{b}_j = 2\pi \delta_{ij}$ la relazione diventa :

$$e^{i2\pi x_1 N_1} = 1$$

che equivale a richiedere

$$x_1 N_1 = m_1$$

con m_1 intero. Ripetendo questo per tutt'e tre le direzioni del reticolo si ha la seguente condizione su \vec{q} :

$$\vec{q} = \frac{m_1}{N_1} \vec{b}_1 + \frac{m_2}{N_2} \vec{b}_2 + \frac{m_3}{N_3} \vec{b}_3$$

con m_1, m_2 e m_3 interi.

Osserviamo che in precedenza (vedi) abbiamo ottenuto questa condizione sul 'vettore d'onda', come conseguenza delle condizioni di Born - von Karman più la forma di Bloch. In questo caso la situazione è diversa, perché lo stiamo dimostrando sulle onde piane della base di Fourier, e non direttamente sulle funzioni d'onda; qui usiamo solo le ipotesi di periodicità di B. vK. e non il teorema di Bloch, perché il teorema di Bloch è proprio quello che vogliamo dimostrare.

Chiarito quali sono le ipotesi da cui partiamo (condizioni di B.K. e realtà di \vec{q}) ci accingiamo a dimostrare che le autofunzioni hanno la forma di funzioni di Bloch.

Uno degli scopi di questa dimostrazione è che metterà in evidenza la dipendenza dell'energia dal vettore di Bloch \vec{k} ("relazione di dispersione").

* scomposizione dell'equazione di Schrödinger

Abbiamo già osservato che se si assumono le ipotesi di periodicità di Born - von Karman, tutte le autofunzioni dell'Hamiltoniano si possono scrivere come combinazioni di onde piane :

$$\psi(\vec{r}) = \sum_{\vec{q}} c_{\vec{q}} e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}}$$

dove le onde piane soddisfano esse stesse queste condizioni di periodicità.

Notiamo che quanto visto su \vec{q} (reale, e con coefficienti razionali se scritto sulla base dei vettori di traslazione elementare del reticolo reciproco) giustifica l'uso della sommatoria e non dell'integrale nello sviluppo delle autofunzioni, in quanto \vec{q} è una variabile vettoriale discreta.

Consideriamo adesso l'hamiltoniano.

Riguardo al termine di energia cinetica, che è un operatore differenziale, esso semplicemente 'porta fuori' dei fattori dall'esponenziale :

$$\begin{aligned} -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{\vec{r}}^2 \psi(\vec{r}) &= -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{\vec{r}}^2 \left(\sum_{\vec{q}} c_{\vec{q}} e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}} \right) \\ &= -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{\vec{q}} (i\vec{q})^2 c_{\vec{q}} e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}} \\ &= \sum_{\vec{q}} \frac{\hbar^2}{2m} \vec{q}^2 c_{\vec{q}} e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}}. \end{aligned}$$

Vediamo poi il termine di energia potenziale.

La funzione del potenziale $U(\vec{r})$ è una *funzione periodica sul reticolo diretto*, e dunque può essere sviluppata in serie di Fourier 'sul' reticolo reciproco :

$$U(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} U_{\vec{G}} e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}}$$

dove i coefficienti sono

$$U_{\vec{G}} = \frac{1}{V_c} \int_{\text{cella}} e^{-i\vec{G}\cdot\vec{r}} U(\vec{r}) d\vec{r}$$

(l'integrale è esteso alla cella elementare del reticolo).

Notiamo che poiché il potenziale $U(\vec{r})$ è reale, si ha

$$U_{-\vec{G}} = U_{\vec{G}}$$

dimostrazione :

le $U_{\vec{G}}$ sono i coefficienti dello sviluppo in serie di Fourier del potenziale $U(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} U_{\vec{G}} e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}}$.

D'altra parte il potenziale, essendo un'osservabile, è una quantità reale. Un numero reale deve coincidere col suo complesso coniugato, dunque uguagliamo la serie con la sua 'complessa coniugata', effettuando il coniugio

termine a termine :

$$\sum_{\vec{G}} U_{\vec{G}} e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}} = \sum_{\vec{G}} U_{\vec{G}} e^{-i\vec{G}\cdot\vec{r}}.$$

Ora, poiché la serie è estesa a tutti i vettori del reticolo reciproco, possiamo cambiare di segno l'indice \vec{G} al membro di destra

$$\sum_{\vec{G}} U_{\vec{G}} e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}} = \sum_{-\vec{G}} U_{-\vec{G}} e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}}$$

da cui, uguagliando i coefficienti (notare che l'ordine della serie di destra è invertito) si ha :

$$U_{-\vec{G}} = U_{\vec{G}}$$

CVD.

Applicando l'operatore di energia potenziale alla funzione d'onda si ha :

$$\begin{aligned} U(\vec{r}) \psi(\vec{r}) &= \left(\sum_{\vec{G}} U_{\vec{G}} e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}} \right) \left(\sum_{\vec{q}} c_{\vec{q}} e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}} \right) \\ &= \sum_{\vec{G}, \vec{q}} U_{\vec{G}} c_{\vec{q}} e^{i(\vec{G}+\vec{q})\cdot\vec{r}}. \end{aligned}$$

Dunque, mettendo insieme, l'equazione di Schrödinger è :

$$\begin{aligned} \frac{\hbar^2}{2m} \vec{q}^2 c_{\vec{q}} e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}} + \sum_{\vec{G}, \vec{q}} U_{\vec{G}} c_{\vec{q}} e^{i(\vec{G}+\vec{q})\cdot\vec{r}} &= E \sum_{\vec{q}} c_{\vec{q}} e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}} \\ \left(\frac{\hbar^2}{2m} \vec{q}^2 c_{\vec{q}} - E \right) e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}} + \sum_{\vec{G}, \vec{q}} U_{\vec{G}} c_{\vec{q}} e^{i(\vec{G}+\vec{q})\cdot\vec{r}} &= 0. \end{aligned}$$

Se riuscissimo a scrivere le onde piane che compaiono nel termine del potenziale, nella stessa forma di quelle che compaiono nel primo termine, potremmo metterle in evidenza e scrivere una sola somma su \vec{q} .

Osserviamo che se sommiamo un vettore del reticolo reciproco \vec{G} ad un vettore d'onda a coefficienti razionali arbitrari \vec{q} otteniamo un altro vettore d'onda a coefficienti razionali arbitrari.

Dunque $\vec{q}' = \vec{G} + \vec{q}$ è dello stesso tipo di \vec{q} .

Per applicare questa sostituzione nel termine del potenziale osserviamo che questo termine consiste di due sommatorie distinte, e noi siamo interessati a intervenire solo su una, quella su \vec{q} . Le sostituzioni da fare sono solo sull'argomento della 'fase' e sul pedice di $c_{\vec{q}}$, mentre il coefficiente dell'altra somma, su \vec{G} , lo lasciamo com'è :

$$\begin{aligned} \vec{q}' &= \vec{G} + \vec{q} & \vec{q} &= \vec{q}' - \vec{G} \\ \sum_{\vec{G}, \vec{q}} U_{\vec{G}} c_{\vec{q}} e^{i(\vec{G}+\vec{q})\cdot\vec{r}} &= \sum_{\vec{G}, \vec{q}'} U_{\vec{G}} c_{\vec{q}'-\vec{G}} e^{i\vec{q}'\cdot\vec{r}} \end{aligned}$$

Essendo l'indice di una somma muto, possiamo rinominarlo, e dunque scrivere il termine di energia potenziale come :

$$\sum_{\vec{G}, \vec{q}} U_{\vec{G}} c_{\vec{q}-\vec{G}} e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}}.$$

In definitiva l'equazione di Schrödinger del sistema si può scrivere come :

$$\sum_{\vec{q}} \frac{\hbar^2}{2m} \vec{q}^2 c_{\vec{q}} e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}} + \sum_{\vec{q}, \vec{G}} U_{\vec{G}} c_{\vec{q}-\vec{G}} e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}} = E \sum_{\vec{q}} c_{\vec{q}} e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}}$$

$$\boxed{\sum_{\vec{q}} \left[\left(\frac{\hbar^2}{2m} \vec{q}^2 - E \right) c_{\vec{q}} + \sum_{\vec{G}} U_{\vec{G}} c_{\vec{q}-\vec{G}} \right] e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}} = 0}.$$

Adesso, possiamo utilizzare il fatto che le onde piane del tipo che soddisfa le condizioni di B.K. sono ortogonali tra loro, quindi sono linearmente indipendenti.

Al riguardo voglio inserire una nota : la proprietà di ortogonalità delle onde piane dipende da come definiamo il prodotto scalare. In particolare in uno spazio funzionale il prodotto scalare è "in genere" l'integrale del prodotto di una funzione per la coniugata dell'altra. Ma si tratta di integrale definito, e dunque la questione è stabilire quali sono gli estremi dell'integrazione! Detto in altri termini, poiché (come è logico) l'integrale è esteso a tutto il dominio su cui sono definite le funzioni dello spazio funzionale, bisogna stabilire qual'è questo dominio. Nel nostro caso, poiché stiamo descrivendo il cristallo, e più in particolare la porzione finita (a volte chiamata 'cristallone') che si ripete per formare il cristallo infinito, e tenendo presenti anche le condizioni al contorno di B. vK., concludiamo che il dominio è quello che va da 0 a $N_i \vec{a}_i$ nelle tre direzioni del reticolo.

Ciò posto, è facile dimostrare che queste onde piane sono ortogonali, nel senso specificato. Questi conti li abbiamo fatti già, quando abbiamo introdotto il reticolo reciproco (vedi), ma per confrontarli bisogna tenere presente (appunto) che in quel caso il dominio di definizione delle funzioni in questione era un'altro (la cella elementare del reticolo). Pur di tener conto di questo fatto, i conti fatti in quell'occasione possono essere usati anche qui, per dimostrare questa ortogonalità che stiamo usando qui.

Dunque una loro combinazione lineare è nulla se e solo se tutti i coefficienti sono nulli. Dunque questa equazione è equivalente ad un sistema lineare omogeneo di equazioni algebriche disaccoppiate :

$$\left(\frac{\hbar^2}{2m} \vec{q}^2 - E \right) c_{\vec{q}} + \sum_{\vec{G}} U_{\vec{G}} c_{\vec{q}-\vec{G}} = 0 \quad \forall \vec{q} \text{ a coefficienti razior}$$

Quindi abbiamo algebrizzato il problema, cioè siamo passati da un'equazione differenziale a un sistema lineare omogeneo di equazioni algebriche.

* riduzione alla prima zona di Brillouin

Osservazione : abbiamo detto che per soddisfare le condizioni di B.K., il generico vettore d'onda, scritto nella base dei vettori elementari del reticolo reciproco, deve avere la forma :

$$\vec{q} = \frac{\mathbf{r}_1}{N_1} \vec{b}_1 + \frac{\mathbf{r}_2}{N_2} \vec{b}_2 + \frac{\mathbf{r}_3}{N_3} \vec{b}_3$$

con r_1, r_2 e r_3 interi.

Se gli r_i e gli N_i sono interi, è sempre possibile scrivere il loro rapporto come la somma di un intero più una frazione propria (cioè < 1) :

$$\frac{r_i}{N_i} = m_i + \frac{s_i}{N_i}$$

dove s_i è l'eventuale resto della divisione.

Osserviamo che questa 'scomposizione' è unica.

Dunque il vettore di Bloch è sempre scrivibile come somma di un vettore del reticolo reciproco più un vettore che è contenuto nella cella elementare di tale reticolo :

$$\vec{q} = \vec{G}' + \vec{k}.$$

(In un certo senso abbiamo fatto all'inverso il ragionamento fatto prima. Notiamo che \vec{k} non è 'qualunque', bensì deve avere i coefficienti razionali (e non reali) come conseguenza dell'aver imposto le condizioni di B.K.).

Sostituendo questo nelle equazioni si ha :

$$\left[\frac{\hbar^2}{2m} (\vec{G}' + \vec{k})^2 - E \right] c_{\vec{G}'+\vec{k}} + U_{\vec{G}} c_{\vec{k}+\vec{G}'-\vec{G}} = 0 \quad \forall \vec{G}'; \forall \vec{k}$$

posto

$$\vec{G}' - \vec{G} = \vec{G}''$$

vediamo che in quanto somma di vettori del reticolo reciproco, questo è ancora un vettore del reticolo reciproco.

Sostituendo questa posizione solo nella sommatoria al secondo termine, si ha :

$$\left[\frac{\hbar^2}{2m} (\vec{G}' + \vec{k})^2 - E \right] c_{\vec{G}'+\vec{k}} + U_{\vec{G}'} c_{\vec{k}+\vec{G}'} = 0 \quad \forall \vec{G}'; \forall \vec{k}$$

e, rinominando l'indice della sommatoria

$$\left[\frac{\hbar^2}{2m} (\vec{G}' + \vec{k})^2 - E \right] c_{\vec{G}'+\vec{k}} + U_{\vec{G}} c_{\vec{k}+\vec{G}} = 0.$$

Infine, per ottenere una forma più elegante, possiamo mettere anche il primo termine nelle somma su \vec{G} , utilizzando una delta di Kroneker, e mettere così in evidenza i coefficienti C (incognite del problema) :

$$\boxed{\vec{G} \left\{ \left[\frac{\hbar^2}{2m} (\vec{G}' + \vec{k})^2 - E \right]_{\vec{G}, \vec{G}'} + U_{\vec{G}' - \vec{G}} \right\} c_{\vec{G} + \vec{k}} = 0} \quad \forall \vec{G}' ; \forall \vec{k}$$

(problema secolare).

* matrice dei coefficienti del problema secolare

- l'equazione da cui siamo partiti è un'equazione agli autovalori, e dunque in questo sistema ad essa equivalente le incognite sono sia l'energia E che i coefficienti delle autofunzioni $c_{\vec{q}} = c_{\vec{k} + \vec{G}}$

- nel sistema ogni equazione è identificata da un valore del parametro (vettore d'onda) \vec{q} , ovvero da due valori dei due parametri \vec{G}' e \vec{k}

- ogni equazione, fissati i parametri, è un'equazione lineare (algebraica), con tanti termini (vedi sommatoria nel secondo termine)

- al variare dei parametri abbiamo dunque una matrice di coefficienti

- affinché non si abbia la sola soluzione banale dobbiamo imporre che il determinante della matrice dei coefficienti sia nullo

- se scegliamo la notazione con due parametri, possiamo immaginare la **matrice fatta a blocchi**, per ogni blocco c'è un fissato valore del primo parametro \vec{k} , e il secondo parametro \vec{G}' varia su tutto il reticolo reciproco

- disporre opportunamente questa matrice dei coefficienti è affare delicato :

cominciamo col notare che ogni equazione del sistema è caratterizzata da un certo valore di \vec{k} e un certo valore di \vec{G}' .

Poi notiamo che ogni equazione ha un alto numero di coefficienti, a causa della somma che compare.

tuttavia è cruciale notare che tutti i coefficienti di una certa equazione hanno uno stesso valore di \vec{k} . In altre parole, sia nel primo termine, che in tutti i termini della sommatoria, c'è una dipendenza da $\vec{k} + \vec{G}'$ o da $\vec{k} + \vec{G}$, dove \vec{k} è sempre lo stesso, anche se \vec{G} varia su tutto il reticolo reciproco.

- quando andiamo a scrivere la matrice dei coefficienti allora, possiamo raggruppare le righe e le colonne come segue :

innanzitutto, riguardo alle *righe*, cioè riguardo alle equazioni, raggruppiamo insieme le equazioni con lo stesso valore di \vec{k} . In altre parole scriviamo dei gruppi di righe che hanno lo stesso valore di \vec{k} , mentre \vec{G}' assume tutti i valori possibili sul reticolo reciproco.

D'altra parte possiamo raggruppare anche le *colonne* in modo simile. Infatti, grazie all'osservazione che abbiamo fatto poco sopra, e cioè che in ogni equazione compaiono solo coefficienti che dipendono da uno stesso valore di \vec{k} , succederà che per ogni riga i coefficienti di

$C_{\vec{k}+\vec{G}}$ o i coefficienti di $C_{\vec{k}+\vec{G}}$ saranno non nulli, mentre tutti gli altri coefficienti, relativi a incognite $C_{\vec{k}+\vec{G}}$ con valori diversi di \vec{k} saranno nulli.

Allora anche le colonne possono essere raggruppate in modo che in definitiva la matrice dei coefficienti sia una matrice diagonale a blocchi :

$$\begin{matrix} & \vec{k} & \vec{k}' & \vec{k}'' & \dots \\ \vec{k} & \left(\begin{matrix} 0 & 0 & 0 & \dots \end{matrix} \right) & & & \\ \vec{k}' & & \left(\begin{matrix} 0 & 0 & 0 & \dots \end{matrix} \right) & & \\ \vec{k}'' & & & \left(\begin{matrix} 0 & 0 & 0 & \dots \end{matrix} \right) & \\ \vdots & & & & \left(\begin{matrix} \dots & \dots & \dots & \dots \end{matrix} \right) \end{matrix}$$

- dunque il determinante complessivo è il prodotto di determinanti di blocchi in cui \vec{k} è fissato.

- notiamo che ogni blocco è infinito, in quanto in ogni blocco \vec{G}' deve variare su tutto il reticolo reciproco.

- osserviamo infine che per ogni riga, e dunque per ogni determinante, c'è una dipendenza dall'energia, che è un'altra incognita (se si vuole 'un parametro') di ogni equazione.

- quindi possiamo scrivere

$$\text{Det} = \prod_{\vec{k}} D(\vec{k}, E)$$

Concludendo, imporre che il determinante totale sia nullo (in modo da avere soluzioni non banali per i coefficienti dello sviluppo delle autofunzioni) equivale ad imporre che almeno uno dei determinanti di un blocco sia nullo.

Notiamo che il numero di valori possibili per \vec{k} è un numero grande ma finito :

tutti i possibili valori $\vec{k} = \frac{s_1}{N_1} \vec{b}_1 + \frac{s_2}{N_2} \vec{b}_2 + \frac{s_3}{N_3} \vec{b}_3$ dove ricordiamo che N_i sono degli interi

che vengono dalle condizioni di periodicità di B.K., e gli s_i sono interi compresi tra 0 e N_i , in modo che \vec{k} è compreso sempre nella cella elementare del reticolo reciproco.

Osserviamo che possiamo scegliere \vec{k} anche compreso nella prima zona di Brillouin, anziché nella cella elementare del reticolo reciproco, dal momento che, essendo la prima zona di Brillouin una cella elementare, il volume è equivalente.

Viceversa ripetiamo che ogni blocco ha dimensione infinita, in quanto abbiamo detto che esso è caratterizzato da tutti i possibili valori di \vec{G}' che appartengano al reticolo reciproco, che ha appunto un'infinità numerabile di 'siti'.

Finalmente possiamo risolvere il problema secolare e trovare autovalori ed autovettori.

Supponiamo che i blocchi di coefficienti siano tali che uno solo dei determinanti dei blocchi sia nullo, e tutti gli altri non nulli :

$$D(\vec{k}, E) = 0$$

$$D(\vec{k}', E) \neq 0 \quad \forall \vec{k}' \neq \vec{k}.$$

In tal caso l'equazione per l'annullamento di questo 'sottodeterminante' fornisce gli autovalori. Si ottiene un numero infinito, ma numerabile, di soluzioni in quanto il blocco, come osservato prima, ha dimensione infinita.

Dunque ogni autovalore sarà identificato da un indice discreto; inoltre ogni autovalore dipenderà dal valore di \vec{k} che identifica il blocco in questione :

$$E_n(\vec{k}).$$

nota : l'indice discreto n non è legato al vettore del reticolo reciproco. Questa è un'idea che è venuta a me, ma il 27/2/2002 l'ho chiesto al prof e lui ha detto che è sbagliata. Tuttavia io conservo ancora qualche dubbio, soprattutto alla luce di quello che si vede quando si esplicitano i conti nel caso unidimensionale, per dare un'interpretazione fisica alle gap (vedi). Infatti in quel caso appare chiaro che l'indice discreto è lo stesso che compare nella G .

Comunque, se anche l'indice discreto non è direttamente legato al vettore del reticolo diretto, mi sembra di intuire che con un cambio di riferimento, diagonalizzando la matrice dei coefficienti, la corrispondenza ci sarebbe...

Comunque, fin qui abbiamo approfondito il discorso sull'energia, e su come essa dipenda da n e da \vec{k} .

In un certo senso, queste conclusioni sono un "sottoprodotto" di questa dimostrazione costruttiva, che 'formalmente' è tesa a dimostrare che le autofunzioni dell'energia hanno la forma di funzioni di Bloch.

* conclusioni sulle autofunzioni

Vediamo dunque cosa ci permettono di concludere sulle autofunzioni dell'energia le nozioni che abbiamo fin qui dedotto.

Ricordiamo che all'inizio abbiamo sviluppato le autofunzioni dell'energia in serie di Fourier, usando le onde piane con argomento $i \vec{q} \cdot \vec{r}$ (ricordiamo che la forma di \vec{q} è conseguenza della periodicità richiesta per le autofunzioni (condizioni di B. vK.)).

Se scriviamo $\vec{q} = \vec{k} + \vec{G}'$ (riduzione alla prima zona di Brillouin) lo sviluppo delle autofunzioni ha la forma :

$$\psi(\vec{r}) = \sum_{\vec{k}, \vec{G}'} c_{\vec{k}, \vec{G}'} e^{i(\vec{k} + \vec{G}') \cdot \vec{r}}.$$

Se facciamo l'ipotesi che tutti i determinanti relativi a valori $\vec{k}' \neq \vec{k}$ sono diversi da zero, questo comporta che le relative equazioni per i coefficienti $c_{\vec{k}' + \vec{G}'}$ hanno tutte solo le soluzioni banali (tutte nulle).

Questo significa che la somma su \vec{k} e su \vec{G}' si può limitare ad una sola somma su \vec{G}' :

$$\psi(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \sum_{\vec{G}} c_{\vec{k},\vec{G}} e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}}.$$

Ora, poiché è ottenuta come somma di funzioni periodiche sul reticolo diretto (o se vogliamo, come serie di Fourier sul reticolo reciproco), il secondo fattore è una funzione periodica sul reticolo diretto, e questo ci porta alla tesi, che le autofunzioni hanno la forma di 'funzioni di Bloch' :

$$\boxed{\psi_{n,\vec{k}}(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} u_{\vec{k}}(\vec{r})} \quad (\text{funzione 'tipo Bloch'})$$

abbiamo dunque 'riottenuto' una funzione di Bloch.

Adesso ricordiamo che per ora abbiamo fatto l'ipotesi che solo uno dei 'blocchi' della matrice dei coefficienti ha il determinante nullo.

Vediamo che questa ipotesi non è essenziale, e il farla cadere non inficia la dimostrazione. Infatti, se rilassiamo quest'ipotesi e supponiamo che ci siano due determinanti diversi da zero anziché uno, l'autofunzione sarà la combinazione di due funzioni di Bloch, e così via.

Notiamo che abbiamo messo a pedice dell'autofunzione anche l'indice n , in modo che n e \vec{k} individuano il relativo autovalore $E_n(\vec{k})$.

* conclusioni sull'energia

ricordiamo che questi risultati li abbiamo ottenuti nell'ipotesi che \vec{k} appartenga alla prima zona di Brillouin.

Questi valori permessi di \vec{k} sono finiti, ma sono 'molto fitti' dentro la zona di Brillouin (supponiamo che il cristallo in esame sia abbastanza grande e dunque gli N_i siano numeri (interi) grandi).

Allora si fa l'*approssimazione* di considerare \vec{k} una *variabile (vettoriale) continua*.

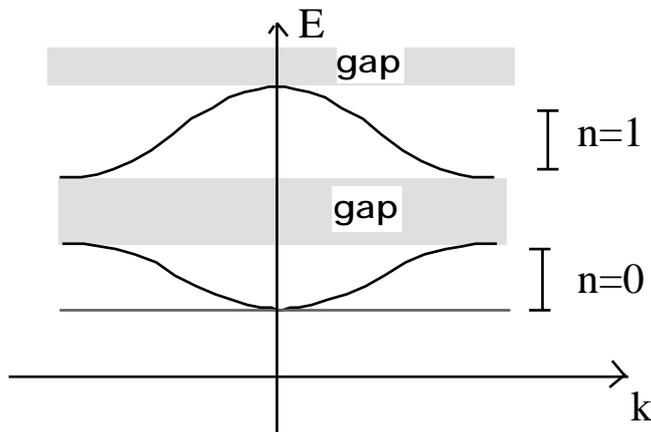
Dunque possiamo dire che lo spettro degli autovalori è spazzato da due numeri quantici, di cui il primo n , è discreto e illimitato, mentre il secondo \vec{k} è continuo e limitato (riguardo alla limitatezza di \vec{k} vedremo tra breve che sebbene in linea di principio questi potrebbe assumere valori fuori della zona di Brillouin, si otterrebbe solo una ridondanza di autolvalori).

Ad ogni valore di n corrisponde una funzione $E_n(\vec{k})$ che si dimostra essere continua.

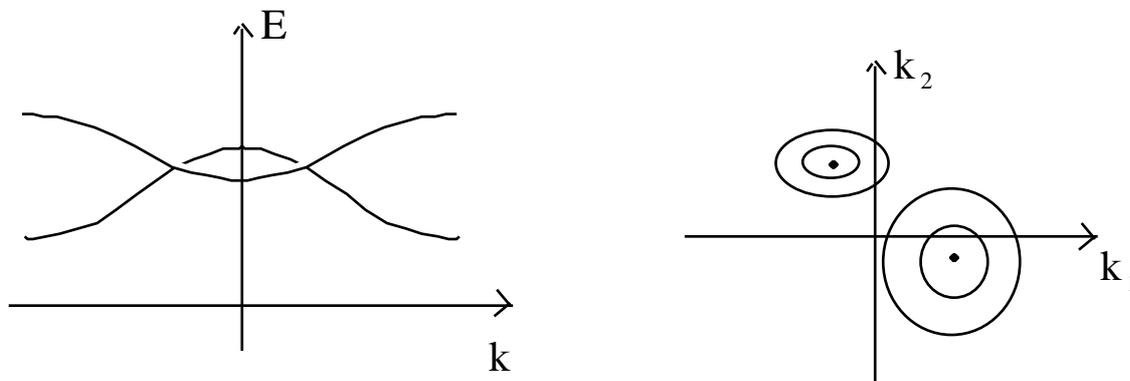
Inoltre, cosa più importante, si dimostra (con la teoria dei gruppi, vedi oltre per qualche accenno) che ognuna di queste funzioni ha come codominio, ossia come range di valori dell'energia, degli intervalli disgiunti, per i diversi valori di n : si parla di bande di energie permesse e gap di energie proibite al sistema.

Questo almeno 'ad una dimensione in \vec{k} '.

Un disegno chiarisce le idee :



Se consideriamo tutte e tre le dimensioni di \vec{k} si potrebbero avere delle sovrapposizioni in energia rispetto a n , ma sarebbe solo una 'sovrapposizione prospettica': ad esempio due paraboloidi tali che il massimo di quello sottostante ha un valore in energia maggiore del minimo di quello sovrastante, ma questi due punti di massimo e minimo stanno in due posti diversi:



Per dimostrare che le bande sono sempre disgiunte occorre la teoria dei gruppi.

Di seguito accenniamo alcuni concetti.

Per un reticolo per definizione esiste sempre almeno il gruppo di simmetria delle traslazioni.

Ma le traslazioni sono un gruppo abeliano (le traslazioni commutano sempre) e dunque ogni elemento fa classe a se. Di conseguenza (primo e secondo teorema numerologico dei gruppi finiti) tutte le rappresentazioni irriducibili del gruppi hanno dimensionalità 1, e sono in numero pari al numero di elementi del gruppo.

A questo punto bisogna fare l'ipotesi di aver trovato il più ampio gruppo di simmetria del sistema. In tal caso le rappresentazioni del gruppo sono in corrispondenza (univoca, non biunivoca) con gli autovalori dell'energia del sistema, e le dimensionalità delle rappresentazioni sono uguali alla degenerazione del corrispondente autovalore dell'energia.

Dunque, se il gruppo delle traslazioni è il gruppo più grande di simmetria, cosa che succede per esempio per certi cristalli unidimensionali, allora siamo sicuri che nessun autovalore energetico è degenere.

In generale invece ci possono essere gruppi di simmetria più ampi di quello di traslazione, con rappresentazioni irriducibili di dimensionalità maggiore di 1, e dunque ci possono essere autovalori energetici degeneri.

(nota : questi cenni alla teoria dei gruppi sono 'farina del mio sacco', dunque potrebbero essere

sbagliati ;-)

• Proprietà degli autovalori dell'energia

Si dimostrano le due seguenti proprietà :

$$1) \quad E_n(\vec{k}) = E_n(-\vec{k})$$

$$2) \quad E_n(\vec{k}) = E_n(\vec{k} + \vec{G}) \quad \forall \vec{G} \in \text{reticolo reciproco}$$

Entrambe queste proprietà si dimostrano tenendo presente il sistema di equazioni algebriche.

In particolare, ricordiamo che il valore dell'energia si ha risolvendo l'equazione che consiste nel porre a zero il determinante di un certo 'blocco di coefficienti', caratterizzati da un fissato valore di \vec{k} .

D'altra parte il blocco di coefficienti (ovvero l'insieme di equazioni) si ottiene fissando \vec{k} e facendo variare \vec{G}' su tutto il reticolo reciproco, in modo da assumere tutti gli infiniti valori, negativi e positivi (pensiamo alle componenti).

Se si cambia \vec{k} in $-\vec{k}$, si ha solo un 'riarrangiamento' di tutti i coefficienti delle equazioni, che dipendono da $\vec{k} + \vec{G}$ o da $\vec{k} + \vec{G}'$, e dunque l'insieme di (infinite) soluzioni del 'sottosistema' rimane lo stesso, salvo magari un cambiamento nel loro ordine.

Ma se stabiliamo la convenzione di assegnare gli indici n alle soluzioni in ordine crescente di energia, ecco che la simmetria è perfetta.

Ricordiamo infine che la zona di Brillouin è per definizione simmetrica, e dunque per ogni valore di \vec{k} al suo interno, esiste sempre il valore $-\vec{k}$ ancora interno ad essa.

Analogamente, per la proprietà 2), poiché le equazioni del sottosistema sono fatte facendo correre \vec{G} e \vec{G}' su tutto il reticolo reciproco, se si trasla \vec{k} di un vettore del reticolo reciproco si ha solo un rimescolamento delle cose, ma le soluzioni sono le stesse.

Notiamo che la proprietà 2) sta alla base del fatto che è sufficiente studiare l'energia nella prima zona di Brillouin, come accennato in precedenza.

Notiamo inoltre che, poiché le equazioni hanno come incognite i coefficienti degli sviluppi delle autofunzioni, le stesse proprietà di simmetria e di periodicità sul reticolo reciproco si hanno anche per le autofunzioni :

$$u_{n, \vec{k}}(\vec{r}) = u_{n, -\vec{k}}(\vec{r})$$

$$u_{n, \vec{k}}(\vec{r}) = u_{n, \vec{k} + \vec{G}}(\vec{r}) \quad \forall \vec{G} \in \text{reticolo reciproco.}$$

(?) e come si dimostra??

Come ultima considerazione diciamo che quanto detto è utile per capire la struttura (a bande) dello spettro, ma non è un metodo 'pratico' per trovare concretamente le energie. Infatti anche limitandoci ai 'blocchi' abbiamo a che fare con sistemi lineari di infinite equazioni.

Dunque per fare i conti bisognerà trovare un modo per 'limitarsi' a calcolare solo un numero finito di

equazioni.

• **Significato fisico del vettore di Bloch**

Sono stati fatti molti tentativi per associare il vettore di Bloch \vec{k} ad un'osservabile fisica, ma senza successo!

Osserviamo che per una particella libera la funzione d'onda è un'onda piana, e il vettore d'onda di quest'ultima è (l'autovalore del) momento lineare (quantità di moto) della particella. Infatti basta osservare che l'operatore momento è la semplice derivata, che agisce sull'esponenziale (onda piana) "tirando fuori" (mettendo a fattore) l'esponente.

Nel nostro caso non è così, e tutto quello che possiamo fare è dimostrare che :

le funzioni di Bloch (che sono autofunzioni dell'hamiltoniano del sistema) non sono autofunzioni dell'operatore di momento lineare (e \vec{k} non è l'autovalore).

Infatti si ha :

$$\vec{P} = -i \hbar \nabla_{\vec{r}}$$

e

$$\begin{aligned} -i \hbar \nabla_{\vec{r}} \psi_{n, \vec{k}}(\vec{r}) &= -i \hbar \nabla_{\vec{r}} \left[e^{i \vec{k} \cdot \vec{r}} u_{\vec{k}}(\vec{r}) \right] \\ &= -i \hbar \vec{k} e^{i \vec{k} \cdot \vec{r}} u_{\vec{k}}(\vec{r}) + e^{i \vec{k} \cdot \vec{r}} \nabla_{\vec{r}} u_{\vec{k}}(\vec{r}) \\ &= -i \hbar \vec{k} \psi_{n, \vec{k}}(\vec{r}) + e^{i \vec{k} \cdot \vec{r}} \nabla_{\vec{r}} u_{\vec{k}}(\vec{r}) \end{aligned}$$

e dunque c'è il secondo termine 'di troppo'.

• • **Elettrone quasi libero** • •

Vediamo un primo modello che descrive gli elettroni nei cristalli, detto modello dell'elettrone quasi libero.

Questo modello è un modello perturbativo che parte dalla descrizione di particella libera, e introduce le interazioni col cristallo (e gli altri elettroni) come una perturbazione.

Dunque richiamiamo brevemente i concetti principali della teoria delle perturbazioni indipendenti dal tempo.

• **Richiami di teoria delle perturbazioni**

Sia H_0 un hamiltoniano di cui conosciamo completamente lo spettro di autovalori e le autofunzioni :

$$H_0 \psi_n = E_n \psi_n$$

Consideriamo adesso l'hamiltoniano $H = H_0 + H'$ dove H' è un hamiltoniano 'piccolo' rispetto a

H (perturbazione).

Vogliamo risolvere il problema agli autovalori per H :

$$H \psi = E \psi$$

$$(H_0 + H') \psi = E \psi$$

Sviluppando sul set di autofunzioni di H_0 si ha

$$\psi = \sum_n c_n \psi_n$$

e sostituendo questo nell'equazione agli autovalori per H si ha :

$$(H_0 + H') \sum_n c_n \psi_n = E \sum_n c_n \psi_n$$

$$(H_0 - E) \sum_n c_n \psi_n + H' \sum_n c_n \psi_n = 0$$

$$\sum_n c_n (H_0 - E) \psi_n + \sum_n c_n H' \psi_n = 0$$

moltiplicando scalarmente a sinistra per un'autofunzione di H_0 :

$$\sum_n c_n \langle \psi_m | (H_0 - E) \psi_n \rangle + \sum_n c_n \langle \psi_m | H' \psi_n \rangle = 0$$

e, utilizzando l'ortonormalità dell'autobase di H_0 e posto $\langle \psi_m | H' \psi_n \rangle = H'_{m,n}$ si ha :

$$\sum_n [(H_0 - E)_{m,n} + H'_{m,n}] c_n = 0.$$

Abbiamo dunque (al variare di m) un sistema lineare omogeneo di equazioni, le cui incognite sono i coefficienti dello sviluppo delle autofunzioni perturbate, e dove compare come parametro l'energia perturbata.

La matrice dei coefficienti è :

$$\begin{pmatrix} 0 & -E + H'_{0,0} & H'_{0,1} & H'_{0,2} & \dots \\ H'_{1,0} & -E + H'_{1,1} & H'_{1,2} & \dots \\ H'_{2,0} & H'_{2,1} & -E + H'_{2,2} & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix}$$

In linea di principio per ottenere le soluzioni non banali bisognerebbe imporre che il determinante di questa matrice sia nullo.

(ma è corretto l'italiano di questa frase? boh?)

Se la perturbazione è 'piccola', come vuole l'ipotesi fondamentale della teoria delle perturbazioni, la struttura dello spettro di autovalori del sistema non dovrebbe essere alterata dalla perturbazione stessa, e dunque ad ogni autovalore imperturbato dovrebbe corrispondere un autovalore

perturbato.

Tutt'al più, quello che può succedere è che un certo autovalore imperturbato degenere corrisponde a più autovalori perturbati (in numero al più pari alla degenerazione di quello imperturbato). In questo caso si dice che la perturbazione ha 'risolto', del tutto o in parte, la degenerazione.

A questo punto la teoria prosegue facendo uno sviluppo in serie, in modo da ottenere gli autovalori perturbati, con diversi ordini di approssimazione.

- Supponiamo di voler ottenere l'autovalore perturbato corrispondente ad un certo autovalore imperturbato nel caso in cui l'autovalore imperturbato sia **non degenere**, nell'approssimazione al prim'ordine.

In tal caso la teoria ci dice che dobbiamo risolvere l'equazione che si ottiene ponendo a zero l'elemento diagonale della matrice dei coefficienti vista prima, corrispondente all'autovalore imperturbato in questione :

$$E_n - E + H'_{n,n} = 0 \qquad E = E_n + H'_{n,n}.$$

- Nel caso in cui invece vogliamo gli autovalori perturbati di un certo autovalore imperturbato **degenere** (sempre nell'approssimazione al prim'ordine), dobbiamo considerare la sottomatrice ottenuta prendendo solo le righe e colonne in cui ci sono i vari autovalori imperturbati degeneri. Se imponiamo che il determinante di questa sottomatrice sia nullo otteniamo un'equazione che ci fornisce il o gli autovalori perturbati, nell'approssimazione al prim'ordine, per il livello imperturbato degenere in questione.

In un sistema in cui ci sia una perturbazione, due stati si dicono *quasi degeneri* se la differenza tra le corrispondenti energie è confrontabile con i corrispondenti elementi di matrice dell'operatore che rappresenta la perturbazione (H').

- esempio -

Supponiamo che lo stato ψ_0 e lo stato ψ_1 siano degeneri o quasi degeneri.

Come ricordato prima, per trovare l'energia corretta dobbiamo prendere la matrice 2x2 formata con le prime due righe e le prime due colonne della matrice dei coefficienti e imporre che il determinante sia nullo :

$$\begin{vmatrix} E_0 - E + H'_{0,0} & H'_{0,1} \\ H'_{1,0} & E_1 - E + H'_{1,1} \end{vmatrix} = 0.$$

Posto

$$\begin{cases} E_0 - E + H'_{0,0} \\ E_1 - E + H'_{1,1} \end{cases}$$

si ha la forma più compatta :

$$\begin{vmatrix} E_0 - E & H'_{0,1} \\ H'_{1,0} & E_1 - E \end{vmatrix} = 0.$$

Risolvendo rispetto a E si ha :

$$(\overline{E_0} - E)(\overline{E_1} - E) - |\mathbf{H}'_{1,0}|^2 = 0$$

(qua abbiamo usato il fatto che la perturbazione è un'osservabile, e dunque l'operatore che la rappresenta è hermitiano, e quindi $\mathbf{H}'_{0,1}$ è il complesso coniugato di $\mathbf{H}'_{1,0}$)

$$\overline{E_0} \overline{E_1} - \overline{E_0} E - E \overline{E_1} + E^2 - |\mathbf{H}'_{1,0}|^2 = 0$$

$$E^2 - E(\overline{E_0} + \overline{E_1}) + \overline{E_0} \overline{E_1} - |\mathbf{H}'_{1,0}|^2 = 0$$

$$E = \frac{(\overline{E_0} + \overline{E_1}) \pm \sqrt{(\overline{E_0} + \overline{E_1})^2 - 4 \overline{E_0} \overline{E_1} - 4 |\mathbf{H}'_{1,0}|^2}}{2}$$

$$E = \frac{(\overline{E_0} + \overline{E_1}) \pm \sqrt{\overline{E_0}^2 + \overline{E_1}^2 + 2 \overline{E_0} \overline{E_1} - 4 \overline{E_0} \overline{E_1} - 4 |\mathbf{H}'_{1,0}|^2}}{2}$$

$$E = \frac{(\overline{E_0} + \overline{E_1}) \pm \sqrt{\overline{E_0}^2 + \overline{E_1}^2 - 2 \overline{E_0} \overline{E_1} - 4 |\mathbf{H}'_{1,0}|^2}}{2}$$

$$E = \frac{(\overline{E_0} + \overline{E_1}) \pm \sqrt{(\overline{E_0} - \overline{E_1})^2 - 4 |\mathbf{H}'_{1,0}|^2}}{2}$$

Distinguiamo due casi limite :

a) scarsa degenerazione (livelli imperturbati abbastanza distinti)

$$|\overline{E_0} - \overline{E_1}| \gg |\mathbf{H}'_{1,0}|$$

in questo caso si può trascurare il secondo termine del radicando, ottenendo :

$$E = \frac{(\overline{E_0} + \overline{E_1}) \pm (\overline{E_0} - \overline{E_1})}{2} = \frac{\overline{E_0} + \overline{E_1} \pm \overline{E_0} \mp \overline{E_1}}{2}$$

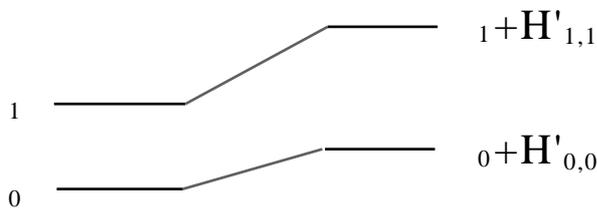
$$\begin{cases} E_+ = \overline{E_1} \\ E_- = \overline{E_0} \end{cases}$$

e, ricordando le posizioni $\begin{cases} \overline{0} = \overline{0} + \mathbf{H}'_{0,0} \\ \overline{1} = \overline{1} + \mathbf{H}'_{1,1} \end{cases}$

$$\boxed{\begin{cases} \mathbf{E}_+ = \overline{1} + \mathbf{H}'_{1,1} \\ \mathbf{E}_- = \overline{0} + \mathbf{H}'_{0,0} \end{cases}} .$$

Come è logico, se la degenerazione è scarsa, in prima approssimazione abbiamo ottenuto il risultato del caso senza degenerazione.

La situazione, graficamente, è :



b) notevole degenerazione (livelli imperturbati molto vicini)

$$|\overline{0} - \overline{1}| \ll |\mathbf{H}'_{1,0}|$$

il che implica anche

$$\overline{0} \approx \overline{1}$$

In questo caso si può trascurare il primo termine del radicando, ottenendo :

$$\mathbf{E} = \frac{\overline{0} + \overline{1} \pm 2|\mathbf{H}'_{1,0}|}{2}$$

ora utilizziamo il fatto che per definizione di degenerazione $\overline{0} \approx \overline{1}$, da cui

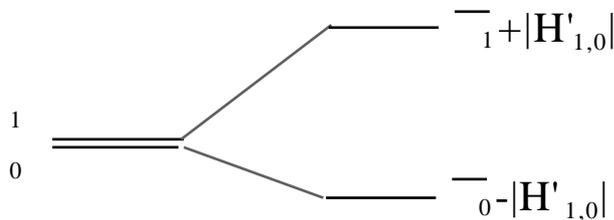
$$\mathbf{E} \approx \frac{2\overline{0} \pm 2|\mathbf{H}'_{1,0}|}{2} = \overline{0} \pm |\mathbf{H}'_{1,0}|$$

$$\begin{cases} \mathbf{E}_+ = \overline{1} + |\mathbf{H}'_{1,0}| \\ \mathbf{E}_- = \overline{0} - |\mathbf{H}'_{1,0}| \end{cases}$$

e, ricordando le posizioni $\begin{cases} \overline{0} = \overline{0} + \mathbf{H}'_{0,0} \\ \overline{1} = \overline{1} + \mathbf{H}'_{1,1} \end{cases}$

$$\begin{cases} E_+ = E_1 + H'_{1,1} + |H'_{1,0}| \\ E_- = E_0 + H'_{0,0} - |H'_{1,0}| \end{cases}$$

La situazione, graficamente, è :



Ricapitolando :

se i livelli imperturbati sono abbastanza separati la perturbazione 'trasla' (quasi) rigidamente i due livelli; il risultato è lo stesso di quello che si otterrebbe per livelli imperturbati non degeneri.

se i livelli imperturbati sono molto vicini (quasi degeneri) la perturbazione 'separa' i livelli : quasi degenerazione -> non degenerazione.

Ci sono poi le situazioni intermedie che si devono valutare nei casi specifici.

Resta inteso che il discriminare se i livelli sono molto o poco vicini è il confronto con l'elemento di matrice 'non diagonale' della perturbazione.

• Modello unidimensionale dell'elettrone quasi libero

I richiami di teoria delle perturbazioni non sono stati fatti a caso, perché vogliamo sviluppare un modello per gli elettroni nei cristalli che considera il potenziale periodico del reticolo come una perturbazione, quando questo sia abbastanza debole.

Dunque i 'livelli energetici imperturbati' e le relative funzioni d'onda sono quelli di particella libera.

Tuttavia, dobbiamo 'modificare' un pò la funzione d'onda in modo da 'ridurla alla prima zona di Brillouin'.

Infatti vogliamo conservare il fatto, visto nello studio 'generale' (dimostrazione costruttiva del teorema di Bloch), che l'energia dipenda da un parametro (approssimativamente) continuo, vettoriale, \vec{k} , e da un indice discreto n , in vista del fatto che queste 'particelle libere', con la perturbazione del potenziale reticolare, diventano particelle in un reticolo, soggette al teorema di Bloch.

(?) Controllare se c'è anche la condizione di Born - von Karman).

(da un colloquio col prof del 27 / 2 / 2002)

(vedi prime frasi del paragrafo 3.2 degli appunti di Iadonisi)

Il metodo dell'elettrone quasi libero è di difficile applicazione.

Grosso modo (se ho capito bene) il motivo è che (vedi oltre) bisognerebbe risolvere un sistema lineare con un sacco di coefficienti.

Vedremo che questo viene dallo sviluppare in serie di Fourier sia il potenziale periodico che la funzione d'onda.

Allora ci sono due richieste da fare, per rendere il metodo più approcciabile :

- a) che siano pochi i coefficienti dello sviluppo del potenziale
- b) che siano pochi i coefficienti dello sviluppo della funzione d'onda.

la condizione a) equivale a chiedere che il potenziale sia poco oscillante nella cella elementare. Se infatti fosse una funzione che compie molte oscillazioni, occorrerebbe usare funzioni armoniche di 'ordine' molto alto, e dunque molti coefficienti.

riguardo alla condizione b), diciamo innanzitutto che la funzione d'onda dell'Hamiltoniano che consideriamo deve essere una funzione d'onda che ha a che fare con (descrive) gli elettroni di livelli molto alti degli atomi (livelli di valenza) (qui stiamo pensando un pò al tight binding). Non a caso si parla di elettrone 'quasi libero' : gli stati di core sono tutt'altro che liberi!

Dunque questa funzione deve essere ortogonale a tutti gli stati di core di tutti gli atomi. Se ci ricordiamo che gli stati atomici sono onde piane, e se supponiamo che nel reticolo gli stati di core non sono modificati rispetto al caso di atomo isolato, vuol dire che gli stati di core sono 'fatti' con le onde piane 'di ordine basso'.

Concludiamo che la funzione d'onda (che deve essere "non di core"), per essere ortogonale a questi deve avere molti coefficienti di Fourier!
(fine "colloquio")

* spettro imperturbato

Ricordiamo che l'autobase dell'hamiltoniano di particella libera in una dimensione è fatta con onde piane (vedi) :

$$\left\{ \frac{1}{\sqrt{2}} e^{i k x} \right\}_{k = -\infty}$$

dove il vettore d'onda \mathbf{k} , che è pari al momento lineare ed è legato all'energia dalla relazione di dispersione, varia con continuità.

Invece nel caso nostro scriviamo

$$\psi_{n,k}^{(0)}(\mathbf{x}) = \frac{1}{\sqrt{N a}} e^{i (k + G_n) x}$$

in modo da ottenere i due indici desiderati : k varia (quasi) con continuità nella prima zona di Brillouin, che nel caso unidimensionale è l'intervallo $[- \pi/a , \pi/a]$, mentre l'indice discreto n

individua le celle del reticolo reciproco. Nel caso unidimensionale è $G_n = \frac{2\pi}{a} n$ e quindi

$$\psi_{n,k}^{(0)}(\mathbf{x}) = \frac{1}{\sqrt{N a}} e^{i \left(k + \frac{2\pi}{a} n \right) x}$$

con n intero relativo e k che varia 'con continuità' in $[- \pi/a , \pi/a]$.

Per quanto riguarda gli autovalori, consideriamo che si tratta di particella libera, quindi l'energia è solo energia cinetica :

$$E = \frac{\hbar^2}{2m} P^2.$$

Adesso, sempre 'in vista del teorema di Bloch', anche qui sostituiamo al momento lineare la quantità $\mathbf{k} + \mathbf{G}_n$:

$$E = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\mathbf{k} + \frac{2}{a} \mathbf{n} \right)^2$$

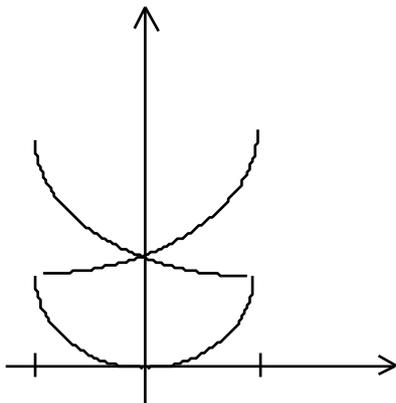
$$E_n^{(0)} = \frac{\left| \mathbf{k} + \frac{2}{a} \mathbf{n} \right|^2 \hbar^2}{2m} = E_n^{(0)}(\mathbf{k})$$

dove anche qui \mathbf{n} è intero relativo e \mathbf{k} varia 'con continuità' in $[-\pi/a, \pi/a]$.

Questa la possiamo considerare anche come 'relazione di dispersione'.

Se riportiamo su un grafico questa relazione tra l'energia imperturbata e il 'vettore' di Bloch \mathbf{k} otteniamo una serie di parabole, con la concavità verso l'alto e il vertice sull'asse \mathbf{k} , nell'origine e poi ad intervalli regolari a destra e a sinistra (al variare del valore di \mathbf{n}).

Se 'ripieghiamo' la parabola centrale (con vertice nell'origine) tutta nella prima zona di Brillouin otteniamo :



(il grafico è assolutamente 'qualitativo' : le curve dovrebbero essere tutti rami di parabola :-))

Notiamo che le curve si intersecano, e dunque nei punti di intersezione c'è degenerazione (questo si può vedere anche analiticamente dall'espressione dell'energia).

Quello visto fin'ora è lo spettro imperturbato del sistema.

*** perturbazione (potenziale periodico)**

Adesso introduciamo il potenziale periodico del reticolo come una perturbazione.

Si vede che l'effetto più interessante che produce la perturbazione è quello di "risolvere" la degenerazione che abbiamo appena osservato.

Per studiare gli intorno dei punti in cui c'è degenerazione utilizziamo i richiami di teoria delle perturbazioni.

Prendiamo ad esempio il primo 'angolo' a sinistra, in cui c'è degenerazione tra i valori $n=0$ e $n=-1$.

Bisogna prendere dalla matrice dei coefficienti 'totale'

$$\begin{pmatrix} \ddots & & & & & \dots \\ \dots & & & & & \dots \\ \dots & -E + H'_{0,0} & H'_{0,1} & H'_{0,2} & \dots & \dots \\ \dots & H'_{1,0} & -E + H'_{1,1} & H'_{1,2} & \dots & \dots \\ \dots & H'_{2,0} & H'_{2,1} & -E + H'_{2,2} & \dots & \dots \\ \dots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \ddots \end{pmatrix}$$

che viene dall'equazione agli autovalori opportunamente sviluppata

$$n [(n-E) c_n + \sum_m H'_{m,n} c_m] = 0$$

(vedi richiami di teoria delle perturbazioni)

la sottomatrice relativa ai livelli 0 e -1, e imporre l'annullamento del determinante :

$$\begin{vmatrix} -E + H'_{-1,-1} & H'_{-1,0} \\ H'_{0,-1} & -E + H'_{0,0} \end{vmatrix} = 0.$$

*** osservazioni sull'autobase del sistema imperturbato**

- prima osservazione (importante!)

Nei richiami di teoria delle perturbazioni fatti prima abbiamo ottenuto questa forma a partire dall'equazione di Schrödinger, *sviluppando sull'autobase del sistema imperturbato*. Nel nostro caso il sistema imperturbato ha come autobase le onde piane unidimensionali (particella libera). Dunque nel nostro caso sviluppare sull'autobase equivale a sviluppare in serie di Fourier!

Credo che questa osservazione stia alla base del metodo dell'elettrone quasi libero!

Bisogna comunque considerare con maggiore attenzione questo fatto.

Il sistema imperturbato è la particella libera.

Tuttavia poco prima, "in vista dell'applicazione della perturbazione" abbiamo "preparato" autovalori ed autofunzioni del sistema imperturbato, richiedendo che il "vettore d'onda" delle onde piane avesse la forma $\vec{k} + \vec{G}$.

A ben vedere questo significa imporre le condizioni di Born - von Karman alla particella libera!

Infatti sappiamo dalla teoria di Fourier che se il vettore d'onda della base di Fourier (onde

plane) è del tipo $\vec{q} = \frac{m_1}{N_1} \vec{b}_1 + \frac{m_2}{N_2} \vec{b}_2 + \frac{m_3}{N_3} \vec{b}_3 = \vec{k} + \vec{G}$, significa che la periodicità di queste funzioni di base, e dunque della funzione che su di esse si sviluppa, è rispettivamente N_1, N_2 e N_3 nelle tre direzioni rispettivamente, cioè la periodicità di Born von Karman.

Questa cosa è coerente con la fisica del sistema : quello che stiamo dicendo è che le autofunzioni del sistema imperturbato (particella libera) sono periodiche sul 'cristallone', cioè che la particella è libera, ma è costretta ad avere la periodicità del cristallo.

Notiamo che il potenziale ha invece una 'periodicità più stretta', e cioè è periodico sul reticolo. Ma in realtà una funzione periodica sul reticolo è anche periodica 'sul cristallone' (periodicità di B. vK.), mentre non è vero il viceversa! Dunque le onde piane su cui sviluppiamo il potenziale sono un sottoinsieme delle onde piane che costituiscono la base del sistema imperturbato.

Infine, consideriamo che il "coefficiente di Fourier del potenziale" $U_{\vec{G}-\vec{G}'}$, relativo all'indice (vettore d'onda) $\vec{G} - \vec{G}'$, lo possiamo vedere come l'elemento di matrice del potenziale relativo a due autofunzioni dell'Hamiltoniano imperturbato (onde piane).

- seconda osservazione

Facciamo un passo indietro : qui stiamo applicando la teoria delle perturbazioni, che 'consiste' nello sviluppare l'equazione di Schrödinger sulla autobase dell'Hamiltoniano imperturbato.

Come detto, tale autobase (onde piane) è anche la 'base' della serie di Fourier.

Dunque a ben vedere i conti che dobbiamo fare sono gli stessi conti che abbiamo fatto per la 'dimostrazione costruttiva del teorema di Bloch' (vedi qui e qui), dove abbiamo "sviluppato in serie di Fourier l'equazione di Schrödinger" del sistema totale (quello con anche il potenziale).

Ricordiamo che in quella sede siamo arrivati alla seguente forma : un sistema lineare omogeneo di equazioni, le cui incognite sono i coefficienti dello sviluppo di Fourier della generica autofunzione, e in cui compare come parametro l'energia.

La formula che abbiamo visto a suo tempo è per il caso generale a tre dimensioni :

$$\vec{G} \left\{ \left[\frac{\hbar^2}{2m} (\vec{G}' + \vec{k})^2 - E \right]_{\vec{G}-\vec{G}'} + U_{\vec{G}'-\vec{G}} \right\} c_{\vec{k}+\vec{G}} = 0$$

nel nostro caso unidimensionale diventa

$$\sum_m \left[\left(\frac{\hbar^2}{2m} (k + G_n)^2 - E \right)_{m,n} + U_{n-m} \right] c_{k+G_m} = 0$$

dove abbiamo semplificato la notazione a pedice degli U_n perché in fondo essi dipendono solo da un indice intero.

Notiamo che questi U_n non sono 'elementi di matrice dell'operatore di perturbazione' (che nel nostro caso è il potenziale), ma sono i coefficienti dello sviluppo in serie di Fourier della funzione potenziale, che essendo periodica può essere sviluppata così.

Tuttavia, poiché l'autobase del sistema imperturbato è fatta di onde piane, alla fine è la stessa cosa.

In definitiva si tratta di un sistema omogeneo.

Ricordiamo comunque che questo è il problema agli autovalori (equazione di Schrödinger) del sistema.

Ricordiamo anche che gli autovalori e le autofunzioni sono individuate dal parametro continuo \mathbf{k} e dall'indice discreto \mathbf{n} . Fissato un valore di \mathbf{k} la matrice dei coefficienti del problema è :

$$\begin{array}{c}
 \begin{array}{cccc}
 & \mathbf{n} = -1 & \mathbf{n} = 0 & \mathbf{n} = 1 & \mathbf{n} = 2 \\
 \mathbf{m} = -1 & \left(\dots \frac{\hbar^2}{2m} (\mathbf{k} + \mathbf{G}_{-1})^2 - \mathbf{E} + \mathbf{U}_0 & \mathbf{U}_1 & \mathbf{U}_2 & \mathbf{U}_3 \dots \right) \\
 \mathbf{m} = 0 & \left(\dots \mathbf{U}_{-1} & \frac{\hbar^2}{2m} \mathbf{k}^2 - \mathbf{E} + \mathbf{U}_0 & \mathbf{U}_1 & \mathbf{U}_2 \dots \right) \\
 \mathbf{m} = 1 & \left(\dots \mathbf{U}_{-2} & \mathbf{U}_{-1} & \frac{\hbar^2}{2m} (\mathbf{k} + \mathbf{G}_1)^2 - \mathbf{E} + \mathbf{U}_0 & \mathbf{U}_1 \dots \right)
 \end{array}
 \end{array}$$

notiamo che in questo caso 'le perturbazioni' sono tutte uguali sulla diagonale.

***fine osservazioni**

Tornando ai conti, abbiamo detto che dobbiamo imporre che si annulli il determinante della sottomatrice relativa al sottospazio di degenerazione (autovalori dell'energia che si hanno per $\mathbf{k} = \mathbf{a}$ ('bordo zona') e per 'il parametro intero' \mathbf{n} che vale rispettivamente -1 e \mathbf{a}).

Scrivendo esplicitamente che la perturbazione è il potenziale, e che gli elementi di matrice della perturbazione sono (anche) i coefficienti dello sviluppo in serie di Fourier del potenziale si ha :

$$\begin{vmatrix}
 -\mathbf{E} + \mathbf{U}_{-1,-1} & \mathbf{U}_{-1,0} \\
 \mathbf{U}_{0,-1} & -\mathbf{E} + \mathbf{U}_{0,0}
 \end{vmatrix} = 0$$

infine usando il fatto che la dipendenza dell'elemento di matrice (o coefficiente di Fourier) del potenziale è in particolare una dipendenza dalla differenza dei due indici, e esplicitando gli autovalori dell'Hamiltoniano imperturbato (particella libera) si ha :

$$\begin{vmatrix}
 \frac{\hbar^2}{2m} (\mathbf{k} + \mathbf{G}_{-1})^2 - \mathbf{E} + \mathbf{U}_0 & \mathbf{U}_1 \\
 \mathbf{U}_{-1} & \frac{\hbar^2}{2m} \mathbf{k}^2 - \mathbf{E} + \mathbf{U}_0
 \end{vmatrix} = 0.$$

Per semplificare i conti facciamo delle posizioni del tutto analoghe a quelle fatte nei richiami di teoria delle perturbazioni :

$$\begin{cases}
 \mathbf{E}_{-1}(\mathbf{k}) \equiv \frac{\hbar^2}{2m} (\mathbf{k} + \mathbf{G}_{-1})^2 + \mathbf{U}_0 \\
 \mathbf{E}_0(\mathbf{k}) \equiv \frac{\hbar^2}{2m} \mathbf{k}^2 + \mathbf{U}_0
 \end{cases}$$

quindi sostituendo si ha :

$$\begin{vmatrix}
 \mathbf{E}_{-1}(\mathbf{k}) - \mathbf{E} & \mathbf{U}_1 \\
 \mathbf{U}_{-1} & \mathbf{E}_0(\mathbf{k}) - \mathbf{E}
 \end{vmatrix} = 0$$

$$(\epsilon_{-1}(\mathbf{k}) - E)(\epsilon_0(\mathbf{k}) - E) - U_1 U_{-1} = 0.$$

Ora ci serve la proprietà $U_{-n} = U_n^*$ che abbiamo già dimostrato a suo tempo (vedi dimostrazione costruttiva del teorema di Bloch).

Utilizzando tale proprietà si ha :

$$[\epsilon_{-1}(\mathbf{k}) - E][\epsilon_0(\mathbf{k}) - E] - |U_1|^2 = 0$$

$$E^2 - E[\epsilon_{-1}(\mathbf{k}) + \epsilon_0(\mathbf{k})] + \epsilon_{-1}(\mathbf{k})\epsilon_0(\mathbf{k}) - |U_1|^2 = 0$$

$$E = \frac{\epsilon_{-1}(\mathbf{k}) + \epsilon_0(\mathbf{k}) \pm \sqrt{[\epsilon_{-1}(\mathbf{k}) + \epsilon_0(\mathbf{k})]^2 - 4\epsilon_{-1}(\mathbf{k})\epsilon_0(\mathbf{k}) + 4|U_1|^2}}{2}$$

$$E = \frac{\epsilon_{-1} + \epsilon_0 \pm \sqrt{(\epsilon_{-1}^2 + \epsilon_0^2 + 2\epsilon_{-1}\epsilon_0 - 4\epsilon_{-1}\epsilon_0 + 4|U_1|^2)}}{2}$$

$$E = \frac{\epsilon_{-1} + \epsilon_0 \pm \sqrt{(\epsilon_{-1} - \epsilon_0)^2 + 4|U_1|^2}}{2}$$

e adesso sfruttiamo il fatto che, sia per $\mathbf{k} = \mathbf{0}/a$ che in un intorno di questo valore, i due autovalori dell'energia (e quindi anche ϵ_{-1} e ϵ_0 che sono solo traslati della stessa quantità U_0) sono quasi degeneri, dunque $|\epsilon_{-1} - \epsilon_0| \ll |U_1|$, e quindi si può approssimare

$$E \approx \frac{2\epsilon_0\left(\frac{\mathbf{0}}{a}\right) \pm \sqrt{4|U_1|^2}}{2}$$

$$E \approx \epsilon_0\left(\frac{\mathbf{0}}{a}\right) \pm |U_1|$$

in altre parole siamo nel caso b) in cui la perturbazione separa i livelli quasi degeneri. Questo stesso discorso si può fare in tutti gli altri punti dello spettro imperturbato in cui si ha degenerazione, e in definitiva si passa allo stesso tipo di spettro con le gap che avevamo visto prima nello studio generale.

In questo modo abbiamo anche una stima dell'ampiezza delle gap : $2|U_1|$.

Ricapitolando

- le gap compaiono 'a causa' del potenziale periodico introdotto come perturbazione, e compaiono comunque piccolo sia questo

- la loro ampiezza dipende dai coefficienti di Fourier del potenziale

- infine notiamo che i punti in cui c'è degenerazione, che poi la 'perturbazione' risolve, sono sempre punti a tangente orizzontale.

Anticipiamo che l'inverso della derivata seconda della 'relazione di dispersione' nei punti a tangente orizzontale, detta 'massa efficace', è molto importante ai fini della conduzione.

L'esito del modello dell'elettrone quasi libero è tutto qui : essere riusciti a ottenere la struttura a bande!

• Interpretazione fisica delle gap

Per dare un significato fisico alle gap facciamo i conti più espliciti, per cercare (almeno in una crta approssimazione) gli autostati del sistema paerturbato realtivi ad autostati degeneri del sistema imperturbato.

Per sviluppare i conti individuiamo una particolare coppia di autostati degeneri per il sistema imperturbato.

Il sistema imperturbato presenta degenerazione per $k = \pi/a$ tra le energie $E_{-1}(\pi/a)$ e $E_0(\pi/a)$, infatti

$$E_n(k) = \frac{\hbar^2}{2m} \left(k + \frac{2\pi}{a} n \right)^2$$

da cui

$$E_{-1}\left(\frac{\pi}{a}\right) = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\pi}{a} - \frac{2\pi}{a} \right)^2 = \frac{\hbar^2}{2m} \left(-\frac{\pi}{a} \right)^2 = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\pi}{a} \right)^2$$

$$E_0\left(\frac{\pi}{a}\right) = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\pi}{a} \right)^2.$$

La teoria delle perturbazioni per stati degeneri dice che devo considerare il determinante della sottomatrice relativa al sottospazio di degenerazione :

$$\begin{vmatrix} E_{-1}(k) - E & U_1 \\ U_{-1} & E_0(k) - E \end{vmatrix} = 0$$

dove abbiamo usato le posizioni

$$\begin{cases} E_{-1}(k) \equiv \frac{\hbar^2}{2m} (k + G_{-1})^2 + U_0 \\ E_0(k) \equiv \frac{\hbar^2}{2m} k^2 + U_0 \end{cases}.$$

Rivolgiamo dunque la nostra attenzione alle autofunzioni degeneri (del sistema imperturbato), quelle due che 'generano' l'autospazio di degenerazione.

La generica funzione di questo sottospazio è :

$$\psi(x) = c_{k+G_{-1}} e^{i(k+G_{-1})x} + c_k e^{ikx}$$

(ricordiamo che in una dimensione $G_n = \frac{2}{a} n$).

Per ottenere un'interpretazione fisica delle gap vogliamo risolvere in questo sottospazio il problema secolare, e trovare la forma esplicita delle autofunzioni.

Per trovare le autofunzioni dobbiamo calcolare i due coefficienti, e dunque bisogna risalire alle due corrispondenti equazioni del sistema lineare omogeneo di equazioni in cui si era risolta l'equazione di Schrödinger.

In altre parole, a partire dal sistema di equazioni (ognuna individuata dall'indice n) relativo a tutto il sistema fisico

$$\sum_m \left[\left(\frac{\hbar^2}{2m} (\mathbf{k} + \mathbf{G}_n)^2 - E \right) \delta_{m,n} + U_{n-m} \right] c_{\mathbf{k} + \mathbf{G}_m} = 0$$

Prendiamo le due equazioni con $n=-1$ e $n=0$, estendendo anche la somma su m solo ai valori $m=-1$ e $m=0$. questo significa che sto in qualche modo 'riducendo al sottospazio' il sistema di equazioni

$$\begin{cases} \left[\frac{\hbar^2}{2m} (\mathbf{k} + \mathbf{G}_{-1})^2 - E \right] c_{\mathbf{k} + \mathbf{G}_{-1}} + U_0 c_{\mathbf{k} + \mathbf{G}_{-1}} + U_{-1} c_{\mathbf{k} + \mathbf{G}_0} = 0 \\ \left[\frac{\hbar^2}{2m} (\mathbf{k} + \mathbf{G}_0)^2 - E \right] c_{\mathbf{k} + \mathbf{G}_0} + U_0 c_{\mathbf{k} + \mathbf{G}_0} + U_1 c_{\mathbf{k} + \mathbf{G}_{-1}} = 0 \end{cases}$$

Usando le posizioni

$$\begin{cases} \epsilon_{-1}(\mathbf{k}) \equiv \frac{\hbar^2}{2m} (\mathbf{k} + \mathbf{G}_{-1})^2 + U_0 \\ \epsilon_0(\mathbf{k}) \equiv \frac{\hbar^2}{2m} \mathbf{k}^2 + U_0 \end{cases}$$

e il fatto che $G_0 = 0$, le due equazioni si riducono a

$$\begin{cases} [\epsilon_{-1}(\mathbf{k}) - E] c_{\mathbf{k} + \mathbf{G}_{-1}} + U_1 c_{\mathbf{k}} = 0 \\ [\epsilon_0(\mathbf{k}) - E] c_{\mathbf{k}} + U_1 c_{\mathbf{k} + \mathbf{G}_{-1}} = 0 \end{cases}$$

Tuttavia le due equazioni sono linearmente dipendenti perché ricordiamo che abbiamo imposto che il determinante dei coefficienti sia nullo, e dunque non possiamo calcolare le due incognite (i due coefficienti per lo sviluppo delle autofunzioni), ma solo il loro rapporto : dalla prima si trova che :

$$\frac{c_{\mathbf{k}+\mathbf{G}_{-1}}}{c_{\mathbf{k}}} = - \frac{U_1}{E_{-1}(\mathbf{k}) - E} .$$

Vogliamo 'calcolare' questo rapporto tra i due coefficienti, cioè esplicitare il secondo membro.

Ricordiamo che per \mathbf{k} è fissato il valore $\mathbf{k} = \frac{\mathbf{a}}{a}$.

Allora la posizione

$$E_0(\mathbf{k}) \equiv \frac{\hbar^2}{2m} \mathbf{k}^2 + U_0$$

diventa

$$E_0\left(\frac{\mathbf{a}}{a}\right) = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\mathbf{a}}{a}\right)^2 + U_0$$

(anche se è poco importante, il prof 'dimentica' l' U_0)

Notiamo che effettivamente per questo valore di \mathbf{k} , per i livelli imperturbati si ha degenerazione, perché questo è anche il valore di $E_{-1}\left(\frac{\mathbf{a}}{a}\right)$.

Infatti, ricordando la posizione

$$E_{-1}(\mathbf{k}) \equiv \frac{\hbar^2}{2m} (\mathbf{k} + \mathbf{G}_{-1})^2 + U_0$$

si ha

$$E_{-1}\left(\frac{\mathbf{a}}{a}\right) = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\mathbf{a}}{a} - \frac{2}{a}\right)^2 + U_0 = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\mathbf{a}}{a}\right)^2 + U_0 .$$

Possiamo chiamare E_0^- questo autovalore due volte degenero dell'energia del sistema imperturbato :

$$E_0\left(\frac{\mathbf{a}}{a}\right) = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\mathbf{a}}{a}\right)^2 + U_0 = E_{-1}\left(\frac{\mathbf{a}}{a}\right) \equiv E_0^- .$$

Proseguendo col 'calcolo' del secondo membro dell'espressione $\frac{c_{\mathbf{k}+\mathbf{G}_{-1}}}{c_{\mathbf{k}}} = - \frac{U_1}{E_{-1}(\mathbf{k}) - E}$

vediamo che il secondo termine al denominatore è l'energia del sistema perturbato E .

Abbiamo visto che per livelli quasi degeneri del sistema imperturbato i corrispondenti livelli perturbati sono

$$E = \epsilon_0 \pm |U_1|.$$

* livello più alto in energia

Cominciamo a considerare il livello ad energia più alta (quello col '+', che dunque è 'corretto verso l'alto').

Il rapporto tra i coefficienti è dunque :

$$\frac{c_{\frac{-}{a} + G_1}}{c_{\frac{-}{a}}} = - \frac{U_1}{\epsilon_0 - (\epsilon_0 + |U_1|)}$$

$$\frac{c_{\frac{-}{a} + G_1}}{c_{\frac{-}{a}}} = \frac{U_1}{|U_1|}.$$

Ricordiamo che U_1 è il coefficiente dello sviluppo in serie di Fourier del potenziale periodico.

In generale il rapporto $U_1/|U_1|$ è un numero complesso a modulo unitario (una fase).

Facciamo l'ipotesi che il potenziale sia una funzione periodica pari. In questo caso si dimostra che **i coefficienti dello sviluppo in serie di Fourier sono reali**.

Questa ipotesi di parità è un' ipotesi "un pò forte" che facciamo sul potenziale, ma la prendiamo per buona qui, "a fini didattici".

Cominciamo a vedere che l'ipotesi di parità implica che $U_n = U_{-n}$.

Infatti, scriviamo gli sviluppi in serie di $U(x)$ e $U(-x)$:

$$U(x) = \sum_G U_G e^{iGx}$$

$$U(-x) = \sum_G U_G e^{-iGx}$$

Poiché si tratta di somme da - a + , possiamo invertire l'ordine degli addendi nella seconda : questo consiste nel cambiare di segno l'indice G :

$$U(-x) = \sum_G U_{-G} e^{iGx}$$

e a questo punto, uguagliando termine a termine i coefficienti delle due serie si ha l'asserto $U_n = U_{-n}$.

A questo punto ricordiamo che abbiamo visto in precedenza (vedi) che in generale, per tutti i

coefficienti di Fourier di qualunque funzione reale si ha $U_G = U_{-G}^*$.

Allora, se la funzione, oltre che essere reale, è anche 'pari' si ha per i coefficienti la proprietà 'più forte' $U_G = U_{-G}$.

Ma queste due proprietà messe insieme garantiscono che tutti i coefficienti siano reali!

Dunque, concludendo, nell'ipotesi che il potenziale sia una funzione pari, il rapporto $U_1/|U_1|$ può valere solo ± 1 .

Dunque si hanno due casi : $U_1 > 0$ e $U_1 < 0$. Si vede che le conclusioni a cui si giunge in entrambi i casi sono le stesse.

Per fissare le idee facciamo i conti nell'ipotesi $U_1 > 0$.

Nell'ipotesi $U_1 > 0$ si ha :

$$\frac{c}{c} = +1.$$

Quindi in questo caso, l'autofunzione del sistema relativa all'autovalore più alto dell'energia è (la scriviamo a meno di un fattore) :

$$\begin{aligned} \psi_+(x) &\propto e^{i(k+G_0)x} + e^{i(k+G_1)x} \\ &\propto e^{i\frac{x}{a}} + e^{i\left(\frac{x}{a} - \frac{2}{a}\right)x} \\ &\propto e^{i\frac{x}{a}} + e^{-i\frac{x}{a}} \\ &\propto \cos \frac{x}{a}. \end{aligned}$$

Da cui la 'probabilità di presenza' è

$$|\psi_+(x)|^2 \propto \cos^2 \frac{x}{a}.$$

* livello più basso in energia

Se consideriamo il livello perturbato più basso (quello per il quale la correzione al livello imperturbato è sottrattiva) si ha

$$\frac{c_{\frac{-}{a} + G_{-1}}}{c_{\frac{-}{a}}} = - \frac{U_1}{0 - (0 - |U_1|)} = - \frac{U_1}{|U_1|} = -1$$

(ricordiamo che siamo nell'ipotesi $U_1 > 0$).

Quindi per la funzione d'onda si ha la forma :

$$\psi_{-}(x) \propto e^{i(k+G_0)x} - e^{i(k+G_{-1})x}$$

da cui 'con Eulero'

$$\psi_{-}(x) \propto \sin \frac{x}{a}$$

e per il suo modulo quadro (probabilità di presenza) la forma :

$$|\psi_{-}(x)|^2 \propto \sin^2 \frac{x}{a}$$

* potenziale

Consideriamo adesso il potenziale : abbiamo detto che è una funzione periodica, e dunque la possiamo sviluppare in serie di Fourier :

$$U(x) = \sum_n U_n e^{iG_n x}$$

Se consideriamo la proiezione di questa funzione sullo stesso sottospazio, sotteso dalle stesse due onde piane si ha :

$$\bar{U}(x) = U_0 + U_1 e^{iG_1 x} + U_{-1} e^{iG_{-1} x}$$

$$\bar{U}(x) = U_0 + U_1 e^{i \frac{2}{a} x} + U_{-1} e^{-i \frac{2}{a} x}$$

(il segno sopra la U l'ho messo perché è 'ridotta al sottospazio'. Notiamo che qui 'stiamo giocando sporco', perché ci mettiamo tre termini dello sviluppo di Fourier, e non solo i due del sottospazio in questione : la sola giustificazione che ho trovato è che "sennò non ci vengono i conti"... :-))

adesso, possiamo fissare lo zero dell'energia su U_0 . Inoltre ricordiamo che abbiamo supposto la funzione $U(x)$ pari ($U(x) = U(-x)$), e poco sopra abbiamo visto che questo implica per i suoi coefficienti di Fourier che $U_n = U_{-n}$.

Allora, nel sottospazio, si ha

$$\bar{U}(x) \propto U_1 e^{i \frac{2}{a} x} + U_1 e^{-i \frac{2}{a} x}$$

$$\bar{U}(x) \propto 2 U_1 \cos \frac{2}{a} x.$$

*** conclusioni 'fisiche'**

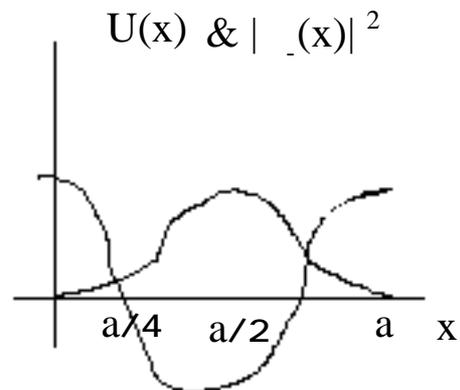
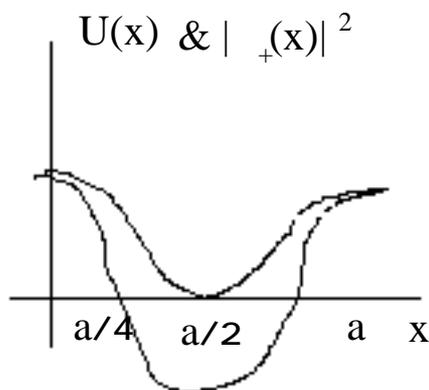
A questo punto siamo in grado di tirare le 'conclusioni fisiche', sull'origine delle gap. Riportiamo i risultati trovati per il modulo quadro delle due autofunzioni associate rispettivamente al livello più alto e al livello più basso in energia e per il potenziale :

$$| \psi_+(x) |^2 \propto \cos^2 \frac{2}{a} x \quad (\text{autostato più energetico})$$

$$| \psi_-(x) |^2 \propto \sin^2 \frac{2}{a} x \quad (\text{autostato meno energetico})$$

$$\bar{U}(x) \propto \cos \frac{2}{a} x \quad (\text{potenziale})$$

Sovrapponendo il grafico del potenziale con il grafico del modulo quadro della funzione d'onda, che rappresenta la probabilità di presenza, si hanno le seguenti due situazioni a seconda che consideriamo lo stato più energetico o quello meno energetico :



Le caratteristiche salienti sono che :

- potenziale e probabilità di presenza sono entrambe periodiche e con lo stesso periodo
- nel caso dello stato ψ_+ (più alto in energia) la probabilità di presenza è massima dove il potenziale è massimo (massimamente repulsivo) e minima dove il potenziale è minimo (massimamente attrattivo).
- nel caso dello stato ψ_- (più basso in energia) la probabilità di presenza è minima dove il potenziale è massimo (massimamente repulsivo) e massima dove il potenziale è minimo

(massimamente attrattivo).

Questo accade in ogni cella, ripetendosi poi per tutto il reticolo.

Ricordiamo che questo sta avvenendo 'a bordo zona', cioè per $k = \pi/a$.

- conclusioni -

Questo da' conto in qualche modo della separazione dei livelli : il potenziale ha effetti opposti sulle due funzioni d'onda, e dunque le separa.

Se avessimo scelto $U_1 < 0$ il potenziale si sarebbe ribaltato, e le due funzioni d'onda si sarebbero scambiate di posto, ma tutto il ragionamento rimarrebbe lo stesso.

Ricapitolando :

I due fatti chiave sono che il potenziale e le funzioni d'onda hanno lo stesso periodo, e che l'effetto del potenziale è esattamente l'opposto (attrattivo o repulsivo) sui due stati che per il sistema imperturbato erano degeneri.

Questo da origine alle gap.

• Modello tridimensionale dell'elettrone quasi libero

Nel caso tridimensionale si procede in maniera analoga, ma la situazione è topologicamente più complicata.

Riprendiamo il sistema lineare omogeneo in cui abbiamo trasformato l'equazione di Schrödinger :

$$\sum_{\vec{G}} \left\{ \left[\frac{\hbar^2}{2m} (\vec{G}' + \vec{k})^2 - E \right] \delta_{\vec{G}, \vec{G}'} + U_{\vec{G}' - \vec{G}} \right\} c_{\vec{k} + \vec{G}} = 0.$$

A questo punto dobbiamo ricercare i valori di \vec{k} per i quali due o più autofunzioni (date dalle soluzioni per i coefficienti) sono degeneri.

* zona di Brillouin a tre dimensioni *

Ad esempio consideriamo il valore $\vec{G} = 0$, e un'altro valore arbitrario. Per avere degenerazione deve accadere che

$$\frac{\hbar^2}{2m} \vec{k}^2 = \frac{\hbar^2}{2m} (\vec{k} + \vec{G})^2$$

$$\vec{k}^2 = \vec{k}^2 + 2\vec{k} \cdot \vec{G} + \vec{G}^2$$

$$2\vec{k} \cdot \vec{G} + \vec{G}^2 = 0$$

$$\vec{k} \cdot \vec{G} = -\frac{1}{2} \vec{G}^2$$

Ma nello spazio \vec{k} questa è l'equazione di un piano perpendicolare a \vec{G} e che lo interseca proprio

a metà della sua lunghezza (basta porre $\vec{k} = \frac{\vec{G}}{2}$).

Ma questi piani sono quelli della definizione iniziale di zona di Brillouin, che era definita come reciproca della cella di Wigner!

Più in dettaglio, i punti di questi piani, o appartengono al bordo della zona di Brillouin, oppure stanno fuori di questa.

Ma noi abbiamo detto di limitare i valori di \vec{k} solo alla zona di Brillouin, dunque quelli che cadono fuori non li consideriamo.

Allora per adesso abbiamo trovato solo 'degenerazioni a bordo zona'.

Solo che in questo caso a più dimensioni l'ordine della degenerazione può essere anche maggiore di 2.

Adesso cerchiamo altri valori di \vec{k} che danno degenerazioni.

Proviamo se al centro della zona c'è degenerazione.

Ricordiamo che nel caso unidimensionale al centro della zona si intersecavano le curve con valori opposti di G_n , cioè G_{-1} e G_1 , o G_{-2} e G_2 , etc.

Nel caso 3D imponiamo

$$\frac{\hbar^2}{2m} (\vec{k} + \vec{G})^2 = \frac{\hbar^2}{2m} (\vec{k} - \vec{G})^2$$

[...]

$$\vec{k} \cdot \vec{G} = 0$$

che è l'equazione di un piano passante per l'origine.

La novità rispetto al caso unidimensionale è che qui si possono avere valori di \vec{k} che danno degenerazione anche all'interno della zona di Brillouin, ma non al centro.

Infatti basta prendere

$$\frac{\hbar^2}{2m} (\vec{k} + \vec{G}_1)^2 = \frac{\hbar^2}{2m} (\vec{k} + \vec{G}_2)^2$$

dove compaiono due qualunque vettori del reticolo reciproco.

Questo tipo di condizione può dare luogo a piani che spazzano tutta la zona di Brillouin :

$$\vec{k}^2 + 2\vec{k} \cdot \vec{G}_1 + \vec{G}_1^2 = \vec{k}^2 + 2\vec{k} \cdot \vec{G}_2 + \vec{G}_2^2$$

$$\vec{k} \cdot (\vec{G}_1 - \vec{G}_2) = \frac{1}{2} (\vec{G}_2^2 - \vec{G}_1^2)$$

che è un piano perpendicolare al vettore $(\vec{G}_1 - \vec{G}_2)$, che è abbastanza variabile, e quindi spazza tutta la zona.

(Vorrei approfondire comunque il perché si impongono queste relazioni per trovare le degenerazioni. Ho capito grosso modo che imporre queste uguaglianze significa che ci sono due equazioni del sistema, individuate da due diversi valori di \vec{G} , che danno la stessa energia E , ma la cosa va esplicitata per bene ...).

Concludendo, a 3D si possono avere degenerazioni in un sacco di punti della zona di Brillouin, non solo al bordo o al centro.

Quando i punti di degenerazione si separano, le 'bande' avranno una topologia abbastanza intricata.

* Questione del determinante infinito *

Per portare a termine lo studio a tre di menzioni a questo punto disognerebbe sviluppare il potenziale in serie di Fourier, mettere i coefficienti di questo sviluppo nel sistema di equazioni

$$\bar{G} \left\{ \left[\frac{\hbar^2}{2m} (\vec{G}' + \vec{k})^2 - E \right]_{\bar{G}, \vec{G}'} + U_{\vec{G}' - \bar{G}} \right\} c_{\vec{k} + \bar{G}} = 0$$

e risolverle.

Tuttavia ricordiamo che, anche se fissiamo \vec{k} , la 'sottomatrice' da considerare è fatta da infinite equazioni, associate agli infiniti vettori del reticolo reciproco.

L'unica speranza è dunque di 'tagliare' in qualche modo questa infinità.

A ben vedere il criterio per capire se e 'dove' è possibile 'tagliare' è legato al tipo di interazione elettrone-atomo e elettrone-elettrone.

Il motivo a monte del perché si estendono i conti a tutto il reticolo è che l'interazione è a lungo range.

In particolare l'interazione l'abbiamo supposta di tipo coulombiano, che va come $1/x^2$ (vero?). Quando andiamo a fare lo sviluppo in serie di Fourier, i coefficienti vanno a zero come $1/k^2$, che è un andamento a zero troppo lento per poter 'tagliare' abbastanza presto da 'fare i conti' (troppi termini non nulli).

Inoltre bisogna considerare che il numero di 'vicini' cresce al crescere dell'ordine di vicinanza (primi vicini, secondi, terzi, etc.).

In particolare, se consideriamo il reticolo abbastanza fitto da approssimarlo continuo, e consideriamo che il volume della corona sferica infinitesima è $N^2 dN$, concludiamo che il numero di vicini di ordine N cresce come N^2 .

Allora se l'interazione decade come la distanza al quadrato, ma il numero di interazioni cresce come la distanza al quadrato, a rigore non è possibile troncarsi mai!

Concludendo, sebbene questo approccio, almeno nel caso unidimensionale, ci abbia dato conto analiticamente della comparsa delle bande, è un approccio inapplicabile 'così com'è'.

Occorre mettere in atto degli artifici.

Prima di vederne qualcuno, facciamo alcune considerazioni, a partire dalla conoscenza che abbiamo dell'atomo.

Nel modello che abbiamo usato, nei siti reticolari abbiamo supposto che ci siano i nuclei nudi. Invece, si sa sperimentalmente che gli elettroni delle shell interne non vengono interessati.

Allora

[...]

• • Elettrone fortemente legato (tight binding) • •

• **Equazione di Schrödinger in forma 'semplice'** (integrali di sovrapposizione)

* introduzione al tight binding

L'approccio del "tight binding" è diametralmente opposto a quello appena visto dell'elettrone quasi libero : si parte dall'idea degli elettroni che stanno confinati attorno agli atomi, negli stati atomici, e a partire dagli stati atomici si cercano gli stati cristallini.

Questo approccio è simile all'LCAO (Linear Combination of Atomic Orbitals) della fisica molecolare.

E' ovvio che quest'approccio è tanto più valido quanto più il cristallo reale a cui lo si vuole applicare rispecchia questa situazione, cioè quanto più sono grandi le distanze interatomiche del cristallo.

Il metodo del "tight binding" è un **metodo variazionale** : verrà utilizzata come funzione di prova una combinazione lineare di funzioni d'onda atomiche, ognuna centrata su un atomo del cristallo.

Come abbiamo avuto modo di dimostrare nel corso di Struttura della Materia (vedi) la 'strategia standard' del metodo variazionale, cioè quella di minimizzare il valore di aspettazione dell'hamiltoniano sulla funzione di prova al varare dei 'parametri' che compaiono in essa, è equivalente al risolvere il problema secolare per il sistema restringendosi al sottospazio generato dalla funzione di prova al variare dei parametri.

In questo caso però non porteremo a termine questo programma.

Il motivo è che sviluppando i conti ci troveremo davanti degli integrali molto difficili da calcolare. Dunque ci limiteremo a impostare il problema secolare, mettendolo nella forma più semplice possibile.

Infine, diciamo che poiché continua a sussistere la simmetria di traslazione del cristallo, utilizzeremo come funzione di prova una funzione d'onda che soddisfi il teorema di Bloch.

* funzioni di prova

Costruiamo la funzione di prova, cercando (come è d'uopo per un metodo variazionale) di 'immaginare' una funzione d'onda il più 'vicina' possibile alla 'vera' funzione d'onda del sistema (singolo elettrone nel cristallo).

Secondo il modello che abbiamo deciso, scriviamo dunque questa funzione di prova come una combinazione lineare di orbitali atomici.

Cominciamo col limitarci alla singola cella reticolare.

Supponiamo che nelle vicinanze dell'atomo di specie μ della cella \vec{R} tale funzione d'onda sia una combinazione lineare di orbitali atomici degli atomi della cella :

$$\psi(\vec{r} - \vec{R}) = \sum_{m, \mu} b_{m, \mu} \psi_{m, \mu}(\vec{r} - \vec{R} - \vec{d}_{\mu})$$

dove $\psi_{m, \mu}$ è l'orbitale m -esimo dell'atomo di specie μ e i $b_{m, \mu}$ sono certi coefficienti da determinare.

Rimarchiamo che per ogni atomo in linea di principio la somma sarebbe estesa a tutti gli orbitali atomici.

Questo è ovviamente improponibile, e dunque quando si applica questo metodo, la somma sarà estesa solo ad alcuni orbitali, verosimilmente agli orbitali degli elettroni di valenza (più esterni). In seguito vedremo più precisamente il criterio per 'scegliere' gli orbitali da considerare.

Possiamo dire che questo è l'orbitale molecolare, in approssimazione LCAO, della base del cristallo, cioè della 'pseudomolecola' presente nella singola cella cristallina.

Per ora questa è ancora una funzione d'onda locale, perché è legata solo alla singola cella.

Qui c'è sotto l'ipotesi che in ogni cella sia trascurabile il valore dell'«orbitale molecolare» delle celle adiacenti.

Seguendo quest'ipotesi la funzione d'onda complessiva la otteniamo come somma su tutto il reticolo di onde 'locali' di questo tipo :

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{R}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} \psi(\vec{r} - \vec{R}).$$

E' possibile dimostrare che (grazie ai coefficienti esponenziali) questa funzione soddisfa il teorema di Bloch.

Infatti :

$$\begin{aligned} \psi_{\vec{k}}(\vec{r} + \vec{R}') &= \sum_{\vec{R}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} \psi(\vec{r} + \vec{R}' - \vec{R}) && \text{(pongo } \vec{R}'' = \vec{R} - \vec{R}') \\ &= \sum_{\vec{R}''} e^{i\vec{k} \cdot (\vec{R}' + \vec{R}'')} \psi(\vec{r} - \vec{R}'') && \text{(sommare su } \vec{R} \text{ equivale a sommare su } \vec{R}'') \\ &= e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}'} \sum_{\vec{R}''} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}''} \psi(\vec{r} - \vec{R}'') \\ &= e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}'} \psi_{\vec{k}}(\vec{r}) \end{aligned}$$

CVD.

Per come l'abbiamo definita, la funzione di prova è la somma su tutto il reticolo di "funzioni d'onda molecolari" descrittive ognuna l'elettrone localizzato in una certa cella reticolare.

Vogliamo riscrivere la stessa funzione di prova riorganizzando le somme, in modo che essa sia la somma su tutti i possibili orbitali della 'base' (ossia di tutti gli orbitali di tutti gli atomi) di funzioni

d'onda non più localizzate, ma distribuite su tutto il reticolo.

(io li ho battezzati "orbitali reticolari", una volta l'ho detto al prof, il quale ha storto un pò il naso, dicendo che era improprio, ma tutto sommato...).

Per fare questo esplicitiamo gli 'orbitali molecolari' delle celle :

$$\vec{\psi}_{\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{R}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}} \sum_{m,\mu} b_{m,\mu} \psi_{m,\mu}(\vec{r} - \vec{R} - \vec{d}_{\mu})$$

e scambiamo l'ordine delle somme

$$= \sum_{m,\mu} b_{m,\mu} \sum_{\vec{R}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}} \psi_{m,\mu}(\vec{r} - \vec{R} - \vec{d}_{\mu}).$$

Questa forma ci suggerisce di definire la funzione di Bloch relativa al singolo orbitale atomico m -esimo dell'atomo di specie μ ma esteso a tutto il reticolo (da me battezzata "orbitale reticolare"), sommando quest'orbitale su tutto il reticolo con un fattore esponenziale :

$$\vec{\psi}_{m,\mu}(\vec{k}, \vec{r}) \equiv \sum_{\vec{R}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}} \psi_{m,\mu}(\vec{r} - \vec{d}_{\mu} - \vec{R}) \quad (\text{funzione di Bloch di singolo orbitale}).$$

(notiamo che si può usare la stessa tecnica di prima per dimostrare che anche questo "orbitale reticolare" soddisfa il teorema di Bloch)

Con questa posizione otteniamo dunque la seguente forma definitiva per il set di funzioni d'onda che utilizzeremo per descrivere gli stati del sistema.

$$\boxed{\vec{\psi}_{\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{m,\mu} b_{m,\mu} \vec{\psi}_{m,\mu}(\vec{k}, \vec{r})} \quad (\text{forma finale della funzione di prova}).$$

* ortogonalità e completezza delle funzioni di prova $\vec{\psi}_{\vec{k}}(\vec{r})$

a) Le $\vec{\psi}_{m,\mu}(\vec{k}, \vec{r})$ sono un set di funzioni solo parzialmente ortogonale. Ricordiamo che si tratta di 'funzioni di Bloch di singolo orbitale' ("orbitale reticolare") $\vec{\psi}_{m,\mu}(\vec{k}, \vec{r})$.

Si dimostra che, in quanto funzioni di Bloch, sono ortogonali solo rispetto a \vec{k} , ma non rispetto a m e μ : orbitali diversi, di atomi di specie diversa, non sono in generale ortogonali.

dimostrazione della parziale ortogonalità

Ogni funzione di prova è una combinazione lineare di tanti 'orbitali reticolari' $\vec{\psi}_{m,\mu}(\vec{k}, \vec{r})$.

Dunque un loro prodotto scalare avrà la forma di una somma di prodotti scalari di singoli 'orbitali reticolari'.

Calcoliamo dunque il prodotto scalare tra due diversi 'orbitali reticolari' $\psi_{m,\mu}(\vec{k}, \vec{r})$,
 provenienti da due funzioni di prova diverse (cioè con \vec{k} diverso) sono ortogonali.

Scriviamo il prodotto scalare come integrale (esteso al volume del cristallo, ma è una mia idea, al riguardo il prof non dice niente) :

$$S = \int_V \psi_{m',\mu'}(\vec{k}', \vec{r}) \psi_{m,\mu}(\vec{k}, \vec{r}) d\vec{r}$$

esplicitiamo gli orbitali atomici

$$S = \int_V \sum_{\vec{R}'} e^{-i\vec{k}' \cdot \vec{R}'} \psi_{m',\mu'}(\vec{r} - \vec{d}_{\mu'} - \vec{R}') \sum_{\vec{R}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} \psi_{m,\mu}(\vec{r} - \vec{d}_{\mu} - \vec{R}) d\vec{r}$$

adesso portiamo le somme e ciò che non dipende dalla variabile di integrazione fuori dall'integrale

$$S = \sum_{\vec{R}'} e^{-i\vec{k}' \cdot \vec{R}'} \sum_{\vec{R}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} \int_V \psi_{m',\mu'}(\vec{r} - \vec{d}_{\mu'} - \vec{R}') \psi_{m,\mu}(\vec{r} - \vec{d}_{\mu} - \vec{R}) d\vec{r}.$$

Osserviamo che l'integrale dipende sia da \vec{R} che da \vec{R}' , e dunque le due somme non si possono fattorizzare, cosa che invece a noi serve.

Per riuscire a fattorizzare, cominciamo a fare un cambio di variabile :

$$\vec{r} - \vec{R}' = \vec{y} \qquad d\vec{r} = d\vec{y}; \qquad \vec{r} = \vec{R}' + \vec{y}$$

e dunque

$$S = \sum_{\vec{R}'} e^{-i\vec{k}' \cdot \vec{R}'} \sum_{\vec{R}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} \int_V \psi_{m',\mu'}(\vec{y} - \vec{d}_{\mu'}) \psi_{m,\mu}(\vec{y} - \vec{d}_{\mu} + \vec{R}' - \vec{R}) d\vec{y}.$$

Per brevità poniamo

$$I(m, m', \mu, \mu', \vec{R}, \vec{R}') \equiv \int_V \psi_{m',\mu'}(\vec{y} - \vec{d}_{\mu'}) \psi_{m,\mu}(\vec{y} - \vec{d}_{\mu} + \vec{R}' - \vec{R}) d\vec{y}$$

(Della considerazione che segue non sono sicuro, comunque non è essenziale...)

Studiamo l'integrale.

Esso rappresenta il prodotto scalare tra due orbitali atomici, che in generale appartengono ad atomi diversi di celle diverse. Dunque in linea di principio si tratta di integrali non ortogonali. L'unico caso in cui siamo sicuri che gli orbitali siano diversi, e dunque l'integrale sia nullo, è quando si tratta di due orbitali appartenenti allo stesso atomo. In tal caso possiamo invocare l'ortogonalità dell'autobase dell'Hamiltoniana di singolo atomo. In termini più formali diciamo che l'integrale è sempre diverso da zero tranne quando

$$\begin{cases} \vec{R} = \vec{R}' & \text{(stessa cella)} \\ \mu = \mu' & \text{(stesso atomo)} \\ m = m' & \text{(diverso orbital)} \end{cases}$$

e dunque possiamo scrivere che

$$I(m, m', \mu, \mu, \vec{R}, \vec{R}') \propto (1 - \delta_{m,m'}) \delta_{\mu, \mu} \delta_{\vec{R}, \vec{R}'}$$

Adesso facciamo una sostituzione sulle variabili reticolari :

$$\vec{R}'' \equiv \vec{R} - \vec{R}' \qquad \vec{R} = \vec{R}'' + \vec{R}'$$

Sostituendo si ha

$$I(m, m', \mu, \mu, \vec{R}'') \equiv \int_V \delta_{m, \mu}(\vec{y} - \vec{d}_\mu) \delta_{m, \mu}(\vec{y} - \vec{d}_\mu - \vec{R}'') d\vec{y}$$

Vediamo che in questo modo siamo riusciti a far sì che nell'integrale non compaia la variabile \vec{R}' su cui si somma la prima sommatoria. In questo modo è possibile fattorizzare le due sommatorie, l'integrale comparando solo nella seconda.

Per fattorizzare ci serve solo di manipolare un po' gli esponenziali per separare le due variabili :

$$S = \sum_{\vec{R}'} e^{-i\vec{k}' \cdot \vec{R}'} \sum_{\vec{R}''} e^{i\vec{k} \cdot (\vec{R}'' + \vec{R}')} I(m, m', \mu, \mu, \vec{R}'')$$

$$S = \sum_{\vec{R}'} \sum_{\vec{R}''} e^{-i\vec{k}' \cdot \vec{R}'} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}''} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}'} I(m, m', \mu, \mu, \vec{R}'')$$

$$S = \sum_{\vec{R}'} \sum_{\vec{R}''} e^{i(\vec{k} - \vec{k}') \cdot \vec{R}'} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}''} I(m, m', \mu, \mu, \vec{R}'')$$

$$S = \sum_{\vec{R}'} \sum_{\vec{R}''} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}'} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}''} I(m, m', \mu, \mu, \vec{R}'')$$

dove abbiamo posto

$$\vec{k} = \vec{k} - \vec{k}'$$

Dunque finalmente, fattorizzando :

$$S = \left(\sum_{\vec{R}'} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}'} \right) \left[\sum_{\vec{R}''} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}''} I(m, m', \mu, \mu, \vec{R}'') \right]$$

A questo punto possiamo utilizzare un risultato già ottenuto nello studio della diffrazione dei cristalli. In particolare questa 'somma finita' sul reticolo è proprio quella che da' origine (dopo un po' di manipolazioni) al "termine di tipo risonante" (vedi). In quella sede abbiamo visto che una somma di questo tipo è una funzione che ha dei "massimi principali" quando

\vec{k} è un vettore del reticolo reciproco ($\vec{k} = \vec{G}$). Quando poi il numero N diventa molto grande (diverge) questi massimi diventano delle vere e proprie delta di Dirac, in altre

parole la funzione è (quasi) nulla per tutti i valori di \vec{k} che non sono vettori del reticolo reciproco.

Se poi osserviamo che \vec{k} è la differenza di due vettori della prima zona di Brillouin, concludiamo che non può mai essere uguale ad un vettore del reticolo reciproco, se non nel caso $\vec{k} = 0$ (che è pur sempre un vettore del reticolo reciproco!).

Concludendo il termine costituito dalla sommatoria è nullo per tutti i valori di \vec{k} permessi (cioè appartenenti alla prima zona di Brillouin) ed è non nullo solo per $\vec{k}=0$.

Dunque possiamo scrivere

$$S = N \sum_{\vec{R}''} e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}''} I(m, m', \mu, \mu, \vec{R}'')$$

In questo modo rimane dimostrata la sola ortogonalità rispetto a \vec{k} .

(?) vorrei approfondire che cosa comporta la mia osservazione sull'espressione dell'integrale, scritto usando le delta di Dirac)

CVD

b) Le $\vec{u}_{\vec{k}}(\vec{r})$ sono un set di funzioni non completo. Per convincersene basta pensare che sono state costruite utilizzando solo alcuni orbitali atomici.

Ricordiamo riguardo a questo secondo punto della completezza, che noi stiamo portando avanti un metodo variazionale, con lo scopo di trovare lo stato fondamentale, o qualche stato eccitato del sistema. Quello che speriamo è dunque non certo che il set di funzioni di prova sia completo, ma almeno che gli stati del sistema che vogliamo ottenere siano contenuti nel sottospazio generato dalle funzioni di prova.

In questo senso risulta chiara l'importanza dello studio della 'formazione delle bande' cui accenneremo in seguito.

Vedremo infatti che le bande di energie permesse del cristallo si possono 'ricondurre' agli orbitali atomici, nel senso che 'mettendo insieme' gli atomi nel solido, i livelli energetici dell'atomo 'si trasformano' con continuità nelle bande del cristallo.

Allora, verosimilmente, se siamo interessati ad ottenere una certa banda con il metodo variazionale, allora adopereremo quegli orbitali atomici 'collegati' con quella banda.

(notare che, come si sente dalla registrazione, queste ultime sono conclusioni mie, che ho tratto ad alta voce durante la lezione, che il prof 'ha approvato').

Il prof dice che le cose sono simili al caso della molecola di idrogeno; in particolare vedremo che compaiono gli stessi 'integrali a tre centri' visti in quell'occasione.

(da un colloquio col prof del 27 / 2 / 2002)

Osserviamo che se gli 'orbitali reticolari' $\vec{u}_{\vec{k}, \mu}(\vec{r})$ fossero tutti ortogonali tra loro,

potremmo vedere l'espressione $\vec{u}_{\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{m, \mu} b_{m, \mu} \vec{u}_{m, \mu}(\vec{r})$ come uno sviluppo su una

base.

L'insieme di tutte le $\left\{ \psi_{m,\mu}(\vec{k}, \vec{r}) \right\}_{m,\mu}$ (considerando tutti gli orbitali di tutti gli atomi) non può essere un insieme completo, ma è invece **sovracompleto!**
 Infatti, tutti gli orbitali di un solo atomo già sono un insieme completo!

Di conseguenza, non essendo $\left\{ \psi_{m,\mu}(\vec{k}, \vec{r}) \right\}_{m,\mu}$ una base completa, non possiamo vedere la funzione di prova

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{m,\mu} b_{m,\mu} \psi_{m,\mu}(\vec{k}, \vec{r})$$

come uno "sviluppo di Fourier"!

(aggiunta mia : credo che la conseguenza è che se la base fosse completa, il metodo variazionale (il tight binding è un metodo variazionale) sarebbe 'esatto', cioè minimizzando il funzionale (o risolvendo il problema secolare, che è lo stesso) si otterrebbe proprio l'autovalore di stato fondamentale!)

Per ovviare al fatto che il sistema è sovracompleto, si scelgono solo alcuni degli orbitali da ogni atomo (trascurando ad esempio quelli di "core")
 (fine 'colloquio')

* funzioni di Wannier

Esiste un modo per migliorare il metodo del tight binding visto fin ora, ed in particolare per lavorare con un set di funzioni d'onda tutte ortogonali.

Tuttavia diciamo fin d'ora che il calcolo delle funzioni che introdurremo non è facile!

Partiamo con l'osservare che le funzioni di Bloch $\psi_n(\vec{k}, \vec{r})$ cui siamo giunti prima sono periodiche sul reticolo reciproco.

Allora possiamo pensare di svilupparle in serie di Fourier sul reticolo diretto :

$$\psi_n(\vec{k}, \vec{r}) = \sum_{\vec{R}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}} a_n(\vec{r}, \vec{R})$$

dove i coefficienti dello sviluppo

$$a_n(\vec{r}, \vec{R}) = \frac{1}{V_r} \int_{V_r} e^{-i\vec{k}\cdot\vec{R}} \psi_n(\vec{k}, \vec{r}) d\vec{k}$$

sono chiamati **funzioni di Wannier**.

Vediamo due proprietà di queste funzioni :

1ª proprietà :

Le funzioni di Wannier dipendono solo dalla differenza $(\vec{r} - \vec{R})$.

infatti :

[...]

si dimostra calcolando $a_n(\vec{r} + \vec{R}', \vec{R} + \vec{R}')$ e mostrando (grazie alla periodicità delle funzioni di Bloch) che è uguale a $a_n(\vec{r}, \vec{R})$. Da ciò si ottiene $a_n(\vec{r} - \vec{R}, 0) = a_n(\vec{r}, \vec{R})$

[...]

2^a proprietà :

Le funzioni di Wannier sono un set di funzioni ortogonali, a quadrato sommabile. Inoltre ogni funzione è localizzata attorno ai punti del reticolo diretto.

infatti :

[...]

l'ortogonalità e la completezza si dimostrano a partire dall'ortogonalità e completezza delle funzioni di Bloch

[...]

(?) Rimane in sospeso capire come si possono utilizzare 'ste funzioni di Wannier.

A grandi linee credo che la questione è questa : si possono fare i conti 'in trasformata', e in tal modo si è facilitati dall'ortogonalità di queste funzioni.

Capire meglio.

* periodicità del potenziale

Utilizzeremo sempre un'hamiltoniana di singola particella, in cui il potenziale è la somma dei 'potenziali atomici' ognuno centrato su un diverso atomo :

$$H = \frac{P^2}{2m} + U_c(\vec{r}).$$

Definiamo adesso il potenziale di cui risente un elettrone nella posizione \vec{r} a causa dell'atomo di specie μ che si trova nella cella \vec{R} del reticolo diretto :

$$V_\mu(\vec{r} - \vec{R} - \vec{d}_\mu)$$

dove \vec{d}_μ è la posizione dell'atomo di specie μ nel riferimento della cella cui appartiene.

(notare che anche il potenziale ha il pedice μ in quanto in linea di principio l'interazione con atomi di specie diverse può essere diversa)

Con questa posizione possiamo scrivere il potenziale totale come una somma di siffatti potenziali :

$$U_c(\vec{r}) = \sum_{\vec{R}, \mu} V_\mu(\vec{r} - \vec{R} - \vec{d}_\mu)$$

dove abbiamo sommato su tutto il reticolo, e per ogni cella su tutte le specie.

Vediamo che così definito, questo potenziale è periodico sul reticolo.

Infatti si ha :

$$U_c(\vec{r} + \vec{R}') = \sum_{\vec{R}, \mu} V_\mu(\vec{r} + \vec{R}' - \vec{R} - \vec{d}_\mu)$$

$$\text{e posto } \vec{R}'' = \vec{R} - \vec{R}'$$

$$= \sum_{\vec{R}'', \mu} V_\mu(\vec{r} - \vec{R}'' - \vec{d}_\mu)$$

$$= U_c(\vec{r}).$$

(in pratica basta dire che poiché si somma su tutto il reticolo, non conta qual'è la cella 'di riferimento')

Il metodo che stiamo mettendo in piedi è basato sull'idea che localmente, in vicinanza di ciascun atomo, questo potenziale periodico coincida con il potenziale atomico stesso, essendo trascurabili gli altri potenziali.

* equazione di Schrödinger ristretta al sottospazio delle funzioni di prova

A questo punto, seguendo la strategia standard del metodo variazionale, impostiamo il problema secolare per il sistema "ristretto al sottospazio delle funzioni di prova" :

$$\left[\frac{P^2}{2m} + U_c(\vec{r}) \right] \vec{k}(\vec{r}) = E \vec{k}(\vec{r}).$$

Poiché ricordiamo che il potenziale è la somma di potenziali atomici, questa equazione si può disaccoppiare in un sistema di equazioni, in cui i coefficienti $b_{m,\mu}$ delle autofunzioni sono le incognite.

Inoltre, poiché si tratta di un sistema lineare omogeneo, imponendo che il determinante della matrice dei coefficienti sia nullo (in modo da non avere la sola soluzione banale) otteniamo l'energia E , che però è espressa in termini di \vec{k} . In altre parole otteniamo una relazione tra l'energia e il vettore di Bloch, ovvero una relazione di dispersione $E(\vec{k})$.

Vedremo che dalle equazioni per porre il determinante della matrice dei coefficienti uguale a zero verranno fuori gli indici discreti che identificano le bande, mentre il vettore di Bloch, o momento cristallino, è già presente nella forma scelta per le funzioni d'onda.

In definitiva riusciamo a 'tirare fuori' la struttura a bande dello spettro partendo dagli orbitali atomici e dal potenziale periodico.

Ritorniamo alla funzione di prova scritta come combinazione lineare di funzioni di Bloch :

$$\bar{\psi}(\vec{r}) = \sum_{m,\mu} b_{m,\mu} \psi_{m,\mu}(\vec{k}, \vec{r})$$

Imponiamo che la funzione di prova soddisfi l'equazione di Schrödinger del sistema :

$$H \bar{\psi}(\vec{r}) = E(\vec{k}) \bar{\psi}(\vec{r})$$

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{\vec{r}}^2 + U_c(\vec{r}) \right] \left(\sum_{m,\mu} b_{m,\mu} \psi_{m,\mu}(\vec{k}, \vec{r}) \right) = E(\vec{k}) \left(\sum_{m,\mu} b_{m,\mu} \psi_{m,\mu}(\vec{k}, \vec{r}) \right).$$

*** manipolazioni sul potenziale (integrali di sovrapposizione)**

Per sviluppare i conti facciamo delle considerazioni sul potenziale :

$$\begin{aligned} U_c(\vec{r}) &= \sum_{\vec{R},\mu} V_{\mu}(\vec{r} - \vec{R} - \vec{d}_{\mu}) \\ &= \sum_{\mu} V_{\mu}(\vec{r} - \vec{d}_{\mu}) + \sum_{\vec{R} \neq 0} V_{\mu}(\vec{r} - \vec{R} - \vec{d}_{\mu}) \\ &= \sum_{\mu} V_{\mu}(\vec{r} - \vec{d}_{\mu}) + U(\vec{r}) \end{aligned}$$

dove abbiamo separato il potenziale dovuto agli atomi della "cella zero" dal potenziale dovuto a tutti gli altri atomi del cristallo, che abbiamo chiamato $U(\vec{r})$:

$$U(\vec{r}) \equiv \sum_{\vec{R} \neq 0, \mu} V_{\mu}(\vec{r} - \vec{R} - \vec{d}_{\mu}).$$

Ricordiamo che alla base del "tight binding" c'è l'approssimazione che nelle vicinanze di un atomo il potenziale di cui risente l'elettrone è essenzialmente il potenziale di quell'atomo, essendo trascurabile quello degli altri atomi più distanti.

Allora possiamo anche dire che per posizioni \vec{r} all'interno della 'cella zero' deve essere

$$\left| \sum_{\mu} V_{\mu}(\vec{r} - \vec{d}_{\mu}) \right| \gg |U(\vec{r})|.$$

A questo punto l'idea è di limitare il problema ad una singola cella.

In altri termini limitiamo la nostra ricerca ad un numero di incognite $b_{m,\mu}$ pari al numero di orbitali atomici che abbiamo deciso di considerare nella singola cella.

Dunque abbiamo bisogno di altrettante equazioni per trovare queste incognite.

Per seguire questa strategia, proiettiamo scalarmente l'equazione di Schrödinger

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{\vec{r}}^2 + \sum_{\mu'} V_{\mu'}(\vec{r} - \vec{d}_{\mu'}) + U(\vec{r}) - E(\vec{k}) \right] \left(\sum_{m,\mu} b_{m,\mu} \psi_{m,\mu}(\vec{k}, \vec{r}) \right) = 0$$

sul sottospazio sotteso dagli orbitali atomici della singola cella (la cella zero), ovvero moltiplichiamo tutto scalarmente per il generico orbitale atomico $\psi_{m',\mu}(\vec{r}-\vec{d}_{\mu'})$ della cella zero, che è l' m' -esimo orbitale dell'atomo μ' -esimo :

$$\int \psi_{m',\mu}(\vec{r}-\vec{d}_{\mu'}) \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{\vec{r}}^2 + \sum_{\mu'} V_{\mu'}(\vec{r}-\vec{d}_{\mu'}) - E(\vec{k}) \right] \left(\sum_{m,\mu} b_{m,\mu} \psi_{m,\mu}(\vec{k}, \vec{r}) \right) d\vec{r} +$$

$$+ \int \psi_{m',\mu}(\vec{r}-\vec{d}_{\mu'}) U(\vec{r}) \left(\sum_{m,\mu} b_{m,\mu} \psi_{m,\mu}(\vec{k}, \vec{r}) \right) d\vec{r} = 0$$

dove abbiamo scritto a parte il termine con il 'potenziale delle altre celle'.

Ricordiamo che le funzioni

$$\psi_{m,\mu}(\vec{k}, \vec{r}) \equiv \sum_{\vec{R}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} \psi_{m,\mu}(\vec{r}-\vec{R}-\vec{d}_{\mu})$$

sono funzioni di Bloch costruite con un singolo orbitale atomico (vedi).

Tornando all'equazione di Schrödinger di tutto il cristallo osserviamo che avendo esplicitato le funzioni di prova come somme di orbitali, abbiamo ottenuto un sistema lineare omogeneo. Tuttavia non lo possiamo 'disaccoppiare' in tante equazioni agli autovalori, perché i termini non diagonali non sono nulli.

Il motivo di ciò è il fatto che il set di funzioni d'onda che abbiamo scelto per rappresentare lo stato del sistema non è un set ortogonale! In particolare saranno non nulli gli integrali (i prodotti scalari) tra orbitali di atomi diversi (integrali a due centri).

Comunque questo è pur sempre un sistema lineare che permette di calcolare i coefficienti $b_{m,\mu}$

Facciamo dei passaggi per ottenere una forma 'semplice'.

Abbiamo dunque tre termini : il primo relativo a tutta l'energia di un singolo livello (orbitale) di un singolo atomo della 'cella zero', il secondo in cui compare il potenziale di tutti gli altri atomi della stessa 'cella zero', e un terzo termine che contiene il potenziale 'di tutte le altre celle' :

$$\int \psi_{m',\mu}(\vec{r}-\vec{d}_{\mu'}) \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{\vec{r}}^2 + V_{\mu}(\vec{r}-\vec{d}_{\mu}) - E(\vec{k}) \right] \left(\sum_{m,\mu} b_{m,\mu} \psi_{m,\mu}(\vec{k}, \vec{r}) \right) d\vec{r} +$$

$$+ \int \psi_{m',\mu}(\vec{r}-\vec{d}_{\mu'}) \sum_{\mu' \neq \mu} V_{\mu'}(\vec{r}-\vec{d}_{\mu'}) \left(\sum_{m,\mu} b_{m,\mu} \psi_{m,\mu}(\vec{k}, \vec{r}) \right) d\vec{r} +$$

$$+ \int \psi_{m',\mu}(\vec{r}-\vec{d}_{\mu'}) U(\vec{r}) \left(\sum_{m,\mu} b_{m,\mu} \psi_{m,\mu}(\vec{k}, \vec{r}) \right) d\vec{r} = 0.$$

Possiamo poi portare le somme su m e μ e i coefficienti $b_{m,\mu}$ fuori dagli integrali, e accorparle in

un'unica somma :

$$\begin{aligned} \sum_{m,\mu} b_{m,\mu} \left\{ \int_{m',\mu}(\vec{r}-\vec{d}_{\mu}) \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{\vec{r}}^2 + V_{\mu}(\vec{r}-\vec{d}_{\mu}) - E(\vec{k}) \right] \psi_{m,\mu}(\vec{k}, \vec{r}) d\vec{r} + \right. \\ \left. + \int_{m',\mu}(\vec{r}-\vec{d}_{\mu}) \sum_{\mu',\mu} V_{\mu'}(\vec{r}-\vec{d}_{\mu'}) \psi_{m,\mu}(\vec{k}, \vec{r}) d\vec{r} + \right. \\ \left. + \int_{m',\mu}(\vec{r}-\vec{d}_{\mu}) U(\vec{r}) \psi_{m,\mu}(\vec{k}, \vec{r}) d\vec{r} \right\} = 0. \end{aligned}$$

Ora, osserviamo che nel primo termine compare il potenziale della sola 'cella zero', che consiste in una somma su μ' , cioè una somma su tutte le specie atomiche presenti nella cella. Distinguiamo ulteriormente in questa somma il potenziale relativo ad un certo atomo μ dagli altri termini :

$$\begin{aligned} -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{\vec{r}}^2 + \sum_{\mu'} V_{\mu'}(\vec{r}-\vec{d}_{\mu'}) - E(\vec{k}) = \\ = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{\vec{r}}^2 - E(\vec{k}) + V_{\mu}(\vec{r}-\vec{d}_{\mu}) + \sum_{\mu',\mu} V_{\mu'}(\vec{r}-\vec{d}_{\mu'}). \end{aligned}$$

In questo modo possiamo 'isolare' l'hamiltoniano del singolo atomo μ .

Scriviamo l'equazione agli autovalori per il singolo atomo della 'cella zero' :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{\vec{r}}^2 + V_{\mu}(\vec{r}-\vec{d}_{\mu}) \right] \psi_{m',\mu}(\vec{r}-\vec{d}_{\mu}) = E_{m',\mu}^0 \psi_{m',\mu}(\vec{r}-\vec{d}_{\mu}).$$

Dunque, poiché nel primo termine dell'equazione 'totale' compare l'Hamiltoniano di singolo atomo (di specie μ) applicato (a sinistra) ad un orbitale atomico (orbitale m' dell' atomo μ), possiamo sostituire in questo primo termine l'autovalore di singolo atomo corrispondente $E_{m',\mu}^0$ che abbiamo appena definito, e portare questo, e l'autovalore 'di tutto il sistema' E fuori dall'integrale :

$$\begin{aligned} \sum_{m,\mu} b_{m,\mu} \left\{ \left[E_{m',\mu}^0 - E(\vec{k}) \right] \int_{m',\mu}(\vec{r}-\vec{d}_{\mu}) \psi_{m,\mu}(\vec{k}, \vec{r}) d\vec{r} + \right. \\ \left. + \int_{m',\mu}(\vec{r}-\vec{d}_{\mu}) \sum_{\mu',\mu} V_{\mu'}(\vec{r}-\vec{d}_{\mu'}) \psi_{m,\mu}(\vec{k}, \vec{r}) d\vec{r} + \right. \\ \left. + \int_{m',\mu}(\vec{r}-\vec{d}_{\mu}) U(\vec{r}) \psi_{m,\mu}(\vec{k}, \vec{r}) d\vec{r} \right\} = 0. \end{aligned}$$

Adesso esplicitiamo gli "orbitali reticolari" come somme di orbitali atomici su tutto il reticolo :

$$\sum_{m,\mu} b_{m,\mu} \left\{ \left[E_{m',\mu}^0 - E(\vec{k}) \right] \int_{m',\mu}(\vec{r}-\vec{d}_{\mu}) \left[\sum_{\vec{R}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}} \psi_{m,\mu}(\vec{r}-\vec{d}_{\mu}-\vec{R}) \right] d\vec{r} + \right.$$

$$\begin{aligned}
 & + \int_{m',\mu} \left(\vec{r} - \vec{d}_{\mu} \right) \sum_{\mu'} V_{\mu'} \left(\vec{r} - \vec{d}_{\mu'} \right) \left[\sum_{\vec{R}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} \psi_{m,\mu} \left(\vec{r} - \vec{d}_{\mu} - \vec{R} \right) \right] d\vec{r} + \\
 & + \int_{m',\mu} \left(\vec{r} - \vec{d}_{\mu} \right) U(\vec{r}) \left[\sum_{\vec{R}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} \psi_{m,\mu} \left(\vec{r} - \vec{d}_{\mu} - \vec{R} \right) \right] d\vec{r} \Big\} = 0.
 \end{aligned}$$

Finalmente, a questo punto scindiamo ogni somma sul reticolo in un primo termine, relativo alla cella zero, e un secondo termine, sommato su tutto il reticolo tranne la cella zero :

$$\begin{aligned}
 \sum_{m,\mu} b_{m,\mu} \Big\{ & \left[E_{m',\mu}^0 - E(\vec{k}) \right] \left[\int_{m',\mu} \left(\vec{r} - \vec{d}_{\mu} \right) \psi_{m,\mu} \left(\vec{r} - \vec{d}_{\mu} \right) d\vec{r} + \right. \\
 & \left. + \int_{m',\mu} \left(\vec{r} - \vec{d}_{\mu} \right) \sum_{\vec{R} \neq 0} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} \psi_{m,\mu} \left(\vec{r} - \vec{d}_{\mu} - \vec{R} \right) d\vec{r} \right] + \\
 & + \int_{m',\mu} \left(\vec{r} - \vec{d}_{\mu} \right) \sum_{\mu'} V_{\mu'} \left(\vec{r} - \vec{d}_{\mu'} \right) \psi_{m,\mu} \left(\vec{r} - \vec{d}_{\mu} \right) d\vec{r} + \\
 & + \int_{m',\mu} \left(\vec{r} - \vec{d}_{\mu} \right) \sum_{\mu'} V_{\mu'} \left(\vec{r} - \vec{d}_{\mu'} \right) \sum_{\vec{R} \neq 0} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} \psi_{m,\mu} \left(\vec{r} - \vec{d}_{\mu} - \vec{R} \right) d\vec{r} + \\
 & + \int_{m',\mu} \left(\vec{r} - \vec{d}_{\mu} \right) U(\vec{r}) \psi_{m,\mu} \left(\vec{r} - \vec{d}_{\mu} \right) d\vec{r} + \\
 & \left. + \int_{m',\mu} \left(\vec{r} - \vec{d}_{\mu} \right) U(\vec{r}) \sum_{\vec{R} \neq 0} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} \psi_{m,\mu} \left(\vec{r} - \vec{d}_{\mu} - \vec{R} \right) d\vec{r} \right\} = 0
 \end{aligned}$$

(forma 'finale' del problema secolare)

- integrali di sovrapposizione

Per comodità nel seguito introduciamo le seguenti posizioni :

(1) integrale di sovrapposizione tra due orbitali atomici :

$$s(m', \mu, m, \mu, \vec{R}) \equiv \int_{m',\mu} \left(\vec{r} - \vec{d}_{\mu} \right) \psi_{m,\mu} \left(\vec{r} - \vec{R} - \vec{d}_{\mu} \right) d\vec{r}$$

da cui in particolare, per orbitali della stessa cella zero

$$s(m', \mu, m, \mu, 0) \equiv \int_{m',\mu} \left(\vec{r} - \vec{d}_{\mu} \right) \psi_{m,\mu} \left(\vec{r} - \vec{d}_{\mu} \right) d\vec{r}$$

(2) integrale di sovrapposizione tra due orbitali e il potenziale 'del resto della base' all'interno della stessa cella zero :

$$V_{\mu} (m', \mu, m, \mu, \vec{R}) \equiv \int_{m',\mu} \left(\vec{r} - \vec{d}_{\mu} \right) \sum_{\mu'} V_{\mu'} \left(\vec{r} - \vec{d}_{\mu'} \right) \psi_{m,\mu} \left(\vec{r} - \vec{R} - \vec{d}_{\mu} \right) d\vec{r}$$

da cui in particolare, per orbitali della stessa cella

$$V_{\mu}(m', \mu, m, \mu 0) \equiv \int_{m', \mu}(\vec{r}-\vec{d}_{\mu}) \sum_{\mu', \mu} V_{\mu'}(\vec{r}-\vec{d}_{\mu'})_{m, \mu}(\vec{r}-\vec{d}_{\mu}) d\vec{r}$$

(notiamo che il pedice μ è ridondante, ma serve a ricordare che sommiamo su tutti gli atomi della base, tranne quello di specie μ)

(3) integrale di sovrapposizione tra due orbitali e il potenziale 'del resto del reticolo' :

$$U(m', \mu, m, \mu \vec{R}) \equiv \int_{m', \mu}(\vec{r}-\vec{d}_{\mu}) U(\vec{r})_{m, \mu}(\vec{r}-\vec{d}_{\mu}-\vec{R}) d\vec{r}$$

da cui in particolare, per orbitali della stessa cella

$$U(m', \mu, m, \mu 0) \equiv \int_{m', \mu}(\vec{r}-\vec{d}_{\mu}) U(\vec{r})_{m, \mu}(\vec{r}-\vec{d}_{\mu}) d\vec{r}$$

(posizioni per gli integrali di sovrapposizione).

In generale si tratta di "integrali a tre centri" in quanto compaiono tre funzioni la prima centrata sull'atomo della cella zero, la terza sull'atomo della cella \vec{R} , mentre la seconda, essendo una combinazione lineare di tutti i potenziali atomici degli atomi della base o delle celle tranne la cella zero, avrà in generale un centro ancora diverso.

l'equazione di Schrödinger assume la forma

$$\sum_{m, \mu} b_{m, \mu} \left\{ \left[E_{m, \mu}^0 - E(\vec{k}) \right] \left[s(m', \mu, m, \mu 0) + \sum_{\vec{R} \neq 0} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} s(m', \mu, m, \mu \vec{R}) \right] + \right. \\ \left. + V_{\mu}(m', \mu, m, \mu 0) + \sum_{\vec{R} \neq 0} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} V_{\mu}(m', \mu, m, \mu \vec{R}) + \right. \\ \left. + U(m', \mu, m, \mu 0) + \sum_{\vec{R} \neq 0} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} U(m', \mu, m, \mu \vec{R}) \right\} = 0$$

(problema secolare con gli integrali di sovrapposizione)

dove abbiamo portato le somme sul reticolo fuori dagli integrali.

Abbiamo dunque una forma 'semplice' dell'equazione di Schrödinger che, proiettata sul sottospazio generato dalle funzioni di prova, si è trasformata in un sistema lineare le cui incognite sono i coefficienti $b_{m, \mu}$ delle funzioni di prova.

* Osservazioni

1) (questione dell 'orbitale molecolare (LCAO))

Se **trascuriamo** i termini con $\vec{R} \neq 0$ e i termini con $U(m', \mu, m, \mu 0)$ il sistema diventa

$$\sum_{m,\mu} b_{m,\mu} \left\{ \left[E_{m,\mu}^0 - E(\vec{k}) \right] s(m,\mu,m,\mu,0) + V_{\mu}(m,\mu,m,\mu,0) \right\} = 0$$

abbiamo a che fare solo con orbitali e potenziali di atomi che si trovano nella cella zero. Dunque in questa approssimazione staremmo calcolando l'orbitale molecolare in approssimazione LCAO della 'molecola' costituita dalla base della cella zero.

Notiamo che in questo caso scompare la dipendenza da \vec{k} , e quindi lo spettro non avrà bande, ma ci saranno solo livelli discreti, che 'provverranno' dai livelli discreti degli atomi.

2) (dagli orbitali alle bande)

Se non si possono trascurare tali termini, si ha che ogni orbitale atomico si trasforma in una banda di energia permessa per gli elettroni nel cristallo.

(quello che segue l'ho scritto io)

La $E_n(\mathbf{k})$ la trovo risolvendo un problema secolare ristretto allo spazio generato dalla funzione di prova. Si tratta di un sistema lineare di equazioni in cui le incognite sono i coefficienti $b_{m,\mu}$ e per evitare la sola soluzione banale si impone che il determinante della matrice dei coefficienti sia nullo. La matrice dei coefficienti ha dunque come indice di riga (o di colonna) l'indice doppio (m, μ) , contiene come parametro l'energia e ha ordine pari al numero di orbitali che abbiamo deciso di considerare (tutti gli orbitali di tutti gli atomi della base). Dunque l'equazione per l'annullamento del determinante è un'equazione di ordine pari a questo numero, ed avrà altrettante soluzioni, che indichiamo con $E_{m,\mu}(\mathbf{k})$. Queste sono le 'bande', e questo ci mostra che «ogni banda è originata da un orbitale».

(fine contributo mio)

3) (criteri per la scelta degli orbitali e la costruzione delle funzioni di prova)

Vediamo ora un criterio per stabilire il numero di orbitali atomici da mettere nella funzione di prova.

Consideriamo un cristallo senza base (dunque gli atomi stanno solo in punti reticolari). Supponiamo che ci sia una sola specie atomica, e che i livelli atomici siano solo due, non degeneri.

Supponiamo di costruire separatamente con ciascuno dei due livelli atomici le bande del cristallo.

(quello che segue l'ho scritto io, e si riallaccia alla spiegazione (sempre mia) del punto precedente) Se si considera un solo orbitale è comunque possibile mettere impiedi un "problema secolare": scriviamo l'equazione di Schrödinger ristretta al solo orbitale in questione (con l'orbitale costruiamo comunque un "orbitale reticolare", sommando sul reticolo). Portiamo avanti conti simili al caso generale (separando il potenziale), come abbiamo fatto nel caso particolare trattato sopra: reticolo senza base, considerando un solo orbitale di tipo 's'. In questo caso la 'matrice dei coefficienti' si riduce ad un solo coefficiente, che coincide col 'determinante'. Ponendo a zero questo 'coefficiente' otteniamo la banda, e ne possiamo valutare l'ampiezza, come descritto qui di seguito.

(fine contributo mio)

Supponiamo che la separazione in energia dei due livelli atomici sia E e che le due bande cristalline ottenute singolarmente abbiano larghezza ϵ_1 e ϵ_2 rispettivamente.

Il criterio consiste dunque nel distinguere due casi

a) se succede che $\epsilon_1 + \epsilon_2 \ll E$

allora si calcolano le bande d'energia del cristallo considerando di volta in volta una funzione di prova che è una funzione di Bloch costruita con solo orbitale atomico

b) se succede che $\epsilon_1 + \epsilon_2 > E$

allora il calcolo delle bande di energia deve essere fatto con una funzione di prova che sia combinazione lineare delle due funzioni di Bloch ottenute con i due orbitali atomici.

Nel primo caso le bande avranno caratteristiche di simmetria di tipo s, p, d, etc. a seconda di quelle dell'orbitale da cui 'provengono'; nel secondo caso avranno carattere misto.

4) (simmetrie)

Dalla simmetria degli orbitali e del reticolo dipendono le proprietà di simmetria dei vari integrali di sovrapposizione s , V_μ e U .

Dalle proprietà di simmetria degli integrali di sovrapposizione a loro volta dipenderanno la forma e le eventuali simmetrie delle bande.

• Esempi di calcoli espliciti

Ricordiamo esplicitamente il sistema di equazioni da risolvere :

$$\sum_{m,\mu} b_{m,\mu} \left\{ \left[E_{m,\mu}^0 - E(\vec{k}) \right] \left[s(m',\mu,m,\mu,0) + \sum_{\vec{R} \neq 0} e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}} s(m',\mu,m,\mu,\vec{R}) \right] + \right. \\ \left. + V_\mu(m',\mu,m,\mu,0) + \sum_{\vec{R} \neq 0} e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}} V_\mu(m',\mu,m,\mu,\vec{R}) + \right. \\ \left. + U(m',\mu,m,\mu,0) + \sum_{\vec{R} \neq 0} e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}} U(m',\mu,m,\mu,\vec{R}) \right\} = 0$$

(a) Cristallo senza base (con una specie atomica). Inoltre consideriamo un solo orbitale, di tipo 's' (un orbitale s (in una banda 'alta') ben distanziato dagli altri).

In questo caso, avendo 1 atomo per cella, e per ognuno di questi considerando un solo orbitale, vengono meno la somma su m e μ che compare all'inizio.

Inoltre vengono meno i due termini quello con $V(0)$ e quello con $V(\vec{R})$, in cui compare la 'somma dei potenziali atomici di atomi di specie diversa da μ' ', in quanto c'è appunto solo una specie atomica.

Il sistema di equazioni si riduce dunque ad una sola equazione :

$$b_s \left\{ \left[E_s^0 - E(\vec{k}) \right] \left[s(0) + \sum_{\vec{R} \neq 0} e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}} s(\vec{R}) \right] + U(0) + \sum_{\vec{R} \neq 0} e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}} U(\vec{R}) \right\} = 0$$

Quest'unica equazione di primo grado omogenea nell'unica incognita b_s ha un'unica soluzione banale $b_s=0$, a meno che non sia nullo il coefficiente (parentesi graffa).

Dunque imponiamo l'annullamento del coefficiente per avere le soluzioni non banali.

In questo caso, l'integrale di sovrapposizione

$$s(m', \mu, m, \mu, 0) \equiv \int_{m', \mu} (\vec{r} - \vec{d}_{\mu})_{m', \mu} (\vec{r} - \vec{d}_{\mu})_{m, \mu} d\vec{r}$$

vale 1, in quanto $m' = m$ e $\mu = \mu$ e dunque si tratta della norma dell'orbitale (supponiamo l'orbitale normalizzato), e in generale gli integrali di sovrapposizione dipendono solo da \vec{R} .

Con un pò di algebra si ha

$$[E_s^0 - E(\vec{k})] \left[1 + \sum_{\vec{R} \neq 0} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} s(\vec{R}) \right] + U(0) + \sum_{\vec{R} \neq 0} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} U(\vec{R}) = 0$$

$$E_s^0 \left[1 + \sum_{\vec{R} \neq 0} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} s(\vec{R}) \right] + U(0) + \sum_{\vec{R} \neq 0} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} U(\vec{R}) = E(\vec{k}) \left[1 + \sum_{\vec{R} \neq 0} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} s(\vec{R}) \right]$$

$$E(\vec{k}) \left[1 + \sum_{\vec{R} \neq 0} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} s(\vec{R}) \right] = E_s^0 \left[1 + \sum_{\vec{R} \neq 0} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} s(\vec{R}) \right] + U(0) + \sum_{\vec{R} \neq 0} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} U(\vec{R})$$

$$E(\vec{k}) = E_s^0 + \frac{U(0) + \sum_{\vec{R} \neq 0} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} U(\vec{R})}{1 + \sum_{\vec{R} \neq 0} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} s(\vec{R})}$$

riguardo al numeratore notare che, essendo il secondo termine una costante (\vec{R} viene 'saturato' dalla somma), il potenziale degli 'altri' atomi, esterni alla cella zero, produce solo uno 'spostamento rigido' del potenziale.

Adesso notiamo che l'ipotesi che sta alla base del metodo del tight binding è che gli elettroni siano essenzialmente localizzati ognuno su un solo atomo. Conseguenza di questa ipotesi è che tutti gli integrali di sovrapposizione che compaiono nella somma al denominatore, ovvero tutte le sovrapposizioni tra l'orbitale della cella zero e gli orbitali delle altre celle, siano piccoli. Dunque in questa linea è plausibile l'ipotesi :

$$\left| \sum_{\vec{R} \neq 0} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} s(\vec{R}) \right| \ll 1.$$

Allora in tale ipotesi possiamo applicare lo sviluppo in serie di Taylor approssimato al prim'ordine

$$\frac{1}{1+x} \approx 1-x \quad (\text{vedi})$$

e dunque approssimare

$$E(\vec{k}) \approx E_s^0 + \left[U(0) + \sum_{\vec{R} \neq 0} e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}} U(\vec{R}) \right] \left[1 - \sum_{\vec{R} \neq 0} e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}} s(\vec{R}) \right]$$

$$E(\vec{k}) \approx E_s^0 + U(0) - U(0) \sum_{\vec{R} \neq 0} e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}} s(\vec{R}) + \\ + \sum_{\vec{R} \neq 0} e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}} U(\vec{R}) + \sum_{\vec{R} \neq 0} e^{2i\vec{k}\cdot\vec{R}} U(\vec{R}) s(\vec{R})$$

ora notiamo che nell'ultimo termine compaiono due integrali di sovrapposizione. Dunque l'ultimo termine è "quadratico riguardo alla sovrapposizione", e quindi lo trascuriamo, volendo limitarci al "prim'ordine nella sovrapposizione":

$$E(\vec{k}) \approx E_s^0 + U(0) - U(0) \sum_{\vec{R} \neq 0} e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}} s(\vec{R}) + \sum_{\vec{R} \neq 0} e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}} U(\vec{R})$$

$$E(\vec{k}) \approx E_s^0 + U(0) + \sum_{\vec{R} \neq 0} e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}} \left[-U(0) s(\vec{R}) + U(\vec{R}) \right]$$

Infine, ponendo

$$(\vec{R}) \equiv \left[-U(0) s(\vec{R}) + U(\vec{R}) \right]$$

che in qualche modo 'contiene tutta l'informazione sulla sovrapposizione' (almeno quella che vogliamo conservare nell'approssimazione scelta) abbiamo

$$\boxed{E(\vec{k}) \approx E_s^0 + U(0) + \sum_{\vec{R} \neq 0} e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}} (\vec{R})} \quad \text{(relazione di dispersione)}$$

Commenti :

Il fatto che ci fosse un orbitale ben distinto dagli altri ci ha consentito di costruire una funzione di prova con un solo orbitale.

Il tipo di orbitale influenza il valore degli integrali di sovrapposizione $s(\vec{R})$ e $U(\vec{R})$

Il tipo di reticolo del cristallo influenza la $E(\vec{k})$ attraverso la somma nel terzo termine, che è estesa appunto a tutti i siti reticolari (tranne quello 'zero').

* conti espliciti considerando diversi reticoli

- reticolo cubico semplice

Il metodo del tight binding è basato sull'ipotesi che il potenziale di cui risente l'elettrone, nei pressi di un certo atomo, è soprattutto quello dell'atomo stesso, e quello del resto del reticolo è via via trascurabile, man mano che si considerano atomi più lontani.

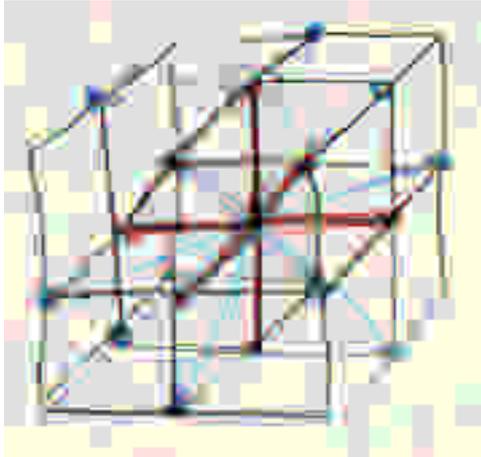
Dunque, in questo 'spirito', decidiamo che nella somma che compare nell'espressione dell'energia

teniamo solo conto dei “primi vicini”, “secondi vicini” e “terzi vicini”.

Ricordiamo che per il reticolo cubico semplice, di passo a , le posizioni di questi vicini sono :

- | | |
|---|-------------------------|
| $(\pm a, 0, 0); (0, \pm a, 0); (0, 0, \pm a)$ | per i 6 primi vicini |
| $(\pm a, \pm a, 0); (\pm a, 0, \pm a); (0, \pm a, \pm a)$ | per i 12 secondi vicini |
| $(\pm a, \pm a, \pm a)$ | per gli 8 terzi vicini |

come si vede anche dalla figura :



Ciò posto, si ha :

$$\begin{aligned}
 E(\vec{k}) \approx E_s^0 + U(0) + &_1 (e^{ik_x a} + e^{-ik_x a} + e^{ik_y a} + e^{-ik_y a} + e^{ik_z a} + e^{-ik_z a}) + \\
 &_2 (e^{ik_x a} e^{ik_y a} + e^{-ik_x a} e^{ik_y a} + e^{ik_x a} e^{-ik_y a} + e^{-ik_x a} e^{-ik_y a} + \\
 &+ e^{ik_x a} e^{ik_z a} + e^{-ik_x a} e^{ik_z a} + e^{ik_x a} e^{-ik_z a} + e^{-ik_x a} e^{-ik_z a} + \\
 &e^{ik_y a} e^{ik_z a} + e^{-ik_y a} e^{ik_z a} + e^{ik_y a} e^{-ik_z a} + e^{-ik_y a} e^{-ik_z a}) + \\
 &_3 (e^{ik_x a} e^{ik_y a} e^{ik_z a} + e^{-ik_x a} e^{ik_y a} e^{ik_z a} + e^{ik_x a} e^{-ik_y a} e^{ik_z a} + e^{ik_x a} e^{ik_y a} e^{-ik_z a} + \\
 &+ e^{-ik_x a} e^{-ik_y a} e^{ik_z a} + e^{-ik_x a} e^{ik_y a} e^{-ik_z a} + e^{-ik_x a} e^{ik_y a} e^{-ik_z a} + e^{-ik_x a} e^{-ik_y a} e^{-ik_z a}).
 \end{aligned}$$

Dove abbiamo usato la notazione $_n$ per indicare i tre valori diversi del contributo degli integrali di sovrapposizione per le tre distanze che competono ai primi, secondi e terzi vicini rispettivamente. Mettendo opportunamente in evidenza, in modo da utilizzare proficuamente le formule di Eulero, si ha :

$$\begin{aligned}
 E(\vec{k}) \approx E_s^0 + U(0) + 2 &_1 (\cos k_x a + \cos k_y a + \cos k_z a) + \\
 &+ 4 &_2 (\cos k_x a \cos k_y a + \cos k_x a \cos k_z a + \cos k_y a \cos k_z a) +
 \end{aligned}$$

$$+ 8 \frac{1}{3} \cos k_x a \cos k_y a \cos k_z a.$$

- reticolo cubico a corpo centrato

I conti sono analoghi : cambiano le posizioni dei "vicini".

Tra l'altro i primi vicini del cubico semplice sono i secondi vicini del cubico a corpo centrato, e i secondi sono i terzi.

Lo stesso dicasi per il reticolo cubico a facce centrate.

• **Energia e massa efficace**

Riprendiamo la forma di banda ottenuta per il caso di reticolo cubico semplice senza base, considerando un orbitale di tipo S, e facciamo l'ulteriore approssimazione di considerare solo l'interazione con i primi vicini :

$$E(\vec{k}) \approx E_s^0 + U(0) + 2 \frac{1}{3} (\cos k_x a + \cos k_y a + \cos k_z a)$$

$$E(\vec{k}) \approx \bar{E} + 2 \frac{1}{3} (\cos k_x a + \cos k_y a + \cos k_z a)$$

dove per comodità abbiamo posto

$$\bar{E} \equiv E_s^0 + U(0).$$

Limitiamoci alla prima zona di Brillouin :

$$\left\{ \begin{array}{l} -\frac{\pi}{a} \leq k_x \leq \frac{\pi}{a} \\ -\frac{\pi}{a} \leq k_y \leq \frac{\pi}{a} \\ -\frac{\pi}{a} \leq k_z \leq \frac{\pi}{a} \end{array} \right.$$

Studiamo la $E(\vec{k})$ nella direzione k_x [...]

[...]

Abbiamo già visto che la funzione $E(\vec{k})$ è definita solo nella prima zona di Brillouin.

Inoltre si può dimostrare (mi pare che l'abbiamo fatto a struttura) che tale funzione è continua. Infine sappiamo che la sua forma nella prima zona di Brillouin si ripete in tutte le altre, dunque deve assumere gli stessi valori a bordo zona.

Allora per il teorema di Weierstrass esistono un minimo ed un massimo della funzione all'interno della prima zona di Brillouin.

Notiamo che sia il minimo che il massimo, in quanto punti stazionari, sono caratterizzati dal fatto che in tali punti della zona di Brillouin si ha

$$\nabla E_n(\vec{k}) = 0$$

Inoltre, essendo una funzione periodica, grazie al teorema di van Hove possiamo dimostrare che nella prima zona di Brillouin ci sono almeno due punti sella, che sono anche essi punti stazionari, dove allo stesso modo si ha

$$\nabla E_n(\vec{k}) = 0.$$

Definiamo **punti critici** tutti i punti dello spazio \vec{k} caratterizzati dalla proprietà

$$\nabla E_n(\vec{k}) = 0$$

Nell'intorno dei punti critici, poiché il valore dell'energia è piccolo, possiamo **sviluppare in serie di Taylor** al second'ordine la funzione $E(\vec{k})$, ottenendo una *forma quadratica* :

$$E_n(\vec{k}) \approx E_n(\vec{k}_0) + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \left. \frac{\partial^2 E_n(\vec{k})}{\partial k_i \partial k_j} \right|_{\vec{k}=\vec{k}_0} (k_i - k_{0i})(k_j - k_{0j})$$

(forma di banda vicino ai punti critici)

(notare che le derivate prime sono nulle per definizione di punto critico).

Esiste poi sempre una trasformazione ortogonale dello spazio \vec{k} che riduce la forma quadratica in forma normale (in pratica si tratta di diagonalizzare il tensore) :

$$E_n(\vec{k}) \approx E_n(\vec{k}_0) + \frac{1}{2} \sum_i \left. \frac{\partial^2 E_n(\vec{k})}{\partial k_i^2} \right|_{\vec{k}=\vec{k}_0} (k_i - k_{0i})^2$$

(forma di banda vicino ai punti critici (forma normale)).

Se la forma quadratica è definita positiva il punto critico è un punto di minimo; se la forma quadratica è definita negativa il punto critico è un punto di massimo; se la forma quadratica non è definita il punto critico è un punto di sella.

Studiando le dimensioni fisiche della forma quadratica vediamo che globalmente si tratta di un'energia, e al suo interno compare \vec{k} che ha le dimensioni fisiche di un vettore d'onda, e cioè l'inverso di una lunghezza.

Dunque $\hbar\vec{k}$ ha le dimensioni di un momento lineare

(infatti $[\hbar] = [M] [L] [t^{-2}]$ $[L] [t] = [M] [L^2] [t^{-1}]$ e dunque $[\hbar\vec{k}] = [M] [L^2] [t^{-1}] [L^{-1}] = [M] [L] [t^{-1}]$ che sono le dimensioni di un momento lineare).

Allora possiamo definire una grandezza che ha le dimensioni di una massa, e che chiameremo **massa efficace** ponendo :

$$\left. \frac{\partial^2 E_n(\vec{k})}{\partial k_i^2} \right|_{\vec{k}=\vec{k}_0} \equiv \frac{\hbar^2}{m_i}$$

da cui l'espressione approssimata dell'energia nei pressi dei punti critici diventa

$$E_n(\vec{k}) \approx E_n(\vec{k}_0) + \frac{1}{2} \sum_i \frac{\hbar^2}{m_i} (k_i - k_{0i})^2.$$

Notiamo che in generale la massa efficace è un tensore, che qui è nella forma diagonalizzata. Sottolineiamo inoltre che la massa efficace è definita solo negli intorno dei punti critici.

In generale si ha dunque la definizione :

$$m_{i,j}^{-1} \equiv \frac{1}{\hbar^2} \left. \frac{\partial^2 E_n(\vec{k})}{\partial k_i^2} \right|_{\vec{k}=\vec{k}_0} \quad (\text{tensore massa efficace})$$

commenti :

- la massa efficace non ha niente a che vedere con la massa dell'elettrone : tra l'altro è un tensore, e può essere anche negativa!

- le componenti principali del tensore di massa efficace sono :

positive presso un punto di minimo

negative presso un punto di massimo

2 positive e 1 negativa o 1 positiva e 2 negative presso un punto di sella.

• Densità degli stati elettronici

* modello dell'elettrone quasi libero

Nel modello di particelle quasi libere abbiamo ottenuto la densità degli stati (funzioni d'onda di Bloch) per unità di "volume dello spazio \vec{k} " (vedi).

Per sommi capi richiamiamo che la densità di stati nello spazio \vec{k} la possiamo scrivere come rapporto tra il numero di stati presenti nella zona di Brillouin fratto il volume della zona di Brillouin :

$$g_{\vec{k}} = \frac{N}{V_r};$$

ricordando poi che la relazione tra volume della zona di Brillouin e volume della cella elementare è

$$V_r = \frac{(2)^3}{V_c}$$

si ha

$$g_{\vec{k}} = \frac{N V_c}{(2)^3}$$

e considerando che se si moltiplica il numero di celle elementari per il volume della cella elementare otteniamo il volume del cristallo otteniamo il risultato :

$$g_{\vec{k}} = \frac{V}{(2)^3}$$

dove V è appunto il volume totale del cristallo.

Questa è una densità di stati rispetto a \vec{k} .

Quello che vogliamo ottenere è una densità per 'unità di intervallo di energia'.

Nel caso di 'particelle quasi libere' la cosa non è difficoltosa.

La circostanza che rende le cose facili in questo caso è il fatto che l'energia dipende solo dal modulo di \vec{k} (relazione di dispersione).

In concreto, nel caso di particella (quasi) libera procediamo come segue :

consideriamo il numero di stati presenti in un volumetto elementare $d\vec{k}$ dello spazio \vec{k} , ottenuto moltiplicando la densità di stati nello spazio \vec{k} per il volumetto elementare $d\vec{k}$:

$$dN = g_{\vec{k}} d\vec{k} = \frac{2 V}{(2)^3} d\vec{k}$$

dove il fattore 2 tiene conto dello *spin*, nel senso che per il principio di esclusione di Pauli ci possono essere al più due elettroni nello stesso stato, caratterizzato dallo stesso valore del momento cristallino, ma con spin diverso.

Se adesso immaginiamo di scrivere \vec{k} in coordinate sferiche, poiché in realtà $g_{\vec{k}}$ non dipende dalla parte angolare (in realtà non dipende affatto da \vec{k}), possiamo integrare su tutto l'angolo solido la parte angolare (portando fuori la densità), ottenendo

$$d\vec{k} = d\Omega dk = 4\pi k^2 dk$$

e dunque

$$dN = \frac{2 V}{(2)^3} 4\pi k^2 dk = \frac{2 V}{(2)^3} 4\pi k^2 \frac{dk}{dE} dE.$$

Allora la densità in energia che cercavamo è

$$g(E) = \frac{2V}{(2\pi)^3} 4\pi k^2 \frac{dk}{dE}.$$

Conoscendo la $E(k)$, possiamo conoscere anche la $k(E)$ e quindi esplicitare la derivata. Poiché stiamo considerando il modello di particelle libere la $E(k)$ è :

$$E(k) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \quad k^2 = \frac{2m}{\hbar^2} E \quad k(E) = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} E}$$

da cui

$$\frac{dk}{dE} = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}} \frac{1}{\sqrt{E}}$$

e dunque

$$g(E) dE = \frac{2V}{(2\pi)^3} 4\pi \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right) E \frac{1}{2} \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}} \frac{1}{\sqrt{E}} dE$$

$$g(E) dE = \frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2} \sqrt{E} dE$$

$$g(E) dE = \frac{V}{2} \sqrt{2} \frac{m^{3/2}}{\hbar^3} \sqrt{E} dE$$

Quindi in definitiva la densità in energia degli stati per le particelle libere è

$$g(E) \propto m^{3/2} E^{1/2} \quad (\text{densità di stati per modello a particelle libere}).$$

* modello "tight binding"

Vediamo adesso il caso del tight binding.

In questo caso la 'relazione di dispersione' dipende da \vec{k} in maniera non banale, e dunque non si può applicare la stessa strategia di calcolo appena vista, ma un'altra.

Partiamo comunque dalla relazione

$$dN = \frac{V}{(2\pi)^3} d\vec{k}$$

(gli stati del sistema sono comunque delle funzioni di Bloch, e dunque il numero di stati rispetto al vettore di Bloch \vec{k} è lo stesso. O no?).

La questione è scrivere $d\vec{k}$ in termini dell'energia!

nota (mia) : l'incremento infinitesimo di $d\vec{k}$ di cui abbiamo bisogno non è 'un incremento qualunque' ma è l'incremento "legato all'incremento infinitesimo dell'energia", dove il 'legame' è la funzione $E(\vec{k})$. Dunque, la storia che segue, della superficie ad energia costante, si deve 'leggere' in quest'ottica : fissiamo un valore dell'energia, questo, tramite la funzione $E(\vec{k})$ fissa un luogo di punti nello spazio \vec{k} (ipersuperficie). Poi incrementiamo l'energia di dE , e vediamo il luogo dei \vec{k} individuati da questo nuovo valore dell'energia (altra ipersuperficie). Il $d\vec{k}$ relativo a dE che noi cerchiamo è 'il volume' nello spazio \vec{k} racchiuso tra le due ipersuperfici. Questo volume lo calcoliamo come somma (integrale) dei 'cilindretti' che hanno base ds e altezza dk_{\perp} .

Vediamo nel dettaglio.

Consideriamo nella prima zona di Brillouin la **superficie ad energia costante pari ad** , che possiamo individuare con l'equazione

$$E_n(\vec{k}) =$$

considerando una certa banda identificata da n .

Consideriamo poi la superficie ad energia costante pari a $E + dE$:

$$E_n(\vec{k}) = E + dE.$$

Il differenziale $d\vec{k}$ è il volume nello spazio \vec{k} compreso tra queste due superfici (vedi nota poco sopra).

Per calcolarlo (in funzione dell'energia) integriamo sulla superficie ad energia costante la quantità $ds dk_{\perp}$ dove ds è l'elemento di superficie e dk_{\perp} è il momento cristallino infinitesimo diretto perpendicolarmente a questa superficie ad energia costante (vedi nota poco sopra) :

$$d\vec{k} = \int_{E_n(\vec{k})=E} ds dk_{\perp}.$$

Per esplicitare dk_{\perp} scriviamo il differenziale dell'energia

$$dE = \left| \nabla_{\vec{k}} E_n(\vec{k}) \right| dk_{\perp} \quad (\text{differenziale dell'energia})$$

(servirà anche in seguito, per lo studio degli effetti del campo magnetico sui metalli)

(per convincersi, ricordare che il gradiente dell'energia è sempre perpendicolare alle superfici ad energia costante).

Da questa espressione si ricava

$$dk_{\perp} = \frac{dE}{\left| \nabla_{\vec{k}} E_n(\vec{k}) \right|}.$$

Allora, dal confronto della formula

$$dN = \frac{V}{(2\pi)^3} d\vec{k} = \frac{V}{(2\pi)^3} \int_{E_n(\vec{k})=E} ds dk_{\perp} = \frac{V}{(2\pi)^3} \int_{E_n(\vec{k})=E} \frac{ds dE}{\left| \nabla_{\vec{k}} E_n(\vec{k}) \right|}$$

con l'espressione

$$dN = g_n(E) dE$$

concludiamo che la densità di stati 'in energia' della banda $E_n(\vec{k})$ è :

$$g_n(E) = \frac{V}{(2\pi)^3} \int_{E_n(\vec{k})=E} \frac{ds}{\left| \nabla_{\vec{k}} E_n(\vec{k}) \right|} \quad (\text{densità degli stati per tight binding}).$$

In generale l'integrale che compare in quest'espressione è di difficile calcolo, soprattutto perché è difficile esprimere la superficie ad energia costante.

Tuttavia possiamo limitarci agli intorno dei *punti critici*.
Ricordiamo che i punti critici sono quelli in cui

$$\nabla_{\vec{k}} E_n(\vec{k}) = 0$$

e dunque l'integrando presenta una singolarità, e l'integrale è un integrale improprio. Per fortuna la discontinuità è eliminabile, e dunque l'integrale si può calcolare.

Inoltre la difficoltà della 'complessità della superficie', si riduce negli intorno dei punti critici, infatti si dimostra che qui le superfici ad energia costante hanno forme semplici. Vicino ai punti di minimo infatti si ha una forma quadratica, che o è definita (minimi e massimi), e quindi [...]

In particolare si dimostra che negli intorno di massimi e minimi le superfici ad energia costante sono degli ellissoidi, mentre negli intorno di punti di sella le superfici ad energia costante sono degli iperboloidi.

* densità degli stati negli intorno dei punti critici

Grazie alla 'semplicità' delle superfici equienergetiche, negli intorno dei punti critici è dunque possibile calcolare l'integrale che compare nell'espressione della densità di energia. I conti (che il prof non fa) conducono ai seguenti risultati :

1) nell'intorno di un minimo in cui l'energia vale E_{\min} si ha

$$g_n(E) = \frac{V}{2} \sqrt{2} \frac{(m_x m_y m_z)^{1/2}}{\hbar^3} (E - E_{\min})^{1/2}$$

2) nell'intorno di un massimo E_{\max}

$$g_n(E) = \frac{V}{2} \sqrt{2} \frac{|m_x m_y m_z|^{1/2}}{\hbar^3} (E_{\max} - E)^{1/2}$$

notare che il modulo ci vuole perché le masse efficaci vicino ai punti di massimo sono negative.

3a) nell'intorno di un punto di sella in cui due masse efficaci sono positive e una è negativa, posto che nel punto sella l'energia vale E_{sa} si ha :

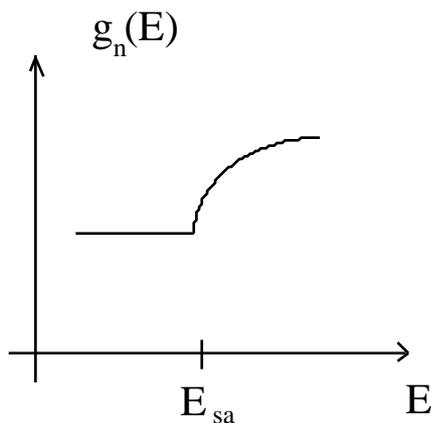
$$g_n(E) = \frac{V}{2} \sqrt{2} \frac{|m_x m_y m_z|^{1/2}}{\hbar^3} (E_{sa} - E)^{1/2} + b'_a \quad \text{per } E < E_{sa}$$

e

$$g_n(E) = a_1 E + b_1 \quad \text{per } E > E_{sa}$$

(dubbio su questa formula, il prof non la da...)

e dunque il grafico della densità è



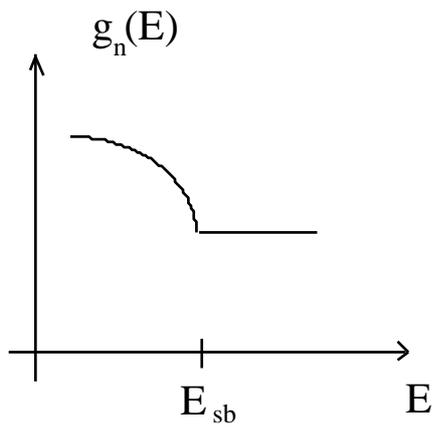
3b) nell'intorno di un punto di sella in cui due masse efficaci sono negative e una è positiva, posto che nel punto sella l'energia vale E_{sb} si ha :

$$g_n(E) = \frac{V}{2} \sqrt{2} \frac{|m_x m_y m_z|^{1/2}}{\hbar^3} (E - E_{sb})^{1/2} + b'_b \quad \text{per } E < E_{sb}$$

e

$$g_n(E) = a_2 E + b_2 \quad \text{per } E > E_{sb}$$

e dunque il grafico della densità è



* osservazione : notiamo come ci sia analogia tra questa densità in energia e la densità in energia di particella libera, pur di 'assimilare' la massa efficace alla massa :

$$g(E) \propto m^{3/2} E^{1/2} \quad \text{particella libera}$$

$$g_n(E) = \propto |m_x m_y m_z|^{1/2} (E)^{1/2} \quad \text{elettroni nei cristalli.}$$

INDICE

• Introduzione (approssimazioni)	1
• Teorema di Bloch	2
* proprietà delle funzioni di Bloch	3
* fattore di Floquet e reticolo reciproco	3
• Condizioni al contorno di Born - von Karman	4
* zona di Brillouin	7
* densità degli stati	8
• Dimostrazione costruttiva del teorema di Bloch	9
* dimostrazione	10
* osservazioni	13
* conclusioni sull'energia	16
• Proprietà degli autovalori dell'energia	17
• Significato fisico del vettore di Bloch	18
•• Elettrone quasi libero ••	19
• Richiami di teoria delle perturbazioni	19
• Modello unidimensionale dell'elettrone quasi libero	24
* spettro imperturbato	24
* perturbazione (potenziale periodico)	26
stima dell'ampiezza delle gap	29
* zona di Brillouin a tre dimensioni *	36
* Questione del determinante infinito *	37
• Introduzione al tight binding	39
* Hamiltoniana	39
* La funzione d'onda	40
(funzione di Bloch di singolo orbitale)	41
(forma finale della funzione d'onda)	42
* L'equazione di Schrödinger	42
* Osservazioni sulle funzioni di prova	42
* Dimostrazione della parziale ortogonalità delle funzioni di prova	43
* Le funzioni di Wannier	43
* Ricerca dei coefficienti $b_{m,\mu}$	44
(posizioni per gli integrali di sovrapposizione)	47
* Osservazioni	48
• Esempi di calcoli espliciti	49
• Energia e massa efficace	53
(forma di banda vicino ai punti critici)	54
(forma di banda vicino ai punti critici (forma normale))	54
• Densità degli stati elettronici	55

* modello dell'elettrone quasi libero	55
(densità di stati per modello a particelle libere)	57
* modello "tight binding"	57
* densità degli stati negli intorni dei punti critici	59