

# Appunti di fisica dello stato solido

Lorenzo Monacelli

27 agosto 2017

# Indice

<b>1</b>	<b>Introduzione</b>	<b>4</b>
1.1	Quantificare l'interazione elettrone-elettrone . . . . .	5
1.2	Esperimenti di fotoemissione (ARPES) . . . . .	5
1.3	Struttura a bande del grafene . . . . .	8
1.4	Impatto dell'interazione Elettrone-Fonone . . . . .	10
1.5	Interazione elettrone-elettrone . . . . .	11
1.6	Unità di misura . . . . .	13
<b>2</b>	<b>Hamiltoniana elettronica</b>	<b>14</b>
2.1	Notazione . . . . .	15
2.2	Caso spin orbita nullo . . . . .	16
2.2.1	Doppietti di Kramer . . . . .	16
2.3	Sistema a $N$ elettroni non interagenti . . . . .	18
2.4	Principio variazionale per risolvere il problema interagente . . . . .	20
<b>3</b>	<b>Teoria Hartree-Fock</b>	<b>22</b>
3.1	Approssimazione HF . . . . .	22
3.2	Matrice densità ad un corpo . . . . .	24
3.3	Hartree-Fock nel caso collineare . . . . .	26
3.3.1	Caso non magnetico . . . . .	27
3.4	Minimizzazione di Hartree-Fock . . . . .	28
3.5	Hamiltoniana Hartree-Fock . . . . .	31
3.6	Modello di Jellium . . . . .	32
3.6.1	Unità ridotte nel Jellium . . . . .	36
3.6.2	Hartree-Fock in unità ridotte . . . . .	37
3.6.3	Magnetismo nel Jellium . . . . .	38
3.7	Funzione di correlazione di coppie $g$ . . . . .	39
3.7.1	Teorema di Hellman-Feynman . . . . .	41
3.7.2	Energia cinetica interagente . . . . .	41
3.7.3	Legge di scala per la $g(r)$ . . . . .	42
3.8	Struttura a bande in Hartree-Fock (Jellium) . . . . .	43
<b>4</b>	<b>Density Functional Theory</b>	<b>45</b>
4.1	Teorema di Hohenberg e Köhn . . . . .	45
4.2	Funzionale energia . . . . .	47
4.3	Approssimazione Thomas-Fermi . . . . .	48
4.4	Funzionale di Khon-Sham . . . . .	49
4.4.1	Relazione tra potenziale e funzionale di Kohn-Sham . . . . .	51

4.5	Approssimazione di densità locale . . . . .	53
4.6	Generalized Gradient Approximation . . . . .	53
<b>5</b>	<b>Teoria della risposta lineare</b>	<b>55</b>
5.1	Calcolo della perturbazione delle funzioni d'onda . . . . .	58
5.2	Perturbazioni su Osservabili . . . . .	59
5.3	Equazione autoc coerente della risposta lineare . . . . .	61
5.4	Risposta densità-densità . . . . .	61
5.4.1	Calcolo esplicito della $\chi$ . . . . .	62
5.4.2	Risposta densità-densità in spazio reciproco . . . . .	64
5.4.3	Risposta nel Jellium . . . . .	64
5.5	Funzione di Lindard . . . . .	65
5.6	Calcolo della costante dielettrica macroscopica negli isolanti . . . . .	68
5.6.1	Perturbazione del campo elettrico lungo $\alpha$ . . . . .	69
5.7	Altre derivate della polarizzazione . . . . .	72
<b>6</b>	<b>Fase di berry</b>	<b>74</b>
6.1	Problema dei ferroelettrici . . . . .	74
6.2	Soluzione del problema della polarizzazione . . . . .	75
6.3	Fase di Berry . . . . .	76
6.3.1	Funzioni di Wannier di un solido periodico . . . . .	79
6.3.2	Valore atteso di $\vec{r}$ Wannier . . . . .	81
6.4	Polarizzazione come fase di Berry . . . . .	83
<b>7</b>	<b>Fononi</b>	<b>86</b>
7.1	Fononi in DFT . . . . .	87
7.2	Anomalie di Kohn e calcolo della matrice dinamica . . . . .	90

Questi appunti sono redatti durante il corso di Fisica dello stato solido, sulla base delle lezioni tenute dal professor Francesco Mauri nel corso di Solid State Physics, primo anno magistrale, Fisica, “La sapienza”.

I contenuti non sono ancora stati revisionati, pertanto contengono sviste ed errori, sia di grammatica che di concetto. Al fine di migliorare il contenuto, qualunque segnalazioni di queste sviste è gradita all’indirizzo e-mail sottoscritto. Buona lettura,

Lorenzo Monacelli  
*lorenzo92monacelli@gmail.com*

Web: <http://server2.phys.uniroma1.it/gr/clc/FMauri/ssp/>

# Capitolo 1

## Introduzione

In tutti i corsi di materia condensata si considerano gli elettroni come particelle non interagenti tra loro. Tutta la fisica delle strutture a bande si ricava sotto questa ipotesi. In realtà l'interazione tra gli elettroni all'interno di un sistema solido è tutt'altro che trascurabile.

Tuttavia gli esperimenti sembrano confermare, in prima istanza, i risultati che si ottengono considerando gli elettroni come effettivamente non interagenti.

Lo scopo del corso è mostrare come trattare l'interazione degli elettroni nei solidi.

Nella prima parte del corso saranno introdotti gli approcci di campo medio. Questo può essere fatto attraverso Hartree-Fock o Density Functional Theory (DFT).

La naturale evoluzione di queste teorie è la risposta lineare. Questa altro non è che la teoria delle perturbazioni applicata a  $N$  particelle non distinguibili e considerando l'interazione elettrone-elettrone all'interno di una teoria di campo medio. Molte osservabili fisiche si possono esprimere come derivate delle energie statiche. Le risposte che vedremo sono rispetto ad un campo elettrico (infatti i probe dei solidi spesso sono laser, campi elettrici) sia statico che dinamico. L'altro osservabile interessante è dato dalle posizioni degli atomi (i fononi).

Infine vedremo alcuni degli argomenti più contemporanei dei solidi: le proprietà topologiche legati agli elettroni. Dei materiali peculiari che sfruttano queste proprietà sono i *topological insulator*. Porremo le basi della teoria degli isolanti topologici definendo la fase di Berry. Questi sono osservabili che non possono essere espressi come valori attesi di osservabili quantistici. Un esempio di queste fasi è la polarizzazione spontanea in assenza di campo elettrico esterno. Se applichiamo un campo elettrico il tensore che lega la risposta elettrica è la suscettività, tuttavia esistono alcuni solidi, i ferro-elettrici, che hanno polarizzazione spontanea. Questo non può essere espresso come valore atteso di un osservabile, ma l'integrale di una fase della funzione d'onda di tutto lo spazio reciproco. Questi materiali hanno interessanti applicazioni nel campo tecnologico.

## 1.1 Quantificare l'interazione elettrone-elettrone

Discutiamo dell'importanza dell'interazione elettrone-elettrone. Un esempio semplice per provare a quantificarla è il potenziale di ionizzazione di un atomo. Questa è l'energia più bassa richiesta per strappare un elettrone dall'atomo. Consideriamo il caso dei gas nobili. In Tabella 1.1 sono riportati i risultati di un conto di energia di ionizzazione trascurando le interazioni elettrone-elettrone, e il loro confronto con i valori ottenuti sperimentalmente.

Atomo	$Z$	Shell piene	Energia di ionizzazione	Valori sperimentali
He	2	$n = 1$	4 Ry	1.81 Ry
Ne	10	$n = 2$	25 Ry	1.59 Ry
Ar	18	$n = 3$	36 Ry	1.16 Ry
Kr	36	$n = 4$	64 Ry	1.03 Ry
Xe	54	$n = 5$	116 Ry	0.89 Ry

Tabella 1.1: Tabella delle energie di ionizzazione calcolate in ipotesi di elettroni non interagenti confrontate con i valori sperimentali.

L'energia di ionizzazione è non interagente è:

$$E_I = \frac{Z^2}{n^2} \text{Ry}$$

È evidente che il risultato ottenuto è completamente sbagliato. Il valore sperimentale è sempre vicino a 1 Ry, nel caso più estremo abbiamo due ordini di grandezza di errore; inoltre sbagliamo anche il trend, ci aspettiamo di avere un trend ascendente invece è discendente. Questo dimostra che l'interazione elettrone-elettrone è mostosa, non trascurabile.

Come mai nei corsi di materia condensata si ignora questa interazione?

Abbiamo una descrizione della tavola periodica, che si basa sul riempimento delle shell del sistema, e tutto questo si basa su una visione della singola particella, la stessa chimica è governata dalla visione di elettroni indipendenti. Probabilmente esiste una Hamiltoniana di elettroni indipendente che riesce a descrivere molto bene. Queste sono Hamiltoniane in cui l'interazione elettrone-elettrone è trattata in campo medio in modo approssimato.

La struttura a bande dei solidi è misurabile sperimentalmente, la tecnica principale usata per studiare la struttura a bande dei solidi è la fotoemissione.

## 1.2 Esperimenti di fotoemissione (ARPES)

La fotoemissione è una tecnica sperimentale per misurare la struttura a bande. È un esperimento di scattering tra fotone e elettrone nel solido. Il fotone in ingresso è caratterizzato da un'energia  $E_i$  e momento  $\vec{q}_i$  e questi fotoni fanno uscire dal solido degli elettroni con energia  $E_e$  e momento  $\vec{q}_e$ .

Lo schema del setup sperimentale è mostrato in Figura 1.1.

Dobbiamo fare la fotoemissione risolta in angolo, perché vogliamo misurare la direzione di  $\vec{q}_e$ . L'esperimento è chiamato APRES (Angle Resolved Photoemission Spectroscopy).

Ci sono alcuni dettagli a cui bisogna fare attenzione: Se facciamo uscire elettroni il solido si carica, e quindi l'energia di uscita dipende da quanta luce si

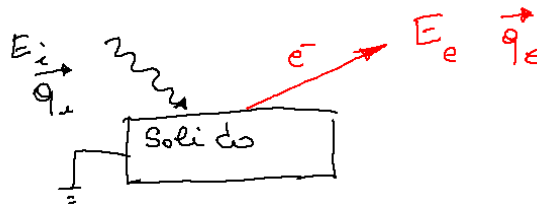


Figura 1.1: Schema sperimentale della spettroscopia a fotoemissione (ARPES).

è mandata sopra. Questo comporta che eventi successivi hanno diversa carica. Normalmente si usano materiali poco conduttivi e si mettono a terra. Se si fa con materiali come il quarzo bisogna dopare il solido in modo da dare una leggerissima conducibilità. In sistemi a grande *gap* è molto problematico fare questo tipo di misura. ARPES si può fare con diversi fasci di luce. L'energia del fotone incidente può essere molto varia, in genere si utilizzano principalmente le seguenti sonde:

1. Lampade di scarica a gas,  $E_i \sim 20 - 50$  keV.
2. Luce di sincrotrone,  $E_i \sim 10 - 100$  keV.
3. Luce laser,  $E_i \sim 6 - 7$  eV.

Il fotone in ingresso nel solido fa saltare via un elettrone. Con la luce di sincrotrone si possono vedere anche le bande più profonde del materiale.

La luce penetra arbitrariamente in profondità nel solido, il problema è che gli elettroni devono uscire. Quindi l'energia di estrazione varia a seconda dell'energia dell'elettrone che è a sua volta legata all'energia stessa dell'elettrone.

Gli elettroni che vediamo sono vicini alla superficie. Riusciamo a vedere qualche decina di layer atomici. Quindi gli esperimenti sono sensibili solo alle caratteristiche di superficie, che usualmente è la parte sporca del campione, ricca di impurezze. Quindi, per fare un buon esperimento ARPES di materiali di *bulk*, occorre una preparazione molto pulita del campione.

Con la luce di sincrotrone si riesce a fare misure con spaziali fino a 50 di nanometri. Possiamo focalizzarlo su una struttura a bande locali. A questa c'è un limite fondamentale dato dal principio di indeterminazione, infatti l'incertezza sulla posizione e sul quasi-momento dell'elettrone uscente sono legate dalla relazione:

$$\Delta x \Delta q \leq \frac{1}{2}$$

Questa risoluzione è legata alla cella elementare, Per risolvere bene le bande dobbiamo avere una dimensione laterale che comprende molte celle elementari.

In seguito al processo di estrazione nel materiale abbiamo depositato un'energia pari a:

$$E = E_i - E_e$$

Anche il momento è stato depositato sul materiale, tuttavia non è un buon numero quantico; bisogna descrivere il sistema in termini di quasi-momento<sup>1</sup>. Siccome abbiamo una superficie, la simmetria traslazionale discreta è rotta in una direzione: l'unico buon numero quantico è il quasi-momento parallelo alla superficie. Infatti la superficie ha una periodicità bidimensionale, quindi il teorema di Bloch si applica solo sulla superficie in due dimensioni.

$$\vec{q}_{\parallel} = \vec{q}_{i\parallel} - \vec{q}_{e\parallel} + \vec{G}_{\parallel}$$

Dove  $\vec{G}$  è un vettore del reticolo reciproco della superficie, e con il pedice  $\parallel$  si intende la proiezione del vettore lungo la superficie del solido in esame.

Abbiamo depositato questa energia e questo quasi-momento parallelo, e in più abbiamo rimosso un elettrone dal solido. In Figura 1.2 è riportato un esempio di bande di un sistema cristallino.

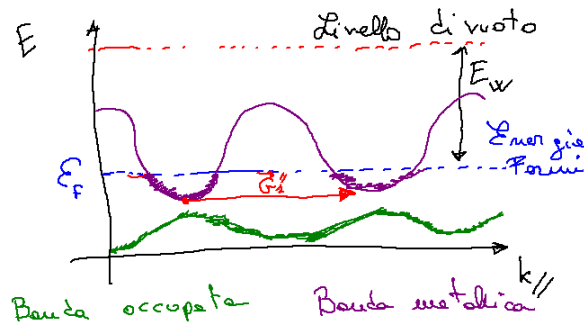


Figura 1.2: Schema a bande in un solido. Il nostro esperimento crea un buco nella struttura a bande, questo è una buca  $h$  nella struttura. Conosciamo l'energia di questa buca  $\varepsilon_{\vec{q}_{\parallel}}^l$ , con  $l$  indice di banda.

Il termine  $E_w$  è detta funzione lavoro. Questa non dipende da come fatto il centro del solido, ma dipende soprattutto dall'interfaccia. Immaginiamo di mettere un solido sopra un piano che genera un momento dipolare, questo altera la Work Function (ad esempio coprendo il cristallo con un piano di ioni  $\text{Na}^+$ ). Questa è una proprietà di superficie, può cambiare da punti diversi del solido, a seconda, ad esempio, di come tagliamo le facce di un cristallo.

Irradiando il solido abbiamo creato una buca di energia pari a

$$\varepsilon_{\vec{q}_{\parallel}}^l = E_e - E_i - E_w$$

La buca può trovarsi solo in una banda del solido. Dalla misura della sua dispersione possiamo quindi capire la struttura a bande del solido.

La sottrazione per  $E_w$  è dovuta al fatto che siamo interessati ad avere la dispersione delle bande rispetto all'energia di Fermi, non allo stato di vuoto, che, come spiegato, dipende dalle proprietà di superficie del materiale. La Work Function  $E_w$  si misura attraverso l'energia più piccola a cui gli elettroni sono emessi.

<sup>1</sup>Il momento è un buon numero quantico solo se il sistema in esame ha simmetria traslazionale continua. Nel caso del solido la simmetria traslazionale è discreta, pertanto la quantità conservata è il quasi-momento, definito a meno di un vettore del reticolo reciproco.



Allo stesso modo il quasi momento  $\vec{q}_{\parallel}$  sarà dato da:

$$\vec{q}_{\parallel} = \vec{q}_i - \vec{q}_e + \vec{G}_{\parallel}$$

E quindi in questo modo si riesce a misurare la struttura a bande.

### 1.3 Struttura a bande del grafene

Il grafene è un sistema di monolayer di atomi di carbonio, disposti ad una struttura a celle esagonali (honeycomb).

La struttura a bande del grafene si divide in due stati, le bande  $\sigma$ , che hanno una simmetria pari rispetto al piano in cui giacciono gli atomi di carbonio e sono a più bassa energia, e le bande  $\pi$ , dispari rispetto al piano del grafene, e sono al livello di fermi. Le bande  $\pi$  formano un incrocio nel punto  $K$  della zona di Brilluine. Queste bande hanno la forma a cono. Questa dispersione rappresenta un sistema a massa zero.

Cosa c'è di sorprendente in questo esperimento? Questa forma delle bande può essere descritta quasi del tutto anche in una pittura di particelle non interagenti. Dove entrano in gioco le interazioni?

Possiamo spostare il centro del cono di Dirac drogando opportunamente il grafene. Un drogaggio possibile, simile a quello utilizzato anche nei sistemi bulk di grafite per fare le batterie, è il Litio.

Questo elemento in media dona un elettrone per atomo. La stechiometria fondamentale del sistema è  $\text{LiC}_6$ .

Siccome nel sistema abbiamo due piani di grafene e in mezzo il Litio abbiamo  $\text{LiC}_{12}$ .

Ogni 12 atomi di carbonio c'è un elettrone del litio. La cella unitaria contiene 2 atomi di Carbonio a cui il Litio ha donato in tutto  $1/6$  di elettrone. Nella cella unitaria ci sono 2 coni di Dirac, quindi su ciascun cono di Dirac abbiamo  $1/12$  degli elettroni donati dal Litio.

Qui si è aperte anche una *gap* nel cono di Dirac, perché abbiamo rotto la periodicità aggiungendo il Litio. Possiamo anche fissare l'energia e fare un plot della curva che otteniamo a  $k_x$  e  $k_y$  fissiamo un energia e facciamo una rappresentazione rispetto a  $k_x$  e  $k_y$ . Questa è la superficie di fermi. Nello spazio reciproco il punto  $K$  viene riportato nell'origine a  $\Gamma$ , quindi con il Litio il cono di Dirac è centrato a  $\Gamma$ , infatti il punto  $K$  cambiando cella di Brilluine finisce al centro della zona nuova di Brilluine.

Nell'ARPES il momento è quello dell'elettrone e del fotone uscente non sono quasi-momenti, quindi si può distinguere fra varie zone di Brilluine.

La misura ARPES può essere plottata in funzione del momento reale. La cosa interessante è che gli elementi di matrice dell'ARPES dipendono dalla zona di Brilluine scelta. Può essere conveniente fare misure in seconda zona rispetto alla prima zona. Non solo ma posso sfruttare anche le simmetrie di rotazione, per ricoprire tutta la zona di Brilluine misurandone anche solo una piccola porzione.

Nella misura ARPES c'è anche una firma dell'interazione, in questo caso non è l'interazione tra elettroni ma è l'interazione elettrone-fononi, questo crea una piccola discontinuità, perché gli elettroni, in reggimi di  $k$  piccolo, possono interagire con gli elettroni.

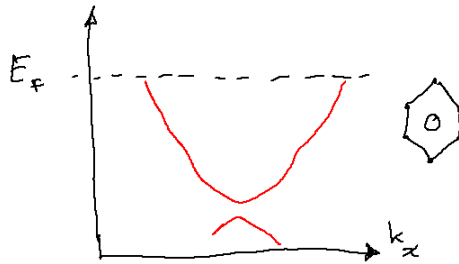


Figura 1.3: Banda del grafene drogato con il Litio.

Questo si riconosce dal fatto che il picco ARPES passa da essere stretto (vita media lunga, la buca non interagisce e rimane in vita con tanto tempo) ad essere largo (la buca emette fononi e vive di meno).

La larghezza del picco è collegata alla vita media della buca nel solido per via del principio di indeterminazione:

$$\Delta E \tau \geq \hbar$$

La larghezza non è dovuta solamente ai fononi, ma anche all'interazione elettrone-buca. Più ci allontaniamo dall'energia di fermi più gli elettroni interagiscono tra di loro e la buca collide con altri elettroni grazie ad interazione Coulombiano, quindi la larghezza di picco aumenta più andiamo in profondità.

Nell'interazione dei fononi cambia anche la pendenza delle bande, quindi l'interazione cambia anche l'energia delle bande e della velocità di fermi, a cui sono collegati osservabili fisici importanti, come la conducibilità elettrica e il calore specifico.

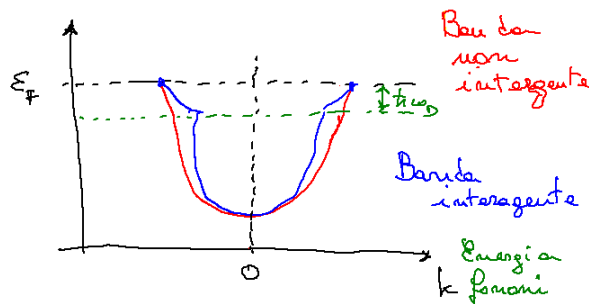


Figura 1.4: Schema della modifica della banda di grafene a causa dell'interazione fonone-buca. Le due bande partono all'energia di fermi dallo stesso punto perché l'integrale della sfera di fermi deve essere uguale in tutte le pitture (perché è pari al numero di elettroni nel solido che è una quantità conservata).

## 1.4 Impatto dell'interazione Elettrone-Fonone

Discutiamo nel dettaglio come avviene la modifica della banda a causa dell'interazione elettrone-phonone. Il primo effetto studiabile è la vita media. Possiamo considerare il decadimento di una buca in un fonone ottico non dispersivo.

Supponiamo di avere un fonone ottico, con energia

$$E_p = \hbar\omega(\vec{q}) \approx \hbar\omega = \text{cost}$$

Questo è il modo di Einstein. Parliamo di buche perché l'ARPES misura le buche. Prendiamo un sistema in cui abbiamo una banda e una energia di fermi, consideriamo quello che sonda l'ARPES. Vogliamo vedere un solido in cui la banda è completamente occupata, e ci mettiamo un buco, nella posizione 1. Supponiamo che la temperatura sia piccola rispetto alla temperatura.

$$\hbar\omega \gg k_b T$$

Questo è vero in molti sistemi, ad esempio nel grafene drogato a Litio la "temperatura" di eccitazione è superiore ai 2000 K, quindi non ci sono fononi liberi (ottici) nel solido. Abbiamo un sistema elettronico che si trova in uno stato eccitato (la buca è in mezzo alla banda, quindi un elettrone di più alta energia può decadere sulla buca). Il sistema elettronico può dare energia ai fononi. Lo schema dell'interazione in cui la buca sale di posizione emettendo un fonone è descritto in Figura 1.5.

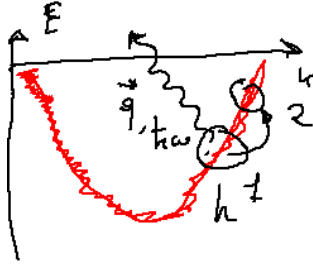


Figura 1.5: Schema dell'interazione fonone-buca.

La buca salta dallo stato 1 a 2 emettendo un fonone. Quindi capiamo subito perché questo può avvenire solo sotto un certo valore  $\hbar\omega$ : la buca non può salire sopra l'energia di Fermi.

Per calcolare la vita media usiamo la regola d'oro di Fermi. Lo stato iniziale è una buca nella posizione 1, lo stato finale è una buca nella posizione 2 e un fonone di energia  $\hbar\omega$  e momento  $\vec{q}$ .

La larghezza di riga si calcola con:

$$\frac{1}{\tau_{\vec{k}_1}} = \frac{\Gamma_{\vec{k}_1}}{\hbar} = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_f |\langle f | H_f | i \rangle|^2 \delta(\varepsilon_e - \varepsilon_f)$$

$$\frac{\Gamma_{\vec{k}_1}}{\hbar} = \frac{2\pi}{\hbar} \int_{\varepsilon_{k_2} < \varepsilon_F} \frac{d^3 k_2}{(2\pi)^3} M_{\vec{k}_1, \vec{k}_2}^2 \delta \left[ -\varepsilon_{\vec{k}_1} - (-\varepsilon_{\vec{k}_2} + \hbar\omega) \right]$$

L'elemento di matrice è  $M_{\vec{k}_1, \vec{k}_2}^-$  è l'accoppiamento elettrone-fonone (che media tantissimi meccanismi, tra cui la superconduttività BCS).

Questo termine possiamo approssimarlo come una costante, infatti la superficie di Fermi su cui stiamo integrando in  $\vec{k}$  è una piccolissima porzione per questo sistema della zona di Brillouine, in cui  $M_{\vec{k}_1, \vec{k}_2}^-$  è in ottima approssimazione costante.

$$\frac{1}{\tau_{\vec{k}_1}^-} = \frac{2\pi}{\hbar} M^2 \int_{\varepsilon_k < \varepsilon_F} \frac{d^3 k_2}{(2\pi)^3} \delta(\varepsilon_{\vec{k}_2} - \varepsilon_{\vec{k}_1} - \hbar\omega)$$

Trasformando l'integrale in energia otteniamo la densità degli stati (diviso un fattore 2 di spin, questo perché lo stato finale deve avere lo stesso spin dello stato iniziale, mentre la densità degli stati mi conta entrambi gli spin).

$$\frac{1}{\tau_{\vec{k}_1}^-} = \frac{\pi}{\hbar} M^2 \begin{cases} D(\varepsilon_{\vec{k}_1} + \hbar\omega) & \varepsilon_{\vec{k}_1} + \hbar\omega < \varepsilon_f \\ 0 & \varepsilon_{\vec{k}_1} + \hbar\omega > \varepsilon_F \end{cases}$$

Questo è interessante che la densità degli stati non è quella a  $\vec{k}_1$ , ma è quella spostata a 1. Questo effetto è interessante, perché, ad esempio, l'interazione è sempre nulla in un punto che, rispetto alla zona di Dirac, è spostata verso il basso di  $\hbar\omega$ .

## 1.5 Interazione elettrone-elettrone

Abbiamo visto l'impatto dei fononi ottici, adesso rivediamo lo stesso problema dal punto di vista delle collisioni tra gli elettroni, e come questi modificano le bande. Consideriamo un metallo.

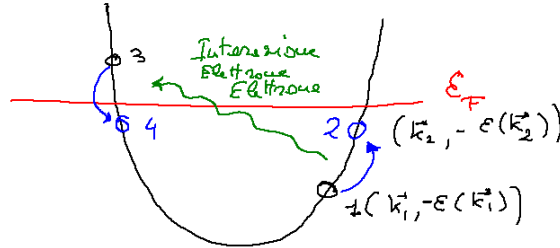


Figura 1.6: Abbiamo una buca in 1, il sistema può decadere per interazione elettrone-elettrone. Può scambiare momento e energia a tutti gli altri elettroni. Tutti gli altri elettroni sono nello stato fondamentale, la buca deve perdere energia, e spostarsi verso l'energia di Fermi.

Questo processo può avvenire perché le buche e gli elettroni non sono autostati dell'hamiltoniana totale. In corrispondenza della transizione devo conservare energia e impulso, da qualche altra parte deve esserci un'altra buca. Bisogna avere un altro processo che dall'alto va verso il basso. Le altre buche stanno sopra l'energia di Fermi.

Andiamo a fare lo schema di questo processo. Nello stato iniziale abbiamo una buca nella posizione 1. Nello stato finale abbiamo due buche, nelle posizioni

2 e 4, e un elettrone nella posizione 3. Indichiamo le buche con  $h$  (Hole in inglese) e  $e$  gli elettroni.

Abbiamo prodotto una coppia elettrone buca in più. Come nel caso dell'interazione fonone dobbiamo assicurarci che energia e quasi-momento siano conservate nel processo. La conservazione dell'energia:

$$E_0 = -\varepsilon(\vec{k}_1) \quad E_1 = -\varepsilon(\vec{k}_2) - \varepsilon(\vec{k}_4) + \varepsilon(\vec{k}_3)$$

La conservazione del quasimomento è

$$-\vec{k}_1 = -\vec{k}_2 - \vec{k}_4 + \vec{k}_3 + \vec{G}$$

Bisogna mettere il  $\vec{G}$  perché il quasimomento è definito a meno del vettore del reticolo reciproco. Dobbiamo considerare a questo punto la regola d'oro di fermi, consideriamo l'allargamento dello stato buca al punto  $\vec{k}_1$

$$\frac{\Gamma(\vec{k}_1)}{\hbar} = \frac{1}{\tau_1} = \frac{2\pi}{\hbar} \Omega^3 \int \frac{d^3k_2 d^3k_3 d^3k_4}{(2\pi)^3 (2\pi)^3 (2\pi)^3} |M_{ee}|^2 \delta(\varepsilon_{\vec{k}_1} - \varepsilon_{\vec{k}_2} - \varepsilon_{\vec{k}_4} + \varepsilon_{\vec{k}_3}) \delta^3(\vec{k}_1 - \vec{k}_2 - \vec{k}_4 + \vec{k}_3 + \vec{G})$$

Dove  $\Omega$  è il volume della cella elementare diretta.  $M_{ee}$  dipende da tutti i momenti in gioco. Possiamo mettere  $\vec{G}$  a zero con l'accortezza di prendere tutti i momenti nella stessa zona di Brillouine. Dobbiamo mettere i constraint di integrazione, e questi tengono in conto la loro energia:

$$\varepsilon_{\vec{k}_2} < \varepsilon_f \quad \varepsilon_{\vec{k}_3} > \varepsilon_f \quad \varepsilon_{\vec{k}_4} < \varepsilon_f$$

Possiamo supporre che  $M$  non dipenda dagli indici. Nel caso dell'elettrone phonon era un'ottima approssimazione, in questo caso la cosa è più critica, Questa  $M$  è una trasformata di Fourier dell'interazione Coulombiana che diverge per  $k = 0$ . Per fortuna ci salva che siamo in un metallo, quindi la vera interazione è schermata dalla costante dielettrica data dalla risposta degli elettroni. C'è un effetto di schermo che elimina questa divergenza. Questo elemento di matrice è lo scudo di Thomas-Fermi in un metallo, Questo fa sì che non è così brutta come approssimazione, questo è un oggetto che si può calcolare in modo esatto (o talvolta numerico).

Possiamo portare fuori  $M$  dall'integrale. Possiamo fare il conto per bande parabolico. Il risultato di questo conto è, per  $M$  costante e suppongo di allontanarmi poco dalla superficie di fermi.

$$|\varepsilon_f - \varepsilon_{k_1}| \ll \Delta E$$

Dove  $\Delta E$  è l'ampiezza della banda.

$$\Gamma_{\vec{k}_1} \propto \begin{cases} (\varepsilon_f - \varepsilon_{\vec{k}_1})^2 & 3D \\ (\varepsilon_f - \varepsilon_{\vec{k}_1})^2 \ln\left(\frac{\Delta E}{\varepsilon_f - \varepsilon_{\vec{k}_1}}\right) & 2D \end{cases}$$

Naturalmente, come nel caso dell'elettrone fonone, possiamo ottenere un cambiamento della pendenza delle bande con le relazioni di Kramers-Kronig. Tuttavia non essendo discontinua l'impatto sulle bande non è così facilmente visibile. Nelle misure ARPES si vedeva che più ci allontaniamo dall'energia di fermi meno le bande sono definite, perché l'allargamento sarà così grande che le bande non esistono più.

In un isolante le cose sono diverse. In un isolante, la buca non può più essere distrutta. Devo poter mettere la buca sufficientemente in basso tale da poter far saltare un elettrone nella banda libera per poter distruggere la buca iniziale e conservare l'energia. Quindi in un isolante, le bande sono più definite in un esperimento ARPES.

L'allargamento ARPES darebbe la possibilità di ottenere tutta la forma dell'accoppiamento fonone elettrone. Questa proprietà è importantissima, poiché permette di spiegare la conduzione, la resistività, la capacità termica, e anche la superconduttività.

## 1.6 Unità di misura

Le unità critiche sono le unità di Gauss,

$$[Q] = \text{Coulomb}$$

La forza di Coulomb e il potenziale elettrostatico di una carica puntiforme si scrivono in questo modo.

$$F = \frac{q_1 q_2}{r^2} \quad V = \frac{q}{r}$$

Spesso si usano le unità atomiche.

$$m_e = 1 \quad \hbar = 1 \quad e = 1 \quad \alpha = \frac{e^2}{\hbar c} \approx \frac{1}{137}$$

Da cui abbiamo  $c$  che è pari a

$$c \approx 137$$

L'energia si misura in Hartree in unità atomiche

$$[E] = \text{Hartree} = 2 \text{ Ry} = 2 \times (13.605 \text{ eV})$$

Le lunghezze nelle unità atomiche si misura con il raggio di bhor:

$$a_{bo} = 0.529177 \text{ \AA}$$

Il vantaggio delle unità atomiche tutto è più o meno nell'ordine dell'unità.

## Capitolo 2

# Hamiltoniana elettronica

Il corso di fisica dello stato solido è il corso dell'interazione tra elettroni. In questo capitolo introduciamo la Hamiltoniana di un sistema di  $N$  elettroni interagenti, e vedremo in breve alcune proprietà di questo sistema.

In questo corso facciamo sempre riferimento all'approssimazione di Born-Oppenheimer, in cui il reticolo ionico è considerato come un sistema classico, le cui variabili sono parametri dell'equazione di Schroedinger elettronica.

La Hamiltoniana elettronica totale è composta dalla somma delle Hamiltoniane a un corpo e a due corpi.

$$H = \sum_{i=1}^N H_i^{(1e)} + \sum_{\substack{i=1 \\ j=1 \\ i \neq j}}^N H_{ij}^{(2e)}$$

Il termine ad un corpo è l'energia cinetica, accoppiamento spin-orbita e dal potenziale Coulombiano del reticolo ionico.

$$H_{ij}^{(1e)} = \frac{1}{2m} p_i^2 + V(\vec{r}_i) + \frac{1}{4} \frac{1}{(m_e c)^2} \vec{\nabla}_{\vec{r}_i} V(\vec{r}_i) \times \vec{P}_i \cdot \vec{S}_i$$

Il potenziale  $V(\vec{r})$  è dato dall'interazione con i nuclei.

$$V(\vec{r}) = - \sum_{i=1}^{N_{nuclei}} \frac{Z_i e^2}{|\vec{r} - \vec{R}_i|}$$

Dove  $Z_i$  è la carica del nucleo, e  $\vec{R}_i$  la posizione.

L'ultimo pezzo del termine ad un corpo è l'interazione spin-orbita tra elettrone e nuclei.  $S_i$  è il momento angolare sull'asse  $i$ -esimo.

$$S_z |\uparrow\rangle = \frac{\hbar}{2} |\uparrow\rangle$$

Il termine di spin-orbita può essere enorme se  $Z_i$  è molto grande. Questo termine è molto importante, il premio nobel della fisica del 2016 è stato dato sulle fasi topologiche dei materiali, che sono generate dal termine di spin orbita. Il termine spin-orbita accoppia impulso e spin, e non ci permette di avere lo spin dell'elettrone come autostato del sistema. Classicamente possiamo visualizzarlo

come il fatto che l'elettrone, nel suo sistema di riferimento, vede un campo magnetico apparente dovuto alle trasformazioni di Lorentz.

Il termine a due corpi invece è il seguente:

$$H_{ij}^{(2e)} = \frac{1}{2} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \frac{1}{4} \frac{1}{(m_e c)^2} \frac{\vec{r}_i - \vec{r}_j}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \times \vec{p}_i \cdot \vec{S}_i$$

Anche qui il secondo termine è collegato allo spin orbita. Siccome questo termine è molto piccolo spesso viene trascurato.

In presenza di spin orbita le cose si complicano perché lo spin non è più un buon numero quantico, e non esiste più un'alternativa come nella fisica atomica ( $J_{tot}$ ) perché nei solidi è rotta la simmetria rotazionale.

Se lo spin è un buon numero quantico abbiamo tanti elettroni con spin  $\uparrow$  quanti  $\downarrow$ , e quindi, nel conteggiarli, bisogna tenere conto di un fattore 2 (come per il grafene nello scorso capitolo).

## 2.1 Notazione

Useremo in avanti la notazione di Dirac. Useremo una barra sopra al vettore per indicare se il vettore appartiene alle coordinate spaziali per le coordinate di spin:

$$\overline{|a\rangle} = \text{Coordinate spaziali} \otimes \text{Spin } \frac{1}{2}$$

Indichiamo con

$$\overline{|\vec{r}, s\rangle} = |\vec{r}\rangle \otimes |s\rangle$$

L'autostato normalizzato dell'operatore posizione  $\vec{r}$  e l'operatore spin  $S_z$ , con autovalori  $\vec{r}$  e  $s_z$ .

$$\begin{aligned} \vec{r} \in \mathbb{R}^3 \quad s_z \in \{\uparrow, \downarrow\} \\ \vec{r} |\vec{r}\rangle &= \vec{r} |\vec{r}\rangle \\ S_z |s\rangle &= s_z |s\rangle \end{aligned}$$

Se è esplicitato lo spin tra gli autovalori del vettore possiamo omettere la barra sopra il vettore, tanto non crea ambiguità.

Andiamo in rappresentazione di Schrödinger. Una funzione d'onda specifica è un campo:

$$\psi(\vec{r}, s_z) \doteq \langle \vec{r}, s_z | \overline{a} \rangle = \psi_{s_z}(\vec{r})$$

Questa funzione d'onda viene rappresentata da uno spinore a due componenti. Lo stato quantistico è specificato in modo totale se specifichiamo la  $\psi_{\uparrow}(\vec{r})$  e  $\psi_{\downarrow}(\vec{r})$

$$\bar{\psi}(\vec{r}) = \begin{pmatrix} \psi_{\uparrow}(\vec{r}) \\ \psi_{\downarrow}(\vec{r}) \end{pmatrix}$$



## 2.2 Caso spin orbita nullo

Analizziamo ora il caso di spin orbita nullo nell'hamiltoniana. In questo caso è facile verificare che

$$[H, S_z] = 0$$

Questo vuol dire che gli autostati dell'hamiltoniana possono essere autostati di  $S_z$ . Possiamo scegliere gli autostati in modo che

$$H|\overline{a_i}\rangle = \varepsilon_i|\overline{a_i}\rangle \quad |\overline{a_i}\rangle = |a_i\rangle \otimes |s\rangle$$

Quindi lo stato di spin è ben definibile.

Per dire che  $a_i$  è indipendente dalla scelta di  $s_z$  bisogna avere che  $H$  commuti anche con  $S_x$  e  $S_y$ , e quindi rispetto a  $S_+$  e  $S_-$ . In notazione spinoriale gli autostati dell'hamiltoniana avranno una forma del tipo

$$\begin{pmatrix} \psi(\vec{r}) \\ 0 \end{pmatrix} \quad o \quad \begin{pmatrix} 0 \\ \psi(r) \end{pmatrix}$$

Tutto questo è vero solo in assenza di spin-orbita (o con un campo magnetico non diretto lungo l'asse delle zeta).

C'è un terzo caso in cui questo non avviene è con l'interazione elettrone-elettrone. Il sistema spontaneamente rompe la simmetria dell'hamiltoniana. Un esempio lampante è il magnetismo. Il magnetismo rompe la simmetria temporale. Esistono delle eliche magnetiche che possono formarsi, e questo fa sì che la soluzione non sia fattorizzabile rispetto ad alcun asse principale.

### 2.2.1 Doppie di Kramer

Questa è una degenerazione indotta dalla simmetria Time-Reversal. Bisogna notare che questa simmetria non è rotta dai termini di spin orbita.

Definiamo  $T$  l'operatore di inversione temporale che si applica a stati nello spazio di Hilbert spinoriale che abbiamo definito prima.

$T$  agisce sull'operatore  $\vec{r}$  mantenendolo immutato:

$$T^{-1}\vec{r}T = \vec{r}$$

Se andiamo indietro nel tempo, la velocità cambia segno, da cui otteniamo:

$$T^{-1}\vec{P}T = -\vec{P}$$

Cosa fa l'operatore di spin? Anche l'operatore di spin cambia segno, poiché lo spin corrisponde ad un momento angolare, che è legato ad una rotazione: cambiando segno al tempo, cambia il verso di rotazione, e quindi cambia segno il momento angolare:

$$T^{-1}\vec{S}T = -\vec{S}$$

Date queste leggi possiamo verificare come l'hamiltoniana di spin orbita non violi la simmetria Time-Reversal:

$$T^{-1}H_{SO}^{1e}T = H_{SO}^{1e}$$

Quindi nello spazio di Hilbert degli spinori vogliamo vedere come si comporta  $T^2$ . Rovesciando l'asse temporale due volte devo ottenere la stessa funzione d'onda, a meno di un fattore di fase:

$$T^2 = e^{i\varphi} I \quad \varphi \in \mathbb{R}$$

Se vogliamo la rappresentazione di  $T$  che soddisfa tutte queste condizioni simultaneamente otteniamo

$$\begin{aligned} \varphi &= \pi \\ T^2 &= -1 \end{aligned}$$

Una rappresentazione esplicita di  $T$  è

$$T = -i\sigma_y C_c \quad (2.1)$$

Dove  $\sigma_y$  è la matrice di Pauli mentre  $C_c$  è l'operatore che fa il complesso coniugato. Questo è uno dei casi in cui conviene sfruttare la rappresentazione di Schrödinger.

$$T = \begin{pmatrix} 0 & -1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} C_c$$

Se abbiamo uno spinore, l'operatore  $T$  (time-reversal) si applica nel seguente modo:

$$T \begin{pmatrix} \psi_a(\vec{r}) \\ \psi_b(\vec{r}) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -\psi_b^*(\vec{r}) \\ \psi_a^*(\vec{r}) \end{pmatrix}$$

Possiamo mostrare che la simmetria time-reversal si traduce con l'esistenza di un doppietto, detto doppietto di Kramer.

L'hamiltoniana commuta con  $T$ , quindi:

$$HT = TH$$

Supponiamo di aver trovato un autostato del sistema:

$$H\overline{|a\rangle} = \varepsilon_a \overline{|a\rangle} \quad (2.2)$$

Sia  $\overline{|a'\rangle}$  uno stato distinto da  $\overline{|a\rangle}$  definito come:

$$\overline{|a'\rangle} = T\overline{|a\rangle} \quad (2.3)$$

Ora mostriamo che  $\overline{|a'\rangle}$  è anche lui autostato dell'hamiltoniana, con la stessa energia, pertanto forma un doppietto.

$$H\overline{|a'\rangle} = \varepsilon_a \overline{|a'\rangle} \quad (2.4)$$

$$H\overline{|a'\rangle} = HT\overline{|a\rangle} = TH\overline{|a\rangle} = T\varepsilon_a \overline{|a\rangle} = \varepsilon_a \overline{|a'\rangle} \quad (2.5)$$

Quindi abbiamo mostrato che anche  $\overline{|a'\rangle}$  è autostato della Hamiltoniana.

Dobbiamo dimostrare che effettivamente gli stati  $\overline{|a\rangle}$  e  $\overline{|a'\rangle}$  siano distinti, per farlo dimostriamo che il loro prodotto scalare sia nullo:

$$\langle \overline{a} | \overline{a'} \rangle = \langle \overline{a} | T | \overline{a} \rangle$$

Andiamo in notazione spinoriale

$$\overline{|a\rangle} = \begin{pmatrix} \psi_a(\vec{r}) \\ \psi_b(\vec{r}) \end{pmatrix}$$

$$\langle \bar{a} | \bar{a}' \rangle = \int d^3r [-\psi_a^*(\vec{r})\psi_b^*(\vec{r}) + \psi_b^*(\vec{r})\psi_a^*(\vec{r})] = 0$$

I due stati sono distinti, per ciascuno autostato  $\bar{a}$  la coppia

$$\{|\bar{a}\rangle, |T\bar{a}\rangle\} \quad \text{Doppietto degenere}$$

Quindi abbiamo una degenerazione tra spin  $\uparrow$  e  $\downarrow$ . Questo effetto persiste anche in presenza spin-orbita, pur non essendo conservato lo spin singolarmente. Questo vuol dire che l'energia non dipende se lo stato è  $\uparrow$  e  $\downarrow$ , tuttavia gli autostati mescolano in modo non triviale  $\uparrow$  e  $\downarrow$ .

### 2.3 Sistema a $N$ elettroni non interagenti

Adesso iniziamo a trattare il sistema a  $N$  elettroni, senza interazione. Gli autostati in questo sistema sono fattorizzabili. In questo caso la Hamiltoniana è:

$$H = \sum_{i=1}^N H_i^{(1e)}$$

La cosa più conveniente è classificare l'autostato a tanti elettroni con gli autostati di singolo elettrone.

$$H^{(1e)}|\bar{a}\rangle = \varepsilon_a|\bar{a}\rangle$$

$$\left\{|\bar{a}\rangle\right\}_a \quad \text{Base dello spazio di Hilbert a 1 elettrone}$$

Vogliamo risolvere il problema ad  $N$  elettroni. Per farlo dobbiamo definire lo spazio di Hilbert in cui muoversi. Definiamo lo spazio di Hilbert a  $N$  particelle distinguibili. Questo spazio di Hilbert è il prodotto degli spazi di Hilbert:

$$\left\{|\bar{a}_1\rangle_1 \otimes \cdots \otimes |\bar{a}_N\rangle_N\right\}_{a_1, \dots, a_n}$$

Il pedice interno corrisponde allo stato quantistico della particella  $a_i$ , e il secondo è l'etichetta della particella. Questa è una base completa dello spazio a  $N$  particelle distinguibili.

Per ottenere le particelle indistinguibili occorre ridurre lo spazio di Hilbert. Vogliamo una base completa per  $N$  fermioni indistinguibili. Questa base completa è quella ottenuta dai determinanti di Slater.

$$\{|SD(a_1, a_2, \dots, a_N)\rangle\}_{a_1, \dots, a_N}$$

$$|SD(a_1, a_2, \dots, a_N)\rangle = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det \begin{pmatrix} |a_1\rangle_1 & |a_1\rangle_2 & \cdots & |a_1\rangle_N \\ |a_2\rangle_1 & |a_2\rangle_2 & \cdots & |a_2\rangle_N \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ |a_N\rangle_1 & |a_N\rangle_2 & \cdots & |a_N\rangle_N \end{pmatrix}$$

Se mettiamo  $N = 2$  è banale:

$$|SD(a_1, a_2)\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|a_1\rangle_1 |a_2\rangle_2 - |a_2\rangle_1 |a_1\rangle_2)$$

Lo slater determinant rispetta il principio di esclusione di Pauli:

$$|SD(a_1, \dots, a_n)\rangle = 0 \quad a_i = a_j \quad i \neq j$$

Sono stati normalizzati.

Un'altra proprietà interessante dei determinanti di Slater è che sono autistati dell'hamiltoniana a  $N$  corpi non interagente:

$$\left[ \sum_{i=1}^N H_i^{(2e)} \right] |SD(a_1, \dots, a_n)\rangle = E |SD(a_1, \dots, a_n)\rangle$$

Dove

$$E = \sum_{i=1}^N \varepsilon_{a_i}$$

Questo concetto può essere esteso anche ad altri osservabili di singola particella. Supponiamo di avere un osservabile  $A$  che è una somma di operatori di singola particella:

$$A = \sum_{i=1}^N O_i^{(1e)}$$

Il suo valore atteso è semplicemente la somma dei valori attesi sui singoli orbitali ad un corpo.

$$\langle SD(a_1, \dots, a_N) | A | SD(a_1, \dots, a_N) \rangle = \sum_{i=1}^N \langle \bar{a}_i | O_i^{(1e)} | \bar{a}_i \rangle \quad (2.6)$$

Questo avviene perché possiamo sostituire la somma su tutte le particelle nella somma sugli orbitali del determinante di Slater fissando l'osservabile sulla prima particella, e gli unici termini che non si cancellano sono quelli in cui tutti gli altri stati sulle altre particelle sono identici. Questo vincola ad essere uguali gli orbitali sul bra e sul ket.

Il secondo operatore a cui siamo interessati è l'operatore che coinvolge termini a due elettroni:

$$B = \sum_{\substack{i=1 \\ j=1 \\ i \neq j}}^N O_{ij}^{(2e)}$$

Qui il determinante di Slater agisce in modo leggermente più complicato, ma può essere sviluppato con la stessa tecnica:

$$\langle A \rangle = \langle SD(a_1, \dots, a_N) | A | SD(a_1, \dots, a_N) \rangle \quad (2.7)$$

Anche qui possiamo sostituire la somma sulle particelle nella somma sugli orbitali (non possiamo mai avere lo stesso orbitale su due particelle diverse grazie al principio di esclusione di Pauli), fissando le prime due particelle. A questo punto gli unici elementi che sopravvivono nel braket del determinante di Slater sono quelle in cui gli stati a sinistra e a destra sono uguali.

Nel caso di due particelle abbiamo che sopravvivono due termini:

$$\langle A \rangle = \sum_{\substack{i=1 \\ j=1}}^N \left[ {}_1 \langle a_i | {}_2 \langle a_j | {}_1 O_{12}^{(2e)} | a_i \rangle {}_2 | a_j \rangle {}_1 - {}_1 \langle a_i | {}_2 \langle a_j | {}_1 O_{12}^{(2e)} | a_j \rangle {}_2 | a_i \rangle {}_1 \right] \quad (2.8)$$

Il primo termine è detto "diretto", il secondo è il termine di "scambio" (in cui si scambiano gli spazi di Hilbert delle funzioni d'onda).

## 2.4 Principio variazionale per risolvere il problema interagente

In questa sezione introduciamo gli strumenti per la risoluzione del problema completo, considerando le interazioni elettrone-elettrone.

Prendiamo la Hamiltoniana totale

$$H = \sum_{i=1}^n H_i^{(1e)} + \sum_{\substack{i,j=1 \\ i \neq j}}^N H_{ij}^{(2e)} \quad (2.9)$$

Consideriamo lo stato fondamentale  $|GS\rangle$ .

$$H |GS\rangle = E_{GS} |GS\rangle$$

Il principio che useremo per definire la teoria di campo medio è il principio variazionale.

L'energia di stato fondamentale può essere ottenuta come la più bassa energia ottenibile dal valore atteso di un osservabile:

$$E_{GS} = \min_{|A\rangle} \langle A|H|A\rangle \quad \langle A|A\rangle = 1$$

Dove  $|A\rangle$  appartiene allo spazio di Hilbert a  $N$  particelle indistinguibili fermioniche.

Questo principio variazionale è la base della derivazione. Questo valore di aspettazione può essere ottenuto sostituendo dentro  $H$  la sua definizione (2.9). Trascuriamo lo spin orbita:

$$H_i^{(1e)} = \frac{1}{2m} p_i^2 + V(\vec{r}_i) \quad H_{ij}^{(2e)} = \frac{1}{2} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}$$

Sostituiamo il termine ad un elettrone dentro il valore di aspettazione:

$$\langle A| \sum_i H_i^{1e} |A\rangle = \langle A| \overbrace{\sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m}}^T |A\rangle + \int d^3r V(\vec{r}) \rho_{|A\rangle}(\vec{r})$$

Dove il termine di potenziale è l'integrale su tutto lo spazio del potenziale per la densità di probabilità di trovare l'elettrone in quel punto. Questa densità dipende dalla funzione d'onda  $|A\rangle$ .

$$\rho_{|A\rangle}(\vec{r}) = \langle A| \sum_{i=1}^N |\vec{r}\rangle_i \langle \vec{r}|A\rangle = N \langle A|\vec{r}\rangle_1 \langle \vec{r}|A\rangle = N |\langle A|\vec{r}\rangle_1|^2$$

L'ultima uguaglianza dipende dal fatto che la funzione d'onda  $A$  è antisimmetrica per scambio di elettroni. Questa grandezza ha delle proprietà

$$\rho_{|A\rangle}(\vec{r}) \geq 0 \quad \int d^3r \rho_{|A\rangle}(\vec{r}) = N$$

Questa  $\rho(\vec{r})$  è chiamata in letteratura come densità di carica. È un po' inappropriato chiamarla densità di carica, perché è una densità di probabilità. Ci sono

dei casi in cui questa non è esattamente la densità di carica, e questo ha delle conseguenze su alcuni sistemi fisici.

Vediamo il termine di interazione tra due elettroni:

$$\langle A | \sum_{\substack{i,j=1 \\ i \neq j}}^N \frac{1}{2} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} | A \rangle = \frac{1}{2} \int d^3r d^3r' \frac{e^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \rho_{|A\rangle}^{(2)}(\vec{r}, \vec{r}') \quad (2.10)$$

Il secondo oggetto, come prima avevamo una densità di probabilità o di carica, e dipende dalla funzione d'onda.

$$\rho_{|A\rangle}^{(2)}(\vec{r}, \vec{r}') = \text{Densità di probabilità a due corpi}$$

Questa è la probabilità di trovare un elettrone qualsiasi in  $\vec{r}$  e un altro in  $\vec{r}'$

$$\rho_{|A\rangle}^{(2)}(\vec{r}, \vec{r}') = \langle A | \sum_{\substack{i=1 \\ j=1 \\ i \neq j}}^N |\vec{r}\rangle_i |\vec{r}'\rangle_j \langle \vec{r}' | \langle \vec{r} | A \rangle \quad (2.11)$$

Possiamo anche qui sfruttare le permutazioni

$$\rho_{|A\rangle}^{(2)}(\vec{r}, \vec{r}') = N(N-1) \left| \langle A | \vec{r}_1, \vec{r}_2 \rangle \right|^2$$

Anche questa è una densità di probabilità

$$\rho_{|A\rangle}^{(2)}(\vec{r}, \vec{r}') \geq 0 \quad \int d^3r d^3r' \rho(\vec{r}, \vec{r}') = N(N-1)$$

Abbiamo Dimostrato che l'energia dello stato fondamentale si decompone in tre termini. Il primo è l'energia cinetica, il secondo è un integrale su tutto lo spazio della densità di probabilità di un elettrone, e il terzo è la integrale di tutto lo spazio delle coppie di elettroni.

Nella notazione di Schroedinger le distribuzioni di carica possono essere riscritte come:

$$\rho(\vec{r}) = N \int d^3r_2 d^3r_3 \cdots d^3r_N |\Psi(\vec{r}, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \cdots, \vec{r}_N)|^2 \quad (2.12)$$

$$\rho^{(2)}(\vec{r}, \vec{r}') = N(N-1) \int d^3r_3 \cdots d^3r_N \left| \Psi(\vec{r}, \vec{r}', \vec{r}_3, \cdots, \vec{r}_N) \right|^2 \quad (2.13)$$

Da queste formule si sviluppa l'intera teoria del calcolo variazionale nei sistemi interagenti.

## Capitolo 3

# Teoria Hartree-Fock

La teoria Hartree-Fock (HF) è una teoria di campo medio; la prima approssimazione non banale che introduce gli effetti dell'interazione per studiare il sistema interagente. Questa teoria nasce dal bisogno di formalizzare come mai i solidi sono ben descritti da un sistema non interagente (le bande elettroniche sono presenti già in una descrizione a tight banding non interagente). La teoria di campo medio riduce il problema a molti corpi in un problema non interagente, dove l'interazione diventa un "campo medio" efficace che agisce sui singoli elettroni, ed è dipendente dalla soluzione. L'equazioni di campo medio sono quindi equazioni auto-consistenti, in cui l'hamiltoniana non interagente efficace dipende dalla soluzione del problema. Di teorie di campo medio ce ne sono tante. Una teoria di campo medio può essere più o meno adatta a descrivere determinati osservabili. Se vogliamo descrivere un esperimento ARPES occorre una teoria di campo medio che descriva bene la funzione di Green ad un corpo, mentre per studiare i legami chimici occorre riprodurre correttamente l'energia totale.

In questo corso ci occuperemo di studiare l'energia di ground state. Sia la teoria HF che la Density-Functional-Theory (DFT) sono costruite per riprodurre accuratamente l'energia di ground-state. Queste teorie, per fortuna, riproducono bene anche le bande, seppur con dei fattori di conversione rigidi.

Per riprodurre in modo buono le bande esiste un'altra teoria di campo medio detta GW, basata sul ricostruire le funzioni di Green con potenziale coulombiano schermato dalla presenza degli elettroni. Questa teoria descrive bene anche le interazioni con l'ottica, quindi assorbimento ottico (in questo caso va incluso un termine di effetti eccitonici).

Il prezzo da pagare è che l'approssimazione darà un errore più o meno grande in base alla teoria per la quale è stata costruita.

### 3.1 Approssimazione HF

La base dell'approssimazione Hartree-Fock è una restrizione variazionale sullo spazio di Hilbert che determina l'energia di Ground state. Si può restringere la libertà variazionale della funzione d'onda.

In Hartree-Fock si definisce un determinante di Slater ad una paricella.

$$|SD(b_1, b_2, \dots, b_n)\rangle \quad |\bar{b}_i\rangle$$

Lasciamo la libertà di andare a trovare soluzioni spinoriale.  $|\bar{b}_i\rangle$  è uno stato arbitrario ad un solo elettrone. Vogliamo che il determinante di Slater sia normalizzato, una condizione sufficiente affinché questo sia vero è che gli orbitali che lo definiscono siano ortonormali:

$$\langle \bar{b}_i | \bar{b}_j \rangle = \delta_{ij} \quad (3.1)$$

L'energia di stato fondamentale del sistema, nell'approssimazione Hartree-Fock, è definita nella seguente maniera:

$$E_{GS}^{HF} = \min_{\{|\bar{b}_i\rangle\}_{i \in 1, \dots, N}} \langle SD(b_1, \dots, b_N) | H | SD(b_1, \dots, b_N) \rangle$$

Dove  $H$  è la hamiltoniana totale del sistema. Grazie al principio variazionale dell'energia esatta si ha:

$$E_{GS}^{HF} > E_{GS}$$

Stiamo cercando una soluzione della forma che troveremo nel caso in cui le particelle non interagissero, quindi stiamo trovando la migliore soluzione possibile in termini di energia di stato fondamentale tra le soluzioni di sistemi non interagenti.

Separiamo la parte ad una particella e quella a due particelle, definiamo l'energia su una generico set di orbitali  $\{b_i\}$ :

$$\langle SD(b_1, \dots, b_N) | H | SD(b_1, \dots, b_N) \rangle = E_{\{b_i\}}^{HF}$$

Questo termine possiamo scriverlo come la somma dei contributi ad un corpo e a due corpi:

$$E_{b_i}^{HF} = \underbrace{\langle SD | \sum_i H_i^{(1e)} | SD \rangle}_{E_{\{b_i\}}^{HF1e}} + \overbrace{\langle SD | \sum_{\substack{i,j=1 \\ i \neq j}}^N H_{ij}^{(2e)} | SD \rangle}_{E_{\{b_i\}}^{HF2e}}$$

Il termine ad un elettrone può essere calcolato come dimostrato in (2.6):

$$E_{\{b_i\}}^{HF1e} = \sum_{i=1}^N \langle \bar{b}_i | H^{(1e)} | \bar{b}_i \rangle$$

Il termine a due elettroni contiene il fattore di scambio, come ricavato in (2.8):

$$E_{\{b_i\}}^{HF2e} = \int d^3r d^3r' \sum_{s,s'} \frac{1}{2} \frac{e^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \sum_{i,j=1}^N \langle \bar{b}_i | \vec{r}, s \rangle \langle \vec{r}, s | \bar{b}_i \rangle \langle \bar{b}_j | \vec{r}', s' \rangle \langle \vec{r}', s' | \bar{b}_j \rangle + \\ - \langle \bar{b}_i | \vec{r}, s \rangle \langle \vec{r}, s | \bar{b}_j \rangle \langle \bar{b}_j | \vec{r}', s' \rangle \langle \vec{r}', s' | \bar{b}_i \rangle$$

La cosa interessante è che siamo partiti da uno spazio di Hilbert a  $N$  particelle, dove i valori di aspettazioni dipendono solo da spazi di Hilbert ad una sola particella.

Scrivendo i termini in questo modo il termine ad un elettrone è una traccia sui  $b_i$  dell'hamiltoniana. Qui abbiamo invece il primo termine che è il prodotto



tra due tracce, meno il termine di scambio che è dato dal prodotto di due matrici (e poi tracciato). Tutte queste operazioni sono invarianti per rotazioni unitarie. Quindi l'energia di Hartree-Fock è invariante per rotazioni unitarie fra gli stati  $b_i$ .

Gli stati  $b_i$  rappresentano gli stati elettronici occupati, questo vuol dire che l'energia è invariante per rotazioni nello spazio occupato. Questa è detta invarianza di Gauge. Esiste una trasformazione che non cambia gli osservabili fisici.

Questa invarianza di Gauge può essere specificata in termini di equazioni.

$$b'_i \quad \Longrightarrow \quad |\bar{b}'_i\rangle = \sum_{j=1}^N U_{ij} |\bar{b}_j\rangle \quad \sum_k U_{ik}^* U_{kj} = \delta_{ij}$$

La seconda relazione specifica che  $U$  sia una matrice unitaria.

$$E_{\langle \bar{b}'_i |}^{HF} = E_{\langle \bar{b}_i |}^{HF}$$

L'energia Hartree-Fock (ma anche i singoli termini che la compongono) sono invarianti per queste trasformazioni. La cosa brutta è che l'energia Hartree-Fock non ha palese questa invarianza, conviene definire un operatore che sia esplicitamente variante per queste trasformazioni: la matrice densità.

## 3.2 Matrice densità ad un corpo

La matrice densità  $P$  può essere definita dagli orbitali del determinante di Slater:

$$P = \sum_i |\bar{b}_i\rangle \langle \bar{b}_i|$$

$P$  si comporta come un operatore che agisce sullo spazio di Hilbert ad un solo elettrone ed è un proiettore ( $P^2 = P$ ). Un'altra proprietà interessante è:

$$\text{Tr } P = N$$

La traccia della matrice densità conta il numero di elettroni presenti nel sistema.

Abbiamo visto alla fine del capitolo precedente che per definire l'energia in termini variazionali bisogna calcolare la densità di carica ad uno e due corpi. In notazione di Schroedinger queste corrispondono alle equazioni (2.12) e (2.13):

$$\rho_\psi(\vec{r}) = N \sum_{s_1, \dots, s_n} \int |\psi(\vec{r}, s_1, \vec{r}_2, s_2, \dots, \vec{r}_n, s_n)|^2 d^3 r_2 \dots d^3 r_n$$

$$\rho^{(2)}(\vec{r}, \vec{r}') = N(N-1) \sum_{s_1, \dots, s_n} \int \left| \psi(\vec{r}, s_1, \vec{r}', s_2, \vec{r}_3, s_3, \dots) \right|^2 d^3 r_3 \dots d^3 r_n$$

Questo è vero per la più generica funzione d'onda a  $N$  corpi. Possiamo ridefinire il metodo di Hartree-Fock per scrivere questi due oggetti attraverso la matrice densità.

L'idea è quello di calcolarsi la Hamiltoniana esatta ad un corpo sul determinante di Slater, in modo che abbia la stessa energia dell'hamiltoniana integrale. Per far questo cerchiamo di esprimere l'hamiltoniana in termini del proiettore sugli stati ad un corpo (la matrice densità).

La matrice densità è palesemente invariante rispetto a trasformazioni unitarie di Gauge; esplicitando l'energia Hartree-Fock in funzione di questo proiettore  $P$  otteniamo esplicitamente l'invarianza di Gauge della Hamiltoniana:

$$P = \sum_{i=1}^N |\bar{b}_i\rangle \langle \bar{b}_i|$$

Il termine ad un corpo è banale:

$$E_{\{b_i\}}^{HF1e} = \text{Tr} \left[ H^{(1e)} P \right]$$

Dobbiamo definire le proprietà ausiliare della  $P$ . Possiamo riesprimere la density matrix nella rappresentazione di Schrödinger:

$$\langle \vec{r}, s | P | \vec{r}', s' \rangle = \rho(\vec{r}, s, \vec{r}', s')$$

Possiamo definire la densità elettronica a partire da questo oggetto:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_s \rho(\vec{r}, s, \vec{r}, s)$$

Adesso possiamo esprimere l'energia ad due elettroni in termini di questi oggetti. L'energia Hartree-Fock può essere riespressa nella matrice densità ad un corpo.

Il termine diretto può essere riscritto in termini della matrice densità:

$$\sum_{i,j} \langle \bar{b}_i | \vec{r}, s \rangle \langle \vec{r}, s | \bar{b}_i \rangle \langle \bar{b}_j | \vec{r}', s' \rangle \langle \vec{r}', s' | \bar{b}_j \rangle = \langle \vec{r} s | P | \vec{r} s \rangle \langle \vec{r}' s' | P | \vec{r}' s' \rangle = \rho_s(\vec{r}) \rho_{s'}(\vec{r}') \quad (3.2)$$

Mentre il termine di Scambio diventa:

$$\sum_{i,j} \langle \bar{b}_i | \vec{r}, s \rangle \langle \vec{r}, s | \bar{b}_j \rangle \langle \bar{b}_j | \vec{r}', s' \rangle \langle \vec{r}', s' | \bar{b}_i \rangle = \langle \vec{r}' s' | P | \vec{r} s \rangle \langle \vec{r} s | P | \vec{r}' s' \rangle = \rho(\vec{r}, s, \vec{r}', s') \rho(\vec{r}', s', \vec{r}, s) \quad (3.3)$$

Risostituendo all'interno dell'energia a due corpi si ottiene:

$$H^{HF2e} = \overbrace{\int d^3r \int d^3r' \frac{e^2}{2} \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|}}^{\text{Energia di Hartree}} - \underbrace{\int d^3r \int d^3r' \frac{e^2}{2} \frac{1}{|\vec{r}-\vec{r}'|} \sum_{s,s'} \rho(\vec{r}, s, \vec{r}', s') \rho(\vec{r}', s', \vec{r}, s)}_{\text{Energia di scambio}}$$

Il termine di Hartree, che ora chiamiamo  $E_{\{b_i\}}^H$ , corrisponde all'energia di interazione Coulombiana, ed ha un analogo elettrostatico di facile interpretazione. Il secondo termine è detto energia di Scambio, che chiamiamo  $E_{\{b_i\}}^X$ .

Entrambe le quantità si esprimono in termini della matrice densità ad un corpo. L'energia dipende da un oggetto che è la matrice densità ad un elettrone. Questo non è vero in generale, ma è un artefatto dovuto all'approssimazione di Hartree-Fock.

L'approssimazione Hartree-Fock approssima la probabilità condizionata di trovare due elettroni nel sistema come se questi fossero indipendenti: nel caso generale l'energia a due elettroni la potevamo calcolare se conoscevamo la probabilità condizionata di trovare due elettroni in posizioni  $\vec{r}$  e  $\vec{r}'$ :

$$\rho^{(2)}(\vec{r}, \vec{r}') = \langle A | \sum_{\substack{i=1 \\ j=1 \\ i \neq j}}^N \sum_{s, s'} |\vec{r}, s\rangle_i |r', s'\rangle_j \langle \vec{r}, s |_j \langle r', s' | | A \rangle$$

Dove  $|A\rangle$  è la funzione d'onda esatta a  $N$  corpi.

Nell'approssimazione Hartree-Fock questa  $|A\rangle$  è sostituita da un determinante di Slater; può essere ricavato per similitudine dall'equazione (2.10):

$$\rho_{SD}^{(2)}(\vec{r}, \vec{r}') = \sum_{s, s'} \left[ \rho(\vec{r}, s, \vec{r}, s) \rho(\vec{r}', s', \vec{r}', s') - \rho(\vec{r}, s, \vec{r}', s') \rho(\vec{r}', s', \vec{r}, s) \right] \quad (3.4)$$

Da qui vengono fuori i due termini di Hartree e di scambio. Il secondo termine a volte è chiamato anche buca di Pauli (per via del fatto che se  $\vec{r}, s$  coincidono con  $\vec{r}', s'$  si annulla con il termine di Hartree dando probabilità zero e mantenendo soddisfatto il principio di indeterminazione di Pauli). Il primo termine è una probabilità non condizionata, è semplicemente il prodotto tra le probabilità singole, questo perché il determinante di Slater è una funzione d'onda a particelle non interagenti. Il secondo termine serve per antisimmetrizzare la funzione d'onda.

Tutta l'hamiltoniana in Hartree-Fock possono essere scritte in termini della matrice densità ad un corpo.

### 3.3 Hartree-Fock nel caso collineare

Il caso collineare è in assenza di spin-orbita, e dobbiamo avere o assenza di magnetismo o magnetismo collineare. I materiali ferromagneti sono magneti collineari. In alcuni sistemi il sistema preferisce produrre un magnetismo in modo collineare o non collineare.

In questo caso abbiamo che le funzioni che entrano nel determinante di Slater sono di due tipi. Deve esistere un asse privilegiato che scegliamo arbitrariamente a  $\hat{z}$ . Gli autostati dello spin sono:

$$|\bar{\alpha}_i\rangle = \begin{pmatrix} |\alpha_i\rangle \\ 0 \end{pmatrix} \quad i = 1, 2, \dots, N_\uparrow$$

$$|\bar{\beta}_i\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ |\beta_i\rangle \end{pmatrix} \quad i = 1, 2, \dots, N_\downarrow$$

In questo caso abbiamo che la matrice  $P$  è fattorizzabile in una parte  $\uparrow$  e una  $\downarrow$ :

$$P = P^\uparrow \otimes |\uparrow\rangle \langle \uparrow| + P^\downarrow \otimes |\downarrow\rangle \langle \downarrow|$$

$$P^\uparrow = \sum_{i=1}^{N_\uparrow} |\alpha_i\rangle \langle \alpha_i| \quad P^\downarrow = \sum_{i=1}^{N_\downarrow} |\beta_i\rangle \langle \beta_i|$$

La matrice densità ad un corpo determina in modo univoco tutte le proprietà fisiche del sistema.

Anche in questo caso possiamo andare in rappresentazione di Schroedinger:

$$\rho^\uparrow(\vec{r}, \vec{r}') = \langle \vec{r} | P^\uparrow | \vec{r}' \rangle$$

$$\rho^\downarrow(\vec{r}, \vec{r}') = \langle \vec{r} | P^\downarrow | \vec{r}' \rangle$$

Siamo sempre interessati alla probabilità condizionata:

$$\rho_{SD\{\alpha_i\}\{\beta_i\}}^{(2)}(\vec{r}, \vec{r}') = \rho(\vec{r})\rho(\vec{r}') - \rho^\uparrow(\vec{r}, \vec{r}')\rho^\uparrow(\vec{r}', \vec{r}) - \rho^\downarrow(\vec{r}, \vec{r}')\rho^\downarrow(\vec{r}', \vec{r}) \quad (3.5)$$

È caduto il termine che mescola gli spin, grazie alla scelta di  $\hat{z}$  come asse privilegiato. Controlliamo che questo soddisfi il principio di esclusione di Pauli:

$$\rho^{(2)}(\vec{r}, \vec{r}) = 2\rho^\uparrow(\vec{r}, \vec{r})\rho^\downarrow(\vec{r}, \vec{r})$$

Questo perché i due termini con spin uguali si cancellano con i termini di scambio. Questo l'abbiamo ottenuto sostituendo la seguente formula nella (3.5).

$$\rho(\vec{r}) = \rho^\uparrow(\vec{r}, \vec{r}) + \rho^\downarrow(\vec{r}, \vec{r})$$

Questo è il caso collineare più generale.

### 3.3.1 Caso non magnetico

Un sistema non è magnetico se il numero di stati  $\uparrow$  e  $\downarrow$  coincidono:

$$N_\uparrow = N_\downarrow$$

Questa condizione è necessaria ma non sufficiente, infatti gli anti-ferromagneti soddisfano questa condizione, pur avendo proprietà magnetiche. Per metterci in assenza completa di magnetismo occorre anche ipotizzare che le due funzioni d'onda associate a spin diversi siano uguali.

$$|\alpha_i\rangle = |\beta_i\rangle = |a_i\rangle$$

Come conseguenza abbiamo che

$$P^\uparrow = P^\downarrow \quad \rho^\uparrow(\vec{r}, \vec{r}') = \rho^\downarrow(\vec{r}, \vec{r}')$$

Da cui si ottiene

$$\rho^{(2)}(\vec{r}, \vec{r}') = \rho(\vec{r})\rho(\vec{r}') - 2\rho^\uparrow(\vec{r}, \vec{r}')\rho^\uparrow(\vec{r}', \vec{r})$$

La probabilità sulla diagonale è semplicemente:

$$\rho^{(2)}(\vec{r}, \vec{r}) = \frac{1}{2}\rho(\vec{r})\rho(\vec{r})$$

La probabilità di trovare due elettroni della stessa posizione è la metà del prodotto delle probabilità.

### 3.4 Minimizzazione di Hartree-Fock

Dobbiamo fare la minimizzazione.

Abbiamo che l'energia di Ground-State è pari al:

$$E_{GS}^{HF} = \min_{\{b_i\}} E_{\{\bar{b}_i\}}^{HF}$$

Per minimizzare abbiamo una minimizzazione vincolata rispetto ai  $b_i$ . Questo si può fare con i moltiplicatori di Lagrange.

In questo caso la derivata prima è una derivata funzionale. Prima di trattare il vincolo capiamo cosa sia la derivata funzionale.

Andiamo in rappresentazione di Schroedinger.

$$|\bar{b}_i\rangle = \begin{pmatrix} b_i(\vec{r}, \uparrow) \\ b_i(\vec{r}, \downarrow) \end{pmatrix}$$

Le due funzioni  $b_i$  sono reali in assenza di campo magnetico o del termine di spin-orbita, nel caso generale avremo una parte reale e una parte immaginaria:

$$|\bar{b}_i\rangle = \begin{pmatrix} \Re[b_i(\vec{r}, \uparrow)] + i\Im[b_i(\vec{r}, \uparrow)] \\ \Re[b_i(\vec{r}, \downarrow)] + i\Im[b_i(\vec{r}, \downarrow)] \end{pmatrix}$$

Per ciascun punto dello spazio le funzioni sono definite da quattro valori reali: ci sono quattro componenti  $\forall i$  e  $\forall \vec{r}$ . La derivata funzionale è la derivata rispetto a queste quattro componenti su tutti i punti dello spazio.

La condizione di stazionarietà è

$$\begin{cases} \frac{\partial [E^{HF} + \text{vincolo}]}{\partial \Re b_i(\vec{r}, \uparrow)} = 0 \\ \frac{\partial [E^{HF} + \text{vincolo}]}{\partial \Im b_i(\vec{r}, \uparrow)} = 0 \\ \vdots \end{cases}$$

La convenzione sullo spinore è assolutamente convenzionale, per questo motivo scegliamo gli spinore in modo che vengano delle belle equazioni.

$$\frac{\partial}{\partial \langle \bar{b}_i |} \implies \left( \frac{\partial}{\partial \Re b_i(\vec{r}, \uparrow)} + i \frac{\partial}{\partial \Im b_i(\vec{r}, \uparrow)} \right) \quad (3.6)$$

Questo è come se fosse un gradiente. Quindi per scriverlo bene in modo matematico la condizione di Hartree-Fock è

$$\frac{\partial [E^{HF} + \text{vincolo}]}{\partial \langle \bar{b}_i |} = 0$$

Per ogni  $O$  operatore hermitiano vale la seguente relazione:

$$\frac{\partial}{\partial \langle \bar{b}_k |} \left[ \sum_i \langle \bar{b}_i | O | \bar{b}_i \rangle \right] = 2O | \bar{b}_k \rangle \quad (3.7)$$

Per dimostrarla applichiamo la definizione (3.6):

$$\sum_i \langle \bar{b}_i | O | \bar{b}_i \rangle = \int d^3 r_1 d^3 r_2 \sum_i [b_{i\uparrow}^*(\vec{r}_1) O_{\uparrow\uparrow}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) b_{i\uparrow}(\vec{r}_2) + b_{i\uparrow}^* O_{\uparrow\downarrow} b_{i\downarrow} + b_{i\downarrow}^* O_{\downarrow\uparrow} b_{i\uparrow} + b_{i\downarrow}^* O_{\downarrow\downarrow} b_{i\downarrow}] \quad (3.8)$$

Dove le dipendenze spaziali delle funzioni d'onda sono state scritte per brevità solo nel primo termine.

$$\frac{\partial}{\partial \Re b_{i\uparrow}(\vec{r})} \sum_k \langle \bar{b}_k | O | \bar{b}_k \rangle = \int d^3 r' [O_{\uparrow\uparrow}(\vec{r}, \vec{r}') (b_{i\uparrow}(\vec{r}') + b_{i\uparrow}^*) + O_{\uparrow\downarrow} b_{i\downarrow} + b_{i\downarrow}^* O_{\downarrow\uparrow}] \quad (3.9)$$

$$\frac{\partial}{\partial \Im b_{i\uparrow}(\vec{r})} \sum_k \langle \bar{b}_k | O | \bar{b}_k \rangle = i \int d^3 r' [O_{\uparrow\uparrow} (b_{i\uparrow}^* - b_{i\uparrow}) - O_{\uparrow\downarrow} b_{i\downarrow} + b_{i\downarrow}^* O_{\downarrow\uparrow}] \quad (3.10)$$

$$\frac{\partial}{\partial \Re b_{i\downarrow}(\vec{r})} \sum_k \langle \bar{b}_k | O | \bar{b}_k \rangle = \int d^3 r' [O_{\downarrow\downarrow} (b_{i\downarrow} + b_{i\downarrow}^*) + O_{\downarrow\uparrow} b_{i\uparrow} + O_{\uparrow\downarrow} b_{i\uparrow}^*] \quad (3.11)$$

$$\frac{\partial}{\partial \Im b_{i\downarrow}(\vec{r})} \sum_k \langle \bar{b}_k | O | \bar{b}_k \rangle = i \int d^3 r' [b_{i\uparrow}^* O_{\uparrow\downarrow} - O_{\downarrow\uparrow} b_{i\uparrow} + O_{\downarrow\downarrow} (b_{i\downarrow}^* - b_{i\downarrow})] \quad (3.12)$$

Sommando il lo spinore  $\uparrow$  dall'equazione (3.6) si ottiene:

$$\langle \uparrow | \frac{\partial}{\partial \langle b_i \rangle} \sum_k \langle \bar{b}_k | O | \bar{b}_k \rangle = 2 \int d^3 r' [O_{\uparrow\uparrow}(\vec{r}, \vec{r}') b_{i\uparrow}(\vec{r}') + O_{\uparrow\downarrow}(\vec{r}, \vec{r}') b_{i\downarrow}(\vec{r}')] = 2 \langle \uparrow | O | \bar{b}_i \rangle \quad (3.13)$$

E allo stesso modo:

$$\langle \downarrow | \frac{\partial}{\partial \langle b_i \rangle} = 2 \langle \downarrow | O | \bar{b}_i \rangle \quad (3.14)$$

Da cui abbiamo dimostrato la relazione (3.7).

È molto comodo usare la definizione (3.7) del gradiente perché possiamo direttamente scrivere le equazioni in modo chiuso.

La condizione stazionaria può essere riscritta in modo compatto con il trucco dei moltiplicatori di Lagrange:

$$\frac{\partial}{\partial \langle b_k \rangle} \left[ E_{\{b_i\}}^{HF} - \sum_{ij=1}^N \lambda_{ij} \langle \bar{b}_j | \bar{b}_i \rangle \right] = 0 \quad (3.15)$$

Dove  $\lambda_{ij}$  è il moltiplicatore di Lagrange. Ovviamente dobbiamo evitare le ridondanze in  $\lambda$  per scambio di  $i$  e  $j$ :

$$\lambda_{ij} = \lambda_{ji}^*$$

Grazie alla relazione (3.7) si ottiene:

$$\frac{\partial}{\partial \langle \bar{b}_k \rangle} \sum_{ij} \lambda_{ij} \langle b_i | b_j \rangle = \frac{\partial}{\partial \langle \bar{b}_k \rangle} \sum_i \langle b_i | \sum_j \lambda_{ij} | b_j \rangle = 2 \sum_j \lambda_{jk} | \bar{b}_j \rangle$$

Quindi rimane da calcolare la derivata dell'energia dell'elettrone. Scomponiamola nei termini ad un corpo, di Hartree e di Scambio.

$$\frac{\partial}{\partial \langle \bar{b}_k |} \left[ E_{\{\bar{b}_i\}}^{HF1e} \right] = 2H^{(1e)} |\bar{b}_k\rangle$$

Il termine di Hartree e di scambio sono un po' più complicati, poiché sono quadratici nelle funzioni d'onda. Vediamo esplicitamente di calcolare la derivata del termine di Hartree:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial \langle \bar{b}_k |} E^H &= \frac{\partial}{\partial \langle \bar{b}_k |} \int d^3 r_1 d^3 r_2 \frac{e^2}{2|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \sum_{ij,ss'} \langle \bar{b}_i | \vec{r}_1, s \rangle \langle \vec{r}_1, s | \bar{b}_i \rangle \langle \bar{b}_j | \vec{r}_2, s' \rangle \langle \vec{r}_2, s' | \bar{b}_j \rangle \\ &= \int d^3 r_1 d^3 r_2 \frac{e^2}{2|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \left[ 2 \sum_s |\vec{r}_1 s \rangle \langle \vec{r}_1 s | \bar{b}_k \rangle \rho(\vec{r}_2) + 2 \sum_{s'} |\vec{r}_2 s' \rangle \langle \vec{r}_2 s' | \bar{b}_k \rangle \rho(\vec{r}_1) \right] \\ &= 2 \int d^3 r_1 d^3 r_2 \frac{e^2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \rho(\vec{r}_1) \sum_s |\vec{r}_2 s \rangle \langle \vec{r}_2 s | \bar{b}_k \rangle \end{aligned}$$

Definendo l'operatore di Hartree:

$$V^H = \int d^3 r_1 d^3 r_2 \frac{e^2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \rho(\vec{r}_1) \sum_s |\vec{r}_2 s \rangle \langle \vec{r}_2 s | \quad (3.16)$$

Questo operatore è diagonale nella base delle posizioni.

$$V^H(\vec{r}) = \langle \vec{r} | V^H | \vec{r} \rangle = \int d^3 r' \frac{e^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \rho(\vec{r}') \quad (3.17)$$

Notiamo che il potenziale di Hartree è il potenziale che agisce sul singolo elettrone per mano di tutti gli altri. Con questa definizione arriviamo all'espressione compatta:

$$\frac{\partial}{\partial \langle \bar{b}_k |} \left[ E_{\{\bar{b}_i\}}^H \right] = 2V^H |\bar{b}_k\rangle \quad (3.18)$$

Questo è come il potenziale elettrostatico collegato alla "densità" di carica. Si può notare che mentre il termine ad un elettrone è un vero operatore, il termine di Hartree dipende a sua volta dalla funzione d'onda attraverso la densità di carica.

Con lo stesso trucco possiamo definire anche un operatore di scambio  $H^x$ .

$$\frac{\partial}{\partial \langle \bar{b}_k |} \left[ E_{\{\bar{b}_i\}}^x \right] = 2H^x |\bar{b}_k\rangle \quad (3.19)$$

Il termine di scambio  $H^x$  è un vero e proprio operatore, non commuta con le posizioni  $\vec{r}$ , ma vive nello spazio di Hilbert ad un solo elettrone.

$$H^x = - \int d^3 r \int d^3 r' \sum_{s,s'} \frac{e^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} |\vec{r}, s \rangle \rho(\vec{r}, s, \vec{r}', s') \langle \vec{r}', s' |$$

Il termine di scambio è un operatore non locale, che non commuta con  $\vec{r}$ . La non località è grande quando l'estensione della matrice densità.

A sua volta anche  $H^x$  è dipendente dalle funzioni d'onda perché contiene la matrice densità.

### 3.5 Hamiltoniana Hartree-Fock

L'hamiltoniana Hartree-Fock è una Hamiltoniana che vive nello spazio di Hilbert ad una sola particella:

$$H^{HF} = H^{1e} + V_{\{\bar{b}_i\}}^H(\vec{r}) + H_{\{\bar{b}_i\}}^X$$

Il termine di Hartree e di scambio definiscono un'Hamiltoniana auto coerente perché dipendono entrambi dalla funzione densità.

Questi termini sono detti *auto coerenti* o *campo medio*.

Ci piacerebbe avere un'equazione agli autovalori. Stiamo cercando il punto stazionario, perché abbiamo un principio variazionale:

$$\frac{\partial}{\partial \langle b_k |} [E^{HF} + \text{Vincolo}] = 0$$

Da questa condizione segue:

$$H^{HF} |\bar{b}_k\rangle = \sum_j \lambda_{jk} |\bar{b}_j\rangle$$

Questa assomiglia molto ad un'equazione ai valori propri. Proviamo a chiudere con  $|\bar{b}_i\rangle$

$$\langle \bar{b}_i | H^{HF} | \bar{b}_k \rangle = \lambda_{ik}$$

Da cui abbiamo trovato il moltiplicatore di Lagrange.

L'energia Hartree-Fock è invariante rispetto a trasformazioni unitarie. Il fatto che  $\lambda$  non è diagonale deriva dal fatto che l'energia è invariante rispetto a qualsiasi trasformazione unitaria. Possiamo immaginare di fare una rotazione opportuna della base  $|\bar{b}_i\rangle \rightarrow |\bar{a}_i\rangle$  tale che, nella nuova base:

$$\langle \bar{a}_i | H^{HF} | \bar{a}_k \rangle = \varepsilon_i^{HF} \delta_{ik}$$

A questo punto nella nuova base abbiamo:

$$H^{HF} |\bar{a}_i\rangle = \varepsilon_i^{HF} |\bar{a}_i\rangle \quad (3.20)$$

Che è l'equazione agli autovalori Hartree-Fock.

La soluzione al problema è risolvere l'equazione agli autovalori. Questa equazione è auto coerente perché l'hamiltoniana dipende da  $\{|a_i\rangle\}$ . Ritorniamo alle equazioni Hartree-Fock:

$$\left\{ \begin{array}{l} E_{GS}^{HF} = \sum_{i=1}^N \langle \bar{a}_i | H^{1e} | \bar{a}_i \rangle + E_{\bar{a}_i}^H + E_{\bar{a}_i}^x \\ H_{\bar{a}_i}^{HF} | \bar{a}_i \rangle = \varepsilon_i^{HF} | \bar{a}_i \rangle \end{array} \right.$$

Possiamo scrivere l'energia del ground state in funzione degli autovalori di singola particella.

$$\left\{ \begin{array}{l} E_{GS}^{HF} = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i - E^H - E^x \\ H_{\bar{a}_i}^{HF} | \bar{a}_i \rangle = \varepsilon_i^{HF} | \bar{a}_i \rangle \end{array} \right.$$



I due segni meno servono per eliminare il doppio conteggio che viene fuori da come sono definite  $E^H$  e  $E^x$  che si avrebbe sommando solo tutti gli autovalori; infatti la Hamiltoniana di Scambio e di Hartree sono il potenziale effettuato da tutto il sistema sul singolo elettrone, sommando su tutti gli elettroni si stanno contando due volte ciascuna interazione di coppia.

### 3.6 Modello di Jellium

Applichiamo la teoria di Hartree-Fock per risolvere un sistema fisico. Prendiamo un Jellium, gas di elettroni interagenti, in tre dimensioni.

Questo modello è una scatola contenente elettroni e un background di carica positiva che renda il sistema globalmente neutro: un sistema ad  $N$  elettroni in un volume  $V$ , neutralizzato con un sottofondo di carica uniforme  $\rho$ .

$$\rho = \frac{N|e|}{V}$$

Chiamiamo la densità di cariche positive

$$\rho_I = \frac{N}{V}$$

Questo definisce il potenziale degli ioni di Background.

Questa è una idealizzazione, però approssima abbastanza bene un sistema metallico. Possiamo drogare un semiconduttore come il silicio aggiungendo del Fosforo che dona un elettrone. Il fosforo diventa una carica positiva, uniformemente distribuita nel sistema, mentre l'elettrone donato nella banda di conduzione fa il Jellium. L'unica differenza rispetto al Jellium vero è che stiamo popolando bande con una dispersione non parabolica.

Se però siamo vicino al minimo, lo sviluppo in serie della banda è parabolico e quindi è come se l'elettrone fosse libero con una massa diversa.

Questo sistema è ben rappresentato da un Jellium. In realtà sperimentalmente questo viene fatto meglio bidimensionale perché il Fosforo introduce dei difetti nel cristallo mentre il dopaggio su layer 2D è fatto senza introdurre impurezze nel reticolo.

Questo è anche un sistema prototipo molto semplice perché è molto simmetrico. Questo è il prototipo per capire l'interazione elettrone-elettrone nella fisica dello stato solido.

Dobbiamo riprodurre l'energia totale del Jellium. Avremo l'interazione tra due ioni, elettrone-ione, l'energia cinetica dell'elettrone e interazione tra elettroni:

$$E_{tot} = E_{II} + E_{eI}^{(1e)} + T_e^{(1e)} + E_{ee}^{(2e)} \quad (3.21)$$

Il primo termine è classico, è semplicemente l'energia elettrostatica del Jellium:

$$E_{II} = \int_V d^3r d^3r' \rho_I(\vec{r}) \rho_I(\vec{r}') \frac{e^2}{2|\vec{r} - \vec{r}'|} \quad (3.22)$$

Questa energia diverge ovviamente per  $V \rightarrow \infty$ . Poi abbiamo l'energia elettronici:

$$E_{eI}^{(1e)} = - \int_V d^3r d^3r' \rho_{|A\rangle}(\vec{r}) \rho_I(\vec{r}') \frac{e^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \quad (3.23)$$

I restanti due termini non dipendono dalla forma specifica del potenziale ionico.

Andiamo a ricavare la soluzione Hartree-Fock.

Per bassa densità la soluzione Hartree-Fock è ancora un problema aperto. Cerchiamo una soluzione che abbia la proprietà di non rompere la simmetria del sistema. La soluzione Hartree-Fock può essere studiata nel limite  $V \rightarrow \infty$ .

In questo caso il sistema è invariante rispetto a traslazioni continue, ma non è detto che la soluzione sia invariante per ogni traslazione, nel caso questo non sia vero si parla di rottura spontanea della simmetria.

Questo sistema ha anche l'invarianza per rotazione e inversione temporale. La rottura di simmetria temporale la analizzeremo bene, perché corrisponde alla transizione magnetica.

Cerchiamo delle soluzioni che rispettino queste due simmetrie, traslazionale e rotazionale (spaziali).

Se il sistema è invariante per simmetria spaziale, vuol dire che la Hamiltoniana è invariante per roto-traslazioni, e anche la densità di carica.

$$\rho_{|SD\rangle}(\vec{r}) = \rho_I$$

Cerchiamo per ora uno stato non magnetico, che mantiene anche la simmetria temporale.

$$|\bar{a}_i\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|a_i\rangle |\uparrow\rangle + |a_i\rangle |\downarrow\rangle) \quad N_\uparrow = N_\downarrow \quad \text{Non magnetico}$$

L'invarianza traslazionale fa sì che le uniche funzioni d'onda che rispettano la simmetria sono le onde piane.

$$|\bar{a}_i\rangle = \begin{cases} |\vec{k}_i\rangle |\uparrow\rangle \\ |\vec{k}_i\rangle |\downarrow\rangle \end{cases}$$

Da cui in rappresentazione di Schrödinger diventa:

$$\langle \vec{r} | \vec{k}_i \rangle = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\vec{k}_i \cdot \vec{r}_i}$$

Il Jellium è un sistema modello ideale, perché ha talmente tante simmetrie che sappiamo già la soluzione Hartree-Fock solo facendo considerazioni sulle simmetrie.

Tuttavia l'energia, nel limite  $V \rightarrow \infty$  sembra divergere. Per risolvere questo apparente paradosso sommiamo insieme le varie componenti dell'energia, scrivendo come gli integrali divergenti dipendono da  $\rho_I$ .

$$\underbrace{\frac{1}{2}\rho_I\rho_I}_{E_{II}} + \underbrace{E_{eI}}_{-\rho_I\rho_I} + \underbrace{\frac{1}{2}\rho_I\rho_I}_{E_{|SD\rangle}^H} + \dots = 0$$

Come si può vedere, nel caso Hartree-Fock, la divergenza dell'energia è uccisa considerando anche il termine di Hartree elettrone-elettrone. L'energia Hartree-Fock è data soltanto dall'energia cinetica e termine di Scambio.

$$E_{GS}^{HF} = T^{(1e)} + E_{|SD\rangle}^X$$

Facciamo il conto di questi due termini. L'energia cinetica ad un elettrone è molto semplice, poiché lavoriamo nella base ad onde piane. Vogliamo minimizzare questa energia. Le soluzioni sono del tipo di onde piane.

Le nostre funzioni d'onda sono:

$$\left\{ |\vec{k}_i\rangle |\uparrow\rangle, |\vec{k}_i\rangle |\downarrow\rangle \right\}_{i=1, \frac{N}{2}}$$

Per risolvere HF in modo analitico dobbiamo fare un ansatz su quali orbitali  $k_i$  usare per il determinante di Slater. Come per il sistema interagente, scegliamo i valori di  $|k_i|^2$  più piccoli e verifichiamo se l'equazione HF è auto-consistente.

Calcoliamo l'energia cinetica. Essendo un operatore ad un osservabile basta sommare i valori attesi sugli osservabili:

$$T^{(1e)} = \sum_{i=1}^N \langle \bar{k}_i | T | \bar{k}_i \rangle = 2 \sum_{i=1}^{\frac{N}{2}} \langle k_i | T | k_i \rangle \quad (3.24)$$

Dove abbiamo esplicitato nella seconda sommatoria la degenerazione di spin.

$$T^{(1e)} = 2 \sum_{i=1}^{\frac{N}{2}} \frac{\hbar^2}{2m_e} k_i^2 \xrightarrow{N \rightarrow \infty} 2V \int_{k < k_f} \frac{d^3k}{(2\pi)^3} \frac{\hbar^2}{2m_e} k^2$$

$$T^{(1e)} = \frac{\hbar^2}{m_e} \frac{4\pi}{(2\pi)^3} \frac{k_f^5}{5} V$$

Dobbiamo determinare  $k_f$  con la densità degli stati.

$$\rho_I = 2 \int_{k < k_f} \frac{d^3k}{(2\pi)^3} = \frac{k_f^3}{3\pi^2} \quad k_f = (3\pi^2 \rho_I)^{\frac{1}{3}}$$

A questo punto possiamo ottenere l'energia cinetica in funzione di  $\rho_I$ :

$$T^{(1e)} = \frac{\hbar^2}{m_e} \frac{3}{10} (3\pi^2)^{\frac{2}{3}} \rho_I^{\frac{5}{3}}$$

Vediamo l'energia di scambio. Prendiamo il caso particolare non magnetico, lo scambio degli elettroni  $\uparrow$  è identica a quelli  $\downarrow$ :

$$\frac{1}{V} E_{\{a_i\}}^X = -\frac{2}{V} \int d^3r d^3r' \frac{1}{2} \frac{e^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \left| \rho(\vec{r}, \uparrow, \vec{r}', \uparrow) \right|^2$$

Dobbiamo calcolare la matrice densità:

$$\rho(\vec{r}, \uparrow, \vec{r}', \uparrow) = \langle \vec{r} | P^\uparrow | \vec{r}' \rangle = \langle \vec{r} | \sum_{k_i < k_f} |\vec{k}_i\rangle \langle \vec{k}_i | \vec{r}' \rangle$$

Facciamo la stessa sostituzione integriamo:

$$\rho(\vec{r}, \uparrow, \vec{r}', \uparrow) = \langle \vec{r} | V \int_{k < k_f} \frac{d^3k}{(2\pi)^3} |\vec{k}\rangle \langle \vec{k} | \vec{r}' \rangle = \int_{k < k_f} \frac{d^3k}{(2\pi)^3} e^{i\vec{k} \cdot (\vec{r} - \vec{r}')}$$

$$\frac{1}{V} E^x = -\frac{2}{V} \int d^3r d^3r' \frac{1}{2} \frac{e^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \int_{k < k_f} \frac{d^3k d^3k'}{(2\pi)^6} e^{i(\vec{k} - \vec{k}') \cdot (\vec{r} - \vec{r}')}$$

Dobbiamo notare due cose, tutta la dipendenza da  $\vec{r} - \vec{r}'$  Sfruttiamo questa dipendenza facendo un cambio di variabile.

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

Da cui l'integrazione su  $\vec{r}'$  diventa quella su  $\vec{r}''$ , questo annulla la dipendenza dell'integrando da  $\vec{r}$ , che, integrato, da il volume:

$$E^X = -2 \int d^3 r'' \frac{1}{2} \frac{e^2}{r''} \int \frac{d^3 k}{(2\pi)^3} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}''} \int \frac{d^3 k'}{(2\pi)^3} e^{-i\vec{k}' \cdot \vec{r}''}$$

Raccogliamo gli esponenziali e cambiamo l'ordine di integrazione:

$$E^X = -e^2 \int_{\substack{k < k_f \\ k' < k_f}} \frac{d^3 k d^3 k'}{(2\pi)^6} \int d^3 r'' \frac{e^{i(\vec{k} - \vec{k}') \cdot \vec{r}''}}{r''}$$

Abbiamo ottenuto la trasformata di Fourier fatta su tutto il volume. Poiché questo integrale converge possiamo fare il limite  $V \rightarrow \infty$ . Le trasformate di Fourier sono definite a meno di fattori convenzionali, definiamole una volta per tutte:

$$\tilde{f}(\vec{k}) = \mathcal{F}[f(\vec{r})] = \int_V d^3 r f(\vec{r}) e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}}$$

$$f(\vec{r}) = \mathcal{F}^{-1}[\tilde{f}(\vec{k})] = \int \frac{d^3 k}{(2\pi)^3} \tilde{f}(\vec{k}) e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}}$$

La trasformata di Fourier dell'interazione coulombiana è

$$\mathcal{F}\left(\frac{1}{r}\right) = \frac{4\pi}{k^2}$$

Da cui otteniamo:

$$E^X = -e^2 \int_{k < k_f} \frac{d^3 k}{(2\pi)^3} \int_{k' < k_f} \frac{d^3 k'}{(2\pi)^3} \frac{4\pi}{|\vec{k} - \vec{k}'|^2}$$

$$E^X = -e^2 \int_{k < k_f} \frac{d^3 k}{(2\pi)^3} \frac{2k_f}{\pi} F\left(\frac{k}{k_f}\right)$$

Dove la funzione  $F$  è definita come

$$F(x) = \frac{1}{2} + \frac{1-x^2}{4x} \ln \left| \frac{1+x}{1-x} \right|$$

È una funzione algebrica riusciamo ad integrare tutto matematicamente, una volta che riesprimiamo  $k_f$  in funzione di  $\rho_I$  si ottiene:

$$E^X = -\frac{3}{4} e^2 \left(\frac{3}{\pi}\right)^{\frac{1}{3}} \rho_I^{\frac{4}{3}}$$

Torniamo all'energia totale del Ground state Hartree-Fock.

$$E_{GS}(\rho_I) = A\rho^{\frac{5}{3}} - B\rho^{\frac{4}{3}} \quad A = \frac{\hbar^2}{m_2} \frac{3}{10} (3\pi^2)^{\frac{4}{3}} \quad B = \frac{3}{4} e^2 \left(\frac{3}{\pi}\right)^{\frac{1}{3}}$$

Questa è l'energia per unità di volume. Ci sono due termini, nel limite di Densità infinita domina l'esponente più rapido:

$$E_{GS} \xrightarrow{\rho \rightarrow \infty} T \quad E_{GS} \xrightarrow{\rho \rightarrow 0} E^X$$

Nel limite di densità zero il sistema diventa classico, e gli elettroni formano un cristallo classico, infatti non appare più  $\hbar$ , invece nel limite ad alta densità il sistema è prettamente quantistico.

In realtà questo discorso può essere fatto anche senza usare Hartree-Fock.

### 3.6.1 Unità ridotte nel Jellium

Possiamo trarre considerazioni generali sul Jellium usando le unità ridotte.

Le quantità rilevanti del problema sono:

$$e \quad \hbar \quad m \quad \rho_I$$

Molti metalli semplici come Sodio e Alluminio sono buoni modelli di Jellium, con una elettronica diversa  $m^*$  dovuta dalla dispersione delle bande. Anche gli elettroni di valenza possono agire come una costante dielettrica di Background, che scherma la carica reale

$$e^* = \frac{e}{\sqrt{\epsilon_r}}$$

Quindi in realtà  $e$  e  $m_e$  non sono fissati ma dipendono dal materiale. Possiamo avere una distanza media tra gli elettroni che è proporzionale alla radice cubica dell'inverso della densità:

$$\left(\frac{1}{\rho_I}\right)^{\frac{1}{3}} \sim r_{ee}$$

Per ragioni storiche in realtà  $r_{ee}$  è stata definita come il volume di una sfera:

$$\frac{4}{3}\pi r_{ee}^3 = \frac{1}{\rho_I}$$

L'altra distanza che possiamo ottenere è il raggio di Bhor:

$$a_0 = \frac{\hbar^2}{m_e e^2} = 0.52977 \text{ \AA}$$

Ovviamente se non siamo nel vuoto  $a_0$  sarà funzione di  $m^*$  e  $e^*$ .

A questo punto costruiamo una costante adimensionale  $r_s$ :

$$r_s = \frac{r_{ee}}{a_0} = \left(\frac{3}{4\pi\rho_I}\right)^{\frac{1}{3}} \frac{m_e e^2}{\hbar^2} = \left(\frac{3e^6 m_e^3}{4\pi\hbar^2 \rho_I}\right)^{\frac{1}{3}}$$

$$r_s \rightarrow 0 \quad \implies \quad \rho_I \rightarrow \infty$$

$$r_s \rightarrow \infty \quad \implies \quad \rho_I \rightarrow 0$$

Il fattore  $r_s$  definisce il regime, la scala di energia è in Rydberg:

$$R_y = \frac{e^2}{2a_0} = 13.605 \text{ eV}$$

Dobbiamo riscrivere l'hamiltoniana in termini adimensionali. Definiamo una  $\vec{r}$  che è una unità ridotta, sarà uguale a

$$\vec{r} = \frac{\vec{r}}{r_{ee}} = \frac{\vec{r}}{a_0 r_s}$$

A cosa è uguale la densità?

$$\tilde{\rho}_I = \rho_I \cdot (r_{ee})^3 = \frac{3}{4\pi}$$

La densità è costante nelle coordinate ridotte.

Riscriviamo ora l'Hamiltoniana usando queste unità di misura. Usiamo la rappresentazione di Schrödinger:

$$T^{(1e)} = - \sum_i \frac{\hbar^2 \nabla_i^2}{2m_e} = - \sum_i \frac{\hbar^2}{2m_e^2} \frac{\tilde{\nabla}_i^2}{(a_0 r_s)^2} = - \frac{R_y}{r_s^2} \sum_i \tilde{\nabla}_i^2$$

Vediamo l'energia potenziale cosa fa.

Avremo energia ione-ione, ione-elettrone e elettrone-elettrone. Abbiamo visto nel conto HF che il termine ione-ione, ione-elettrone sono cancellati dal contributo di Hartree. possiamo esplicitare questo termine sottraendolo all'interazione elettrone elettrone.

$$\frac{e^2}{2|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} = \frac{e^2}{2a_0 r_s} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} = \frac{R_y}{r_s^2} \frac{r_s}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}$$

Adesso possiamo unire tutto quanto:

$$H = \frac{R_y}{r_s^2} \sum_i \left[ -\tilde{\nabla}_i^2 + r_s \left( \sum_{i \neq j}^N \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \tilde{E}_{\rho_I}^H \right) \right]$$

L'hamiltoniana è uguale a prima con un prefattore davanti che cambia gli autovalori, ma non gli autovettori, e da una scala di energia del sistema. L'operatore Hamiltoniano che determina la funzione d'onda dipende solo da  $r_s$ .

In questa pittura ritroviamo i due regimi del Jellium, per grande  $r_s$  il sistema diventa classico e gli elettroni si gelano in posizioni cristalline.

Sperimentalmente nei sistemi dopati possiamo avere tutte le strutture di  $r_s$ , a patto di andare a temperature di bassissime. Nella materia ordinaria dei legami chimici tipicamente  $r_s$  va da 1 a 3 nei solidi tradizionali. Quindi se vogliamo simulare i materiali tradizionali usando un Jellium dobbiamo usare questi valori, a cui la correlazione non è tanto forte.

### 3.6.2 Hartree-Fock in unità ridotte

Andiamo a riesprimere Hartree-Fock in unità ridotte. Hartree-Fock permette di separare il problema in singoli elettroni, quindi è conveniente definire l'energia per elettrone  $\epsilon$ .

$$\epsilon^{HF} = E^{HF} \frac{V}{N} = \frac{E^{HF}}{\rho_I} = R_y \left( \frac{2.21}{r_s^2} - \frac{0.916}{r_s} \right)$$

Dove abbiamo un termine di energia cinetica e una di energia elettrone-elettrone. Hartree-Fock è una approssimazione variazionale. L'energia di avanzo tra quella esatta e quella Hartree-Fock è detta energia di correlazione:

$$\epsilon_c = \frac{E}{\rho_I} - \epsilon^{HF}$$

Questa energia non la sappiamo calcolare analiticamente, i conti più precisi sono i conti quantum Monte-Carlo.

Questa energia è stata parametrizzata in conti numerici nell'articolo PRB45,13244(1992).

Vediamo dei valori fissati

$$\begin{aligned} r_s = 1 & \quad \epsilon_c = -0.18 \text{ Ry} & \quad \frac{\epsilon_x}{\epsilon_c} = 5.1 \\ r_s = 4 & \quad \epsilon_c = -0.065 \text{ Ry} & \quad \frac{\epsilon_x}{\epsilon_c} = 3.5 \end{aligned}$$

Aumentando  $r_s$  più è importante il contributo dell'energia di correlazione per descrivere il sistema.

### 3.6.3 Magnetismo nel Jellium

Abbiamo fino ad ora supposto che il sistema fosse magnetico. Verifichiamo cosa succede se rilassiamo l'ipotesi che  $N_\uparrow = N_\downarrow$ .

Vogliamo vedere l'emergenza del ferromagnetismo, ovvero la rottura spontanea della simmetria temporale. Questa è una soluzione con uno stato ferromagnetico.

$$N_\uparrow \neq N_\downarrow$$

Avremo che la densità di elettroni

$$\rho_\uparrow = \frac{\rho_I}{2}(1+x) \quad \rho_\downarrow = \frac{\rho_I}{2}(1-x)$$

Con questa scelta abbiamo il vincolo:

$$\rho_\uparrow + \rho_\downarrow = \rho_I$$

Poiché siamo nel caso collineare non dobbiamo ripetere tutti i conti:

$$E^{HF}(x) = E_\uparrow^{HF} + E_\downarrow^{HF}$$

Questo perché l'energia cinetica è separata in  $\uparrow$  e  $\downarrow$ , ma lo è anche l'energia di scambio, perché la matrice densità è fattorizzata in parte  $\uparrow$  e  $\downarrow$ .

Possiamo ritrovare facilmente l'energia:

$$E^{HF}(x) = \frac{1}{2} \left[ A(2\rho_\uparrow)^{\frac{5}{3}} - B(2\rho_\uparrow)^{\frac{4}{3}} + A(2\rho_\downarrow)^{\frac{5}{3}} - B(2\rho_\downarrow)^{\frac{4}{3}} \right]$$

Possiamo vedere qual è lo stato ad energia più bassa al variare di  $x$ , ovvero se viene rotta spontaneamente la simmetria.

$$\Delta E = E^{HF}(1) - E^{HF}(0) = (2^{\frac{2}{3}} - 1)A\rho_I^{\frac{5}{3}} - (2^{\frac{1}{3}} - 1)B\rho_I^{\frac{4}{3}}$$

Cosa succede? Facciamo il limite di bassa densità

$$\rho_I \rightarrow 0 \quad \Delta E < 0$$

$$\rho_I \rightarrow \infty \quad \Delta E > 0$$

Ad alta densità il sistema è paramagnetico, a bassa densità il sistema diventa ferromagnetico. Le densità tipiche predette da Hartree-Fock non sono realistiche. Il magnetismo di alcuni materiali è dato da un meccanismo del genere.

È interessante notare che il minimo è solo per  $x = 0$  o per  $x = 1$ , questo perché la funzione assomiglia ad una parabola con vertice su  $x = 0$ , per cui, a seconda di dove è rivolta la sua concavità,  $x = 1$  è o il massimo o il minimo relativo nell'intervallo (così come  $x = 0$  è il massimo o minimo assoluto della funzione).

Il valore di densità critica Hartree-Fock vale:

$$\rho_I^{\frac{1}{3}} < \frac{B 2^{\frac{1}{3}} - 1}{A 2^{\frac{2}{3}} - 1}$$

Che corrisponde ad un valore critico di  $r_s$  vale:

$$r_s^{(c)} = 5.45$$

La soluzione ferromagnetica vuol dire che tutti gli elettroni sono con lo stesso spin, se mettiamo tutti gli elettroni spin up dobbiamo pagare un'energia cinetica maggiore per il principio di esclusione di Pauli, vice versa, il principio di Pauli favorisce l'energia di scambio perché gli elettroni sono più separati spazialmente e la repulsione Coulombiana è minore.

È sempre la repulsione Coulombiana a formare magnetismo e anti-ferromagnetismo.

Anche il conto Monte-carlo trova una instabilità ferromagnetica, ma nel conto esatto il valore critico di  $r_s$  vale:

$$r_s^{(MC)} = 73$$

Quindi Hartree-Fock topa alla grande. Questo effetto è sovrastimato terribilmente da Hartree-Fock.

### 3.7 Funzione di correlazione di coppie $g$

Il magnetismo Hartree-Fock è un magnetismo legato ai metalli, le cui proprietà sono su larga scala, esistono anche magnetismo non itinerante, molto localizzato.

Questo magnetismo viene sovrastimato enormemente in Hartree-Fock. In un metallo di Transizione come il Ferro il sistema preferisce spendere l'energia cinetica per abbassare l'energia Coulombiana mettendo gli spin allineati.

Per trovare la transizione di fase occorre trovare l'energia esatta di ground state. Possiamo scrivere l'energia esatta di un sistema quantistico in funzione della funzione di correlazione di coppie.

Sia  $|A\rangle$  la funzione d'onda di ground state, l'energia è composta da termine cinetico più interazione:

$$E_{Exact}^{GS} = \langle A | \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m} | A \rangle + E_{II} + E_{Ie} + \langle A | \sum_{\substack{i=1 \\ j=1 \\ i \neq j}} H_{ij}^{(2e)} | A \rangle \quad (3.25)$$



Per eliminare la divergenza a  $V \rightarrow \infty$  possiamo aggiungere e togliere l'energia di Hartree (con densità uniforme), e farlo semplificare con interazione ione-ione e ione-elettrone.

In questo modo rimaniamo solo con

$$E_{Exact}^{GS} = \langle A | \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m} | A \rangle + \underbrace{\langle A | \sum_{\substack{i=1 \\ j=1 \\ i \neq j}} H_{ij}^{(2e)} | A \rangle}_{\bar{E}_{|A\rangle}^{2e}} - E^H \quad (3.26)$$

In questo c'è una ipotesi che la soluzione abbia densità uniforme. In realtà anche se ci fosse rottura della simmetria traslazionale, potremmo avere un ground state a densità uniforme, perché gli elementi a simmetria rotta sono degeneri, e possiamo costruire un autostato combinando linearmente questi stati ottenendo una soluzione a densità uniforme.

Prendiamo gli ultimi due termini:

$$\bar{\epsilon}^{2e} = \frac{\bar{E}_{|A\rangle}^{2e}}{N} = \frac{1}{N} \int d^3r \int d^3r' \left[ \rho^{(2)}(\vec{r}, \vec{r}') - \rho_I \rho_I \right] \frac{e^2}{2|\vec{r} - \vec{r}'|} \quad (3.27)$$

Usiamo l'invarianza traslazionale del Jellium, esplicitando che la  $\rho^{(2)}$  dipende solo dalla differenza tra  $\vec{r}$  e  $\vec{r}'$ .

$$\bar{\epsilon}^{2e} = \frac{V}{N} \int d^3r' \left[ \rho^{(2)}(\vec{r} - \vec{r}') - \rho_I \rho_I \right] \frac{e^2}{2|\vec{r} - \vec{r}'|} \quad (3.28)$$

Definiamo la funzione di correlazione di coppia:

$$g(\vec{r}, \vec{r}') = \frac{\rho^{(2)}(\vec{r}, \vec{r}')}{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')} \quad (3.29)$$

Questa è la definizione comoda usata nella teoria dei liquidi classici. Nel caso del Jellium abbiamo che:

$$\rho(\vec{r}) = \rho_I \quad g(\vec{r}, \vec{r}') = g(|r - r'|) \quad (3.30)$$

Possiamo riscrivere l'energia in modo compatto:

$$\bar{\epsilon}^{2e} = \rho_I \int d^3r'' [g(r'') - 1] \frac{e^2}{2r''} \quad (3.31)$$

Quindi abbiamo l'espressione dell'energia del termine degli elettroni che è un integrale radiale della funzione di coppia. In effetti se facciamo una simulazione Montecarlo, o una misura sperimentale di diffrazione, possiamo misurare la  $g(r'')$ .

Rimane il problema dell'energia cinetica. L'energia cinetica l'abbiamo calcolata nel limite Hartree-Fock, ed era quella di elettroni indipendenti. Quindi l'energia cinetica nel caso analitica aumenterà (quella Hartree-Fock era la minima energia cinetica possibile).

Dobbiamo calcolare l'aumento di energia cinetica rispetto al caso Hartree-Fock. Se conosciamo la funzione d'onda  $|A\rangle$  possiamo ottenerla, tuttavia esiste un trucco per scrivere anche l'energia cinetica in funzione della correlazione di coppie  $g$ . Per applicare il trucco abbiamo bisogno di introdurre il teorema di Hellmann-Feynman, che sarà molto utile anche in seguito.

### 3.7.1 Teorema di Hellman-Feynman

Questo teorema è stato sviluppato per calcolare le forze sugli atomi. Ne enunciamo ora una forma più generale. Supponiamo di avere una Hamiltoniana quantistica che dipende da un parametro classico  $\lambda$  (ad esempio attraverso l'approssimazione adiabatica). Un esempio è l'hamiltoniana quantistica degli elettroni e  $\lambda$  essere le posizioni atomiche.

$$\forall \lambda \quad H^\lambda |A_i^\lambda\rangle = \varepsilon_i^\lambda |A_i^\lambda\rangle \quad \langle A_i^\lambda | A_j^\lambda \rangle = \delta_{ij} \quad (3.32)$$

Date queste condizioni:

$$\varepsilon_i^\lambda = \langle A_i^\lambda | H^\lambda | A_i^\lambda \rangle \quad (3.33)$$

Calcoliamo la derivata degli autovalori dell'hamiltoniana rispetto al parametro classico  $\lambda$ .

$$\frac{d\varepsilon_i^\lambda}{d\lambda} = \langle A_i^\lambda | \frac{dH^\lambda}{d\lambda} | A_i^\lambda \rangle + \left[ \frac{d\langle A_i^\lambda |}{d\lambda} H^\lambda | A_i^\lambda \rangle + \langle A_i^\lambda | H_i^\lambda \frac{d|A_i^\lambda\rangle}{d\lambda} \right] \quad (3.34)$$

$$\frac{d\varepsilon_i^\lambda}{d\lambda} = \langle A_i^\lambda | \frac{dH^\lambda}{d\lambda} | A_i^\lambda \rangle + \varepsilon_i^\lambda \left[ \frac{d\langle A_i^\lambda |}{d\lambda} | A_i^\lambda \rangle + \langle A_i^\lambda | \frac{d|A_i^\lambda\rangle}{d\lambda} \right] \quad (3.35)$$

$$\frac{d\varepsilon_i^\lambda}{d\lambda} = \langle A_i^\lambda | \frac{dH^\lambda}{d\lambda} | A_i^\lambda \rangle + \varepsilon_i^\lambda \frac{d}{d\lambda} \langle A_i^\lambda | A_i^\lambda \rangle \quad (3.36)$$

$$\frac{d\varepsilon_i^\lambda}{d\lambda} = \langle A_i^\lambda | \frac{dH^\lambda}{d\lambda} | A_i^\lambda \rangle \quad (3.37)$$

Quindi le forze sugli atomi sono date dal valore atteso dalla derivata dell'hamiltoniana.

### 3.7.2 Energia cinetica interagente

L'energia cinetica interagente può essere calcolata in funzione della correlazione delle coppie. Usiamo un trucco, mettiamo un parametro  $\lambda$  nella Hamiltoniana per spegnere adiabaticamente l'interazione elettrone elettrone.

$$H^\lambda \quad e^2 \longrightarrow \lambda e^2$$

In modo che  $\lambda = 0$  corrisponda al caso non interagente (HF è esatta), e per  $\lambda = 1$  è il caso interagente. Questo è un modo di spegnere e accendere l'interazione.

Possiamo scrivere che l'energia di Ground state esatta è

$$\frac{E_{Esatta}^{GS}}{N} = E_{Esatta}^{GS}(\lambda = 0) + \int_0^1 d\lambda \frac{dE_{GS}^\lambda}{d\lambda} \quad (3.38)$$

Facciamo un'integrazione nell'accensione adiabatica. Questo è molto interessante perché per  $\lambda = 0$  l'energia totale corrisponde all'energia cinetica Hartree-Fock:

$$\frac{E_{esatta}^{GS}}{N} = T^{HF} + \frac{1}{N} \int_0^1 d\lambda \frac{dE_{GS}}{d\lambda} \quad (3.39)$$

Usiamo il teorema di Hellmann-Feynman:

$$\frac{1}{N} \frac{dE_{GS}}{d\lambda} = \frac{1}{N} \bar{E}_{|A^\lambda\rangle}^{2e} \quad (3.40)$$

Dove abbiamo sfruttato che gli unici termini dell'hamiltoniana che dipendono da  $\lambda$  sono il termine di interazione a due elettroni e il termine di Hartree. C'è una dipendenza da  $\lambda$  nella funzione di correlazione.

$$\frac{1}{N} \frac{dE_{GS}}{d\lambda} = \frac{1}{N} T^{HF} + \rho_I \int d^3r [g_\lambda(r) - 1] \frac{e^2}{2r} \quad (3.41)$$

Questa ci dà l'energia totale, vogliamo l'aumento di energia cinetica rispetto al caso non interagente. Bisogna quindi sottrarre all'energia totale l'energia coulombiana e di Hartree, e l'energia cinetica non interagente:

$$\frac{1}{N} \langle A | \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m_e} | A \rangle = \frac{T^{HF}}{N} + \rho_I \int_0^1 d\lambda \int d^3r [g_\lambda(r) - g(r)] \frac{e^2}{2r} \quad (3.42)$$

Con questo trucco non dobbiamo calcolarci il laplaciano della funzione d'onda, abbiamo tolto il laplaciano e sostituito con l'integrale di una funzione radiale. La  $g(r)$  permette quindi di calcolare sia il termine Coulombiano che l'energia cinetica.

Ora però il calcolo sembra essere molto costoso, poiché abbiamo bisogno della  $g_\lambda(r)$  per ogni valore di  $\lambda$ . In realtà esiste una legge di scala per il Jellium per ottenere la  $g^\lambda(r)$  partendo dal conto della  $g(r)$  per  $\lambda = 1$ .

### 3.7.3 Legge di scala per la $g(r)$

Abbiamo la funzione di correlazione di coppie, funzione del parametro adiabatico  $\lambda$ :

$$g^\lambda(r, \rho_I) \quad (3.43)$$

Abbiamo che, in unità ridotte. Possiamo calcolare la funzione  $g(r)$  nelle nuove variabili

$$\tilde{r} = \frac{r}{r_{ee}} \quad \tilde{g} \left( \frac{r}{a_0 r_s^\lambda}, r_s^\lambda \right) \quad (3.44)$$

In queste variabili ridotte in realtà la funzione d'onda nelle variabili ridotte dipende solo dal valore di  $r_s$ . Quindi  $\tilde{g}$  dipende solo da  $r_s^\lambda$ .

$$r_s^\lambda = \left( \frac{3\lambda^3 e^6 m_e^3}{4\pi \hbar^6 \rho_I} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (3.45)$$

Facendo variare  $\lambda$  facciamo variare  $r_s$ . Quindi per far variare  $\lambda$  o facciamo variare  $\lambda$ , o la densità.

Quindi usando la  $g(r)$  calcolata a tante densità si può calcolare la  $g(r)$  al variare di  $\lambda$ :

$$g^\lambda(r, \rho_I) = \tilde{g} \left( \frac{\lambda r}{a_0 (\lambda r_s)}, \lambda r_s \right) = g \left( \lambda r, \frac{\rho_i}{\lambda^3} \right)$$

Da cui data la  $g$  calcolata a tante densità diverse otteniamo anche la  $g$  calcolata a tante  $\lambda$  diverse. Tutto questo vale fin quando non abbiamo transizioni di fase del primo ordine, che generano una discontinuità in  $\lambda$ .

### 3.8 Struttura a bande in Hartree-Fock (Jellium)

Fino ad ora ci siamo concentrati sull'energia totale. L'arpes non è una proprietà di stato fondamentale. Vediamo la struttura a bande, nel caso del Jellium.

$$\varepsilon_{\vec{k}}^{HF} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e} + \underbrace{\langle \vec{k} | H^x | \vec{k} \rangle}_{\varepsilon_{\vec{k}}^x} \quad (3.46)$$

Dove  $\langle \vec{r} | \vec{k} \rangle = \frac{e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}}{\sqrt{V}}$ . La correzione rispetto all'elettrone libero introdotta da Hartree-Fock è il termine di scambio.

$$\varepsilon_{\vec{k}}^x = - \int d^3r d^3r' \frac{e^{-i\vec{k}\cdot(\vec{r}-\vec{r}')}}{V} \frac{e^2}{|\vec{r}-\vec{r}'|} \int_{k' < k_f} \frac{d^3k'}{(2\pi)^3} e^{i\vec{k}'\cdot(\vec{r}-\vec{r}')} \quad (3.47)$$

Questo integrale può essere fatto velocemente:

$$\varepsilon_{\vec{k}}^x = -e^2 \frac{2k_f}{\pi} F\left(\frac{k}{k_f}\right) \quad F(x) = \frac{1}{2} + \frac{1-x^2}{4x} \ln \left| \frac{1+x}{1-x} \right| \quad (3.48)$$

La cosa interessante è studiare il limiti di questa funzione:

$$F(0) = 1 \quad F(1) = \frac{1}{2}$$

Ripiazzando i valori in unità di Ry otteniamo:

$$\varepsilon_{\vec{k}}^x = -\frac{4}{\pi} \left(\frac{9\pi}{4}\right)^{\frac{1}{3}} \text{Ry} \frac{1}{r_s} F(x) \quad (3.49)$$

$$\varepsilon_{\vec{k}}^x = -\frac{2.44}{r_s} \text{Ry} F(x) \quad (3.50)$$

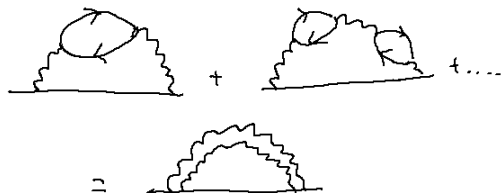
Questa può essere rappresentata insieme all'energia cinetica per vedere chi dei due è più importante.

$$\varepsilon_{\vec{k}}^{cin} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e} = \left(\frac{9\pi}{4}\right)^{\frac{2}{3}} \frac{1}{r_s^2} x^2 \text{Ry} = \frac{3.68}{r_s^2} x^2 \text{Ry} \quad (3.51)$$

Per piccoli valori di  $r_s$  domina l'energia cinetica. Il termine di scambio che diventa più importante quando  $r_s$  diventa più grande. L'energia di interazione mi abbassa la banda. Quello che abbiamo è che la correzione HF rispetto al caso libero è più grande per piccoli  $k$  (per via della funzione  $F(x)$ ). Quindi la banda viene allargata nel caso interagente. Al  $k_f$  la funzione è continua ma pendenza è infinita. Questo ci da un fastidio enorme, perché la velocità di gruppo degli elettroni HF è infinita, quindi tutte le proprietà fisiche sono stimate tremende. Questo è un errore grave della soluzione Hartree-Fock.

La teoria  $GW$  permette di avere un conto molto più preciso. Si vede che la struttura a bande fa veramente schifo Hartree-Fock nel Jellium.

Hartree-Fock fa così schifo perché non è fatto per predire la struttura a bande. L'altra cosa è che a livello diagrammatico manca qualcosa. L'interazione tra due elettroni viene schermata dalla risposta di tutti gli altri. Mancano diagrammi di schermatura dentro hartreeforck: Per passare da Hartree-Fock



a GW occorre tener conto della schermatura del potenziale, quindi si passa rinormalizzando il termine di Fock:

$$\frac{4\pi e^2}{q^2} \rightarrow \frac{1}{\varepsilon(q, \omega)} \frac{4\pi e^2}{q^2} \quad (3.52)$$

Quindi Hartree-Fock da una buona struttura a bande quando la costante dielettrica è piccola, in questo caso  $HF \sim GW$ . Quanto è  $\varepsilon$  in un metallo? È lo scudo di Thomas-Fermi.

$$\lim_{\substack{q \rightarrow 0 \\ \omega \rightarrow 0}} \varepsilon(q, \omega) \rightarrow \infty \quad (3.53)$$

Quindi nel metallo quello che avviene vuol dire che sopprime tantissimo il termine di scambio schermato, questo è il motivo per cui il termine di scambio in HF è in realtà quasi totalmente soppresso e addirittura è meglio il sistema libero che trascura il termine di Scambio.

Nel silicio abbiamo  $\varepsilon_r = 11$ , in  $\text{SiO}_2$  è  $\varepsilon_r = 5$  e in  $\text{NaCl}$   $\varepsilon_r = 2.35$ .

Questo vuol dire che più la costante dielettrica è bassa, più si può sperare che faccia meglio. Altra cosa è che Hartree-Fock funziona bene negli atomi e nelle molecole, dove la schermatura del potenziale coulombiano è minore.

## Capitolo 4

# Density Functional Theory

Hartree-Fock non è una teoria quantitativamente interessante, ed è un punto di partenza da cui partire.

In Hartree-Fock dalla Hamiltoniana esatta cerchiamo la funzione d'onda di singola particella migliore con l'hamiltoniana effettiva. Con DFT invece si costruisce un formalismo che ci permette di agire anche sulla parte di Hamiltoniana. L'articolo originale in letteratura è il lavoro di Hohenberg e Köhn. L'idea alla base della DFT è l'uso della densità elettronica  $\rho(r)$  come variabile di base.

Voliamo considerare un mapping, relazione 1 a 1 tra il sistema interagente che ha come densità elettronica  $\rho$  e uno non interagente con la stessa densità elettronica in cui cambia l'hamiltoniana.

### 4.1 Teorema di Hohenberg e Köhn

Dato un sistema ad  $N$  elettroni interagenti, in assenza di Spin-Orbita e campo magnetico esterno, e con ground state non degenero, la densità di carica di stato fondamentale è univocamente determinata dal potenziale esterno.

Questo vuol dire che, data la densità elettronica di stato fondamentale, definita nel seguente modo dalla funzione d'onda di ground-state:

$$\rho(\vec{r}) = \langle \Psi_{GS} | \sum_{i=1}^N \sum_s |\vec{r}, s\rangle_i \langle \vec{r}, s | \Psi_{GS} \rangle \quad (4.1)$$

Se esiste un  $V'_{EXT}(\vec{r})$  che genera la stessa densità di stato fondamentale  $\rho(\vec{r})$ , ne segue che:

$$V'_{EXT}(\vec{r}) = V_{EXT}(\vec{r}) + c \quad (4.2)$$

Procediamo a dimostrarlo. Supponiamo di avere una funzione d'onda qualsiasi  $|B\rangle$ , consideriamo il valore di aspettazione di questa funzione d'onda sull'hamiltoniana di questo sistema:

$$\langle B | [T_e + V_{ee} + V_{EXT}] | B \rangle \quad (4.3)$$

Possiamo considerare due termini:

$$\langle B | [T_e + V_{ee}] | B \rangle + \underbrace{\langle B | V_{ext} | B \rangle}_{\int d^3r V_{ext}(r) \rho(\vec{r})} \quad (4.4)$$

Il potenziale esterno agisce sulla funzione d'onda attraverso la densità di carica.

Consideriamo due sistemi distinti, con potenziali esterni (il reticolo ionico) differenti  $V_{ext}$  e  $V'_{ext}$ .

$$\begin{aligned} V_{EXT}(r) &\rightarrow |\psi_{gs}\rangle & \rho_{|\psi_{GS}\rangle} & E_{GS} \\ V'_{EXT}(\vec{r}) &\rightarrow |\psi'_{GS}\rangle & \rho_{|\psi'_{GS}\rangle} & E'_{GS} \end{aligned} \quad (4.5)$$

Dobbiamo dimostrare che

$$\rho_{|\psi'_{GS}\rangle}(\vec{r}) = \rho_{|\psi_{GS}\rangle}(\vec{r}) \quad \Leftrightarrow \quad V'_{ext}(\vec{r}) = V_{ext}(\vec{r}) + c$$

Se i due potenziali sono uguali è banalmente vero che le distribuzioni di carica devono coincidere, poiché è la stessa Hamiltoniana.

Meno ovvio che se le distribuzioni di carica sono uguali allora lo devono essere anche le due Hamiltoniane che lo generano. In generale l'uguaglianza tra le due densità di carica porta alla relazione seguente tra le funzioni d'onda di ground-state:

$$\langle r|\psi_{gs}\rangle = e^{i\varphi(r)} \langle r|\psi'_{gs}\rangle \quad (4.6)$$

Quindi le due funzioni d'onda possono essere distinte. Analizziamo prima il caso in cui il fattore di fase  $\varphi$  non dipenda dalla posizione:

$$|\psi_{GS}\rangle = e^{i\varphi} |\psi'_{GS}\rangle$$

Possiamo costruire un  $\Delta V_{EXT}(\vec{r})$ :

$$\Delta V_{ext}(\vec{r}) = V_{ext}(\vec{r}) - V'_{ext}(\vec{r}) - \left( \frac{E_{GS}}{N} - \frac{E'_{GS}}{N} \right) \quad (4.7)$$

$$H |\psi_{GS}\rangle = E_{GS} |\psi_{GS}\rangle \quad (4.8)$$

$$H' |\psi'_{GS}\rangle = E'_{GS} |\psi'_{GS}\rangle \quad (4.9)$$

Sottraiamo le due equazioni sfruttando l'uguaglianza delle due funzioni d'onda (abbiamo sempre la libera scelta del fattore di fase davanti alla funzione d'onda, grazie all'invarianza di gauge).

$$(H - H') |\psi_{gs}\rangle = [V_{ext}(\vec{r}) - V'_{ext}(\vec{r})] |\psi_{GS}\rangle = (E_{GS} - E'_{GS}) |\psi_{GS}\rangle \quad (4.10)$$

$$\sum_{i=1}^N \Delta V_{ext}(\vec{r}_i) |\psi_{GS}\rangle = 0 \quad (4.11)$$

Questo oggetto è equivalente a dire che:

$$[\Delta V_{ext}(\vec{r}_1) + \Delta V_{ext}(\vec{r}_2) + \dots] \psi_{gs}(\vec{r}_1, s_1, \vec{r}_2, s_2, \dots) = 0 \quad (4.12)$$

Questo può essere uguale a zero o se la funzione d'onda è nulla o se il  $\Delta V$  è nulla. nella funzione d'onda a  $N$  corpi è nulla solo lungo i piani nodali, che però hanno misura nulla, questo implica che:

$$\sum_i \Delta V_{ext}(\vec{r}_i) = 0 \quad \Rightarrow \quad \Delta V_{ext}(\vec{r}) = 0 \quad (4.13)$$

Questo era il caso triviale in cui le due funzioni d'onda sono supposte uguali. Vediamo ora il caso in cui  $|\psi_{GS}\rangle \neq e^{i\varphi} |\psi'_{GS}\rangle$ , ossia se il fattore di fase nell'equazione (4.6) dipende in modo non banale dalla posizione. Partiamo dalla relazione:

$$\langle \Psi_{GS} | H' | \Psi_{GS} \rangle > \langle \Psi'_{GS} | H' | \Psi'_{GS} \rangle = E'_{GS} \quad (4.14)$$

Questa disuguaglianza è garantita dal principio variazionale e dal fatto che il Ground-State non è degenere.

$$\langle \Psi_{GS} | H' | \Psi_{GS} \rangle = \langle \Psi_{GS} | H | \Psi_{GS} \rangle + \langle \Psi_{GS} | V'_{ext} - V_{ext} | \Psi_{GS} \rangle > E'_{GS} \quad (4.15)$$

$$E_{GS} + \int d^3r \rho_{|\psi_{GS}\rangle}(\vec{r}) (V'_{ext}(\vec{r}) - V_{ext}(\vec{r})) > E'_{GS} \quad (4.16)$$

Possiamo ripetere gli stessi passaggi scambiando dove c'è un primo e dove non c'è il primo:

$$E'_{GS} + \int d^3r \rho_{|\psi'_{GS}\rangle}(\vec{r}) (V_{ext}(\vec{r}) - V'_{ext}(\vec{r})) > E_{GS} \quad (4.17)$$

Per ipotesi le due densità sono uguali. A questo punto possiamo sommare le due equazioni:

$$E'_{GS} + E_{GS} > E'_{GS} + E_{GS} \quad \text{ASSURDO} \quad (4.18)$$

Per assurdo le due funzioni d'onda non possono mai essere diverse!

Questo teorema ha una conseguenza importantissima, possiamo usare la densità di carica come variabile di base per descrivere il sistema, perché è in rapporto 1 a 1 con la funzione d'onda e con l'hamiltoniana!

$$\forall \rho(\vec{r}) \exists V_{ext}(\vec{r}) + c \text{ con GS } |\psi_{GS}\rangle : \rho(\vec{r}) = \langle \psi_{GS} | \sum_{is} \vec{r}_i, s \rangle \langle \vec{r}_i, s | \psi_{GS} \rangle \quad (4.19)$$

Questo potenziale possiamo considerarlo come un funzionale di  $\rho(\vec{r})$ :

$$V_{ext}[\rho(\vec{r}), \vec{r}] \quad |\psi_{GS}\rangle[\rho(\vec{r})] \quad (4.20)$$

Visto che dalla funzione d'onda calcoliamo tutte le proprietà, vuol dire che tutte le proprietà fisiche sono calcolabili dalla densità elettronica di Ground-State.

## 4.2 Funzionale energia

Data la  $\rho(\vec{r})$  abbiamo una funzione d'onda  $|\psi[\rho]\rangle$  di ground state del sistema.

Possiamo definire un funzionale  $F$  della densità:

$$F[\rho] = \langle \psi[\rho] | T_e + V_{ee} | \psi[\rho] \rangle \quad (4.21)$$

Dobbiamo supporre che la densità di carica sia associata ad un problema ad  $N$  elettroni:

$$\int d^3r \rho(\vec{r}) = N \quad (4.22)$$

Questo funzionale è del tutto universale, non fa riferimento ad uno specifico potenziale esterno, solo al numero di elettroni.



Possiamo definire un secondo funzionale, che rappresenta l'energia totale.

$$E[\rho] = F[\rho] + \int d^3r \rho(\vec{r}) V_{ext}(\vec{r}) \quad (4.23)$$

Questo funzionale dipende dal particolare problema, ma in modo lineare a  $\rho$ . La prima proprietà è che

$$E[\rho] = \langle \psi[\rho] | \overbrace{T_e + V_{ee} + V_{ext}}^H | \psi[\rho] \rangle \geq E_{GS}^H \quad (4.24)$$

Questo definisce un principio variazionale, da cui abbiamo:

$$\min_{\int d^3r \rho(\vec{r}) = N} E[\rho] = E_{GS} \quad (4.25)$$

Al minimo si verifica che:

$$\rho(\vec{r}) = \rho_{GS}(\vec{r}) \quad (4.26)$$

Abbiamo un principio variazionale non più sulle funzioni d'onda ma sulle densità. Mentre Hartree-Fock è un principio variazionale sulle funzioni d'onda, in un sottospazio, qui abbiamo un principio variazionale nelle densità, non stiamo restringendo lo spazio delle funzioni d'onda, perché è molto più semplice.

### 4.3 Approssimazione Thomas-Fermi

In teoria abbiamo definito un principio variazionale esatto sulle densità di carica, che ha la stessa complessità di Hartree-Fock, poiché dipende da una funzione delle sole variabili spaziali. Tuttavia, la teoria così come l'abbiamo vista è completamente inutile, perché il funzionale  $F[\rho]$  è impossibile da trovare. Per procedere con i calcoli occorre approssimare  $F$ . A questo punto diventa estremamente potente come metodo.

L'approssimazione più semplice possibile che si può fare è quella di Thomas-Fermi. Questo  $F$  di Thomas-Fermi è stato sviluppato molto prima di density-functional-theory, per calcolare la dimensione degli atomi pesanti, ma può essere vista come la prima applicazione dell'approssimazione di  $F$  nella DFT.

$$F[\rho] \approx F_{TM}[\rho] \quad (4.27)$$

$$F_{TM}[\rho] = \int d^3r t[\rho(\vec{r})] + \underbrace{\frac{1}{2} \int d^3r d^3r' \frac{e^2 \rho(\vec{r}) \rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|}}_{E_H[\rho]} \quad (4.28)$$

L'energia di Hartree simula la parte di interazione elettrone elettrone. Il termine  $t[\rho]$  è la densità di energia cinetica per lo stato fondamentale non interagente di un Jellium 3D con densità  $\rho_I = \rho$ .

$$t[\rho] = A \rho^{\frac{5}{3}} \quad A = \frac{\hbar^2}{m} \frac{3}{10} (3\pi^2)^{\frac{4}{3}} \quad (4.29)$$

Potremmo aggiungere anche il termine di scambio, migliorerebbe un po' ma storicamente si usa questo. Facendo così otteniamo la teoria di Thomas-Fermi. Vediamo che equazioni arrivano da questa teoria.

$$E_{TF}^{GS} = \min_{\rho} \left[ F_{TF}[\rho] + \int d^3r \rho(r) V_{ext}(\vec{r}) \right] \quad (4.30)$$

Questa è una minimizzazione vincolata, usiamo i moltiplicatori di Lagrange.

$$\frac{d}{d\rho(\vec{r})} \left\{ F_{TF}[\rho] + \int d^3r \rho(r) V_{ext}(\vec{r}) + \mu \left[ N - \int d^3r \rho(\vec{r}) \right] \right\} = 0 \quad (4.31)$$

Con  $\mu$  moltiplicatore di Lagrange. La derivata funzionale mi da le equazioni di Thomas-Fermi.

$$\begin{cases} \frac{5}{3} A \rho^{\frac{2}{3}}(\vec{r}) + V_H[\rho](\vec{r}) + V_{ext}(\vec{r}) = \mu \\ \int d^3r \rho(\vec{r}) = N \end{cases} \quad (4.32)$$

Vuol dire che dobbiamo risolvere queste equazioni, che sono equazioni autocoeerenti è come quella Hartree-Fock. Qui  $\mu$  è scelto in modo da soddisfare il la condizione:

$$\int d^3r \rho(\vec{r}) = N \quad (4.33)$$

Quindi  $\mu$  rappresenta il potenziale chimico, che mi fissa il numero di elettroni. Questa teoria ha molti problemi, ma è buona per avere una stima rapida delle cose.

I problemi sono una bassa precisione, manca la struttura a shell degli atomi, non si riesce a fare la tavola periodica, e manca nella descrizione del legame chimico. Due atomi non formano mai un legame.

## 4.4 Funzionale di Khon-Sham

Il modo più semplice per andare oltre Thomas-Fermi è quello di sviluppare un mapping preciso tra caso non interagente e caso interagente.

Questo lavoro è stato fatto da Khon-Sham, PRA-140,1133 del 1965. Si cerca di trovare una corrispondenza 1 a 1 tra un sistema a  $N$  elettroni interagenti e un sistema a  $N$  elettroni non interagenti. La condizione di questo mapping è che la densità di carica di ground state sia uguale nei due sistemi.

Il teorema di Hohenberg e Khon si basava solo sul potenziale esterno. In entrambi i casi si può applicare il teorema di Hohenberg e Khon. Il potenziale esterno è dato e corrisponde al potenziale tra nuclei ed elettroni.

Dato questo potenziale esterno avremo una densità di carica  $\rho$  di Ground-State del sistema interagente. Data questa  $\rho$ , grazie al teorema Hohenberg e Kohn, esiste a meno di una costante additiva un potenziale esterno  $V_{KS}(r)$  associato ad un sistema non interagente, che genera la densità di ground state uguale a quella del sistema interagente.

Nel caso di Hartree-Fock il mapping non preservava la densità di carica.

A questo punto possiamo definire un Hamiltoniana ad un corpo, di Kohn-Sham, con il potenziale  $V_{KS}$ :

$$H_{KS} = \frac{p^2}{2m_e} + V_{KS}(\vec{r}) \quad (4.34)$$

Questa è un hamiltoniana di singola particella. Il ground state è uguale a quella del sistema interagente. Il ground-state dell'hamiltoniana non interagente lo costruiamo attraverso il determinante di Slater considerando gli  $i$  autostati più bassi di questa hamiltoniana.

$$|GS\rangle_{KS} = |SD_{\psi_{KS}^i}\rangle \quad (4.35)$$

I singoli autostati  $|\psi_{KS}\rangle$  sono detti orbitali di singola particella di Kohn e Sham. Per costruzioni possiamo ottenere la  $\rho$  di ground state (ricordiamoci che stiamo trascurando gli effetti dello spin, quindi metiamo il sistema in una configurazione più bassa di energia possibile):

$$\rho_{GS}(\vec{r}) = 2 \sum_{i=1}^{\frac{N}{2}} \langle \psi_{KS}^i | \vec{r} \rangle \langle \vec{r} | \psi_{KS}^i \rangle \quad (4.36)$$

Che è anche quella del caso interagente. Per il teorema di Hohenberg e Kohn tutto è un funzionale universale della densità. Pertanto abbiamo che:

$$V_{KS}[\rho(\vec{r})](\vec{r}) = \{ |\psi_{KS}^i[\rho]\rangle \} \quad (4.37)$$

Sia il potenziale che gli orbitali di Kohn e Sham sono funzionali della densità elettronica.

Definiamo il funzionale energia nell'approccio di Kohn-Sham. Il funzionale DFT più generale è:

$$E[\rho] = F[\rho] + \int d^3r \rho(\vec{r}) V_{ext}(\vec{r}) \quad (4.38)$$

Spezziamo la  $F$  in vari termini usando la formulazione di Kohn e Sham. Dobbiamo definire i contributi ausiliari. Definiamo un funzionale energia cinetica (che non è la vera energia cinetica, per cui serve la funzione d'onda a  $N$  corpi)

$$T_0[\rho] = 2 \sum_{i=1}^{\frac{N}{2}} \langle \psi_{KS}^i[\rho] | \frac{p^2}{2m_e} | \psi_{KS}^i[\rho] \rangle \quad (4.39)$$

Questa è l'energia cinetica del sistema di Kohn e Sham, non interagente. L'altro termine che vogliamo estrarre è l'energia di Hartree esatta.

$$V_H[\rho] = \frac{1}{2} \int d^3r d^3r' \frac{e^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \rho(\vec{r}) \rho(\vec{r}') \quad (4.40)$$

Definiam il funzionale energia di scambio e correlazione:

$$E_{XC}[\rho] = F[\rho] - T_0[\rho] - E_H[\rho] \quad (4.41)$$

Date queste definizioni otteniamo un nuovo modo di scrivere l'energia totale:

$$E[\rho] = T_0[\rho] + E_H[\rho] + \overbrace{E_{XC}[\rho]}^{E_{KS}[\rho]} + \int d^3r V_{ext}(\vec{r}) \rho(\vec{r}) \quad (4.42)$$

Per analogia gli ultimi tre termini sono detti energia di Kohn e Sham.

Tutte le difficoltà del problema a  $N$  corpi sono dentro il potenziale di Scambio e correlazione. Il vantaggio di questo oggetto è che possiamo approssimare il potenziale di scambio e correlazione.

Siccome tra orbitali di Kohn e Sham e densità c'è un rapporto 1 a 1 con la densità, è più semplice lavorare con gli orbitali di Kohn e Sham piuttosto che con la densità.

Quello che vogliamo fare è usare gli orbitali di Kohn e Sham come parametro di minimizzazione.

Dato  $V_{ext}(\vec{r})$  l'energia del ground state si ottiene come:

$$E_{GS} = \min_{\int d^3r \rho(\vec{r})=N} E[\rho] = \min_{\substack{\{\psi_{KS}^i\}_{i=1, \dots, \frac{N}{2}} \\ \langle \psi_i | \psi_j \rangle = \delta_{ij}}} E[\rho(\psi_{KS}^i)] \quad (4.43)$$

#### 4.4.1 Relazione tra potenziale e funzionale di Kohn-Sham

Dobbiamo capire la relazione tra il potenziale di Kohn e Sham e il funzionale di Kohn e Sham, in modo da procedere nei calcoli.

Vogliamo quindi una formula costruttiva esplicita del potenziale di Kohn e Sham. Per far questo richiediamo che la condizione di minimo di equazione (4.43) sia soddisfatta:

$$\forall k = 1 \dots \frac{N}{2} \quad \frac{d}{d \langle \psi^k |} \left[ E[\{\psi_i\}_{i=1 \dots \frac{N}{2}}] - \sum_{ij} 2\lambda_{ij} (\langle \psi_j | \psi_i \rangle - \delta_{ji}) \right] = 0 \quad (4.44)$$

Dobbiamo fare la derivata di tutti i pezzettini. il grosso vantaggio di usare gli orbitali è che l'energia cinetica  $T_0$  è espressa in modo banale per gli orbitali:

$$\frac{d}{d \langle \psi^k |} T_0 = 4 \frac{p^2}{2m_e} |\psi\rangle_k \quad (4.45)$$

Dove abbiamo usato la relazione (3.6) e tenuto conto di un fattore 2 per la molteplicità di spin.

$$\frac{d}{d \langle \psi^k |} \rho(\vec{r}) = 2 \frac{d}{d \langle \psi^k |} \sum_{i=1}^{\frac{N}{2}} \langle \psi_i | \vec{r} \rangle \langle \vec{r} | \psi_i \rangle = 4 |\vec{r}\rangle \langle \vec{r} | \psi^k \rangle \quad (4.46)$$

$$\frac{dE_H}{d \langle \psi^k |} = \int d^3r \frac{\delta E_H}{\delta \rho(\vec{r})} \frac{d\rho(\vec{r})}{d \langle \psi^k |} \quad (4.47)$$

$$E_H = \int d^3r_1 d^3r_2 \frac{e^2}{2|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \rho(\vec{r}_1) \rho(\vec{r}_2) \quad (4.48)$$

$$\frac{\delta E_H}{\delta \rho(\vec{r})} = \int d^3r_1 \frac{e^2}{|\vec{r} - \vec{r}_1|} \rho(\vec{r}_1) \quad (4.49)$$

$$\frac{dE_H}{d \langle \psi^k |} = 4 \int d^3r d^3r' \frac{e^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \rho(\vec{r}') |\vec{r}\rangle \langle \vec{r}' | \psi^k \rangle \quad (4.50)$$

Tutto questo è uguale a

$$\frac{dE_H}{d \langle \psi^k |} = 4 \int d^3\vec{r} |\vec{r}\rangle \langle \vec{r} | V_H(\vec{r}) | \psi^k \rangle \quad V_H(\vec{r}) = \int d^3r' \frac{e^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \rho(\vec{r}') \quad (4.51)$$

Riconosciamo l'identità in  $\vec{r}$ , siccome  $V_H$  è diagonale nella base di  $\vec{r}$ , possiamo riscrivere l'espressione in termine operatoriale:

$$\frac{dE_H}{d\langle\psi_k|} = 4V_H |\psi_k\rangle \quad (4.52)$$

Il termine di scambio e correlazione può essere dedotto allo stesso modo:

$$\frac{dE_{xc}}{d\langle\psi_k|} = \int d^3r \frac{\delta E_{XC}}{\delta\rho(\vec{r})} \frac{d\rho}{d\langle\psi_k|} = 4 \int d^3r |\vec{r}\rangle \langle\vec{r}|\hat{V}_{XC}(\vec{r})|\psi_k\rangle \quad (4.53)$$

Dove il potenziale di scambio e correlazione è:

$$V_{XC}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{XC}[\rho]}{\delta\rho(\vec{r})} \quad (4.54)$$

E la più semplice di tutte, la derivata del potenziale esterno:

$$\frac{d}{d\langle\psi_k|} \int d^3r \rho(\vec{r}) V_{ext}(r) = 4V_{ext}(\vec{r}) |\psi_k\rangle \quad (4.55)$$

Al minimo abbiamo:

$$\forall k \quad \left[ \frac{p^2}{2m_e} + V_H[\rho](\vec{r}) + V_{xc}[\rho](\vec{r}) + V_{ext}(\vec{r}) \right] |\psi_k\rangle = \sum_i |\psi_i\rangle \lambda_{ik} \quad (4.56)$$

Come nel caso di Hartree-Fock, la matrice  $\lambda$  è simmetrica, possiamo scegliere la base in cui  $\lambda_{ij}$  è diagonale.

$$\left[ \frac{p^2}{2m_e} + V_H[\rho](\vec{r}) + V_{xc}[\rho](\vec{r}) + V_{ext}(\vec{r}) \right] |\tilde{\psi}_k\rangle = \varepsilon_k |\tilde{\psi}_k\rangle \quad (4.57)$$

Al minimo abbiamo che  $\rho(\vec{r})$  diventa la densità di ground state, e le  $|\tilde{\psi}_k\rangle$  sono gli autovettori con autovalori più bassi dell'hamiltoniana di singola particella che riproduce  $\rho$ . Da cui abbiamo

$$|\tilde{\psi}_k\rangle = |\psi_{KS}^k\rangle \quad (4.58)$$

Da cui abbiamo anche ottenuto l'hamiltoniana di Kohn e Sham:

$$H_{KS} = \frac{p^2}{2m_e} + V_H[\rho](\vec{r}) + V_{xc}[\rho](\vec{r}) + V_{ext}(\vec{r}) \quad (4.59)$$

Da cui abbiamo trovato il potenziale di Kohn e Sham:

$$V_{KS}[\rho](\vec{r}) = V_H[\rho](\vec{r}) + V_{xc}[\rho](\vec{r}) + V_{ext}(\vec{r}) \quad (4.60)$$

Questo è un potenziale di singola particella autoc coerente.

Tutto questo è una teoria esatta, non c'è nessuna approssimazione. Purtroppo non conosciamo l'espressione del potenziale di scambio e correlazione.

## 4.5 Approssimazione di densità locale

Il primo potenziale di scambio e correlazione proposto da Khon-Sham per i loro conti è detto di *Local density approximation* (LDA).

L'approssimazione LDA consiste di:

$$E_{XC}[\rho] \approx E_{XC}^{LDA}[\rho] \quad (4.61)$$

$$E_{XC}^{LDA}[\rho] = \int d^3r \rho(\vec{r}) \epsilon_{xc}(\rho(\vec{r})) \quad (4.62)$$

Dove l'energia di scambio e correlazione è quella per elettrone di un Jellium 3D con densità  $\rho_I = x$ . Questa funzione si può ottenere grazie a dei conti molto accurati di Quantum-Monte-Carlo.

Per definizione questa teoria è esatta nel Jellium. Il potenziale di scambio e correlazione LDA sarà:

$$V_{XC}[\rho](\vec{r}) = f(\rho(\vec{r})) = \epsilon_{xc}(\rho(\vec{r})) + \rho(\vec{r}) \left. \frac{\partial \epsilon_{xc}}{\partial x} \right|_{x=\rho(\vec{r})} \quad (4.63)$$

Quando Khon e Sham l'hanno presentata nessuno aveva fatto i conti, la cosa impressionante è che il risultato è stato sorprendente.

LDA ha come vantaggi che è in grado di riprodurre la struttura a shell (riproduce la tavola periodica), descrive il legame chimico. Queste due cose le fa anche Hartree-Fock. Il fatto di aver estratto gli orbitali di singola particella fa sì che possiamo definire la struttura a shell. Se facciamo i legami covalenti otteniamo che si ha un errore dell' 1-2% nella lunghezza dei legami (per legami forti, covalenti o metallici). Le frequenze vibrazionali sono stimate con un errore dell'1-4 %, computazionalmente è meno costoso di Hartree-Fock, perché l'operatore è locale (mentre lo scambio di Hartree-Fock è non locale).

Numericamente si riesce a trattare sistemi con qualche migliaio di atomi nella cella elementare. A livello di struttura a bande facciamo meglio di Hartree-Fock. DFT-LDA ha una struttura a bande con errori del 20% rispetto a quelli sperimentali ARPES. La gap dei semiconduttori è sbagliata del 50%.

In questa teoria manca dei legami deboli e confronto fra diverse fasi. Questo si è raggiunto al GGA, un nuovo funzionale di scambio e correlazione.

## 4.6 Generalized Gradient Approximation

L'approssimazione LDA in termini chimici da un overbounding, i legami deboli sono esagerati. Ad esempio nel ghiaccio abbiamo un legame forte e uno debole

L'altro legame debole sono i legami di Van der Waals. Questi problemi sono risolti dalla GGA (Generalized Gradient Approximation). Questa approssimazione tiene conto di una leggera non località:

$$E_{XC}[\rho] = E_{xc}^{GGA}[\rho] = \int d^3r f(\rho(\vec{r}), |\vec{\nabla} \rho(\vec{r})|) \quad (4.64)$$

Nel caso LDA con il fatto che ci colleghiamo al Jellium, avevamo un funzionale unico. Qui abbiamo più gradi di libertà. In questo caso i parametri

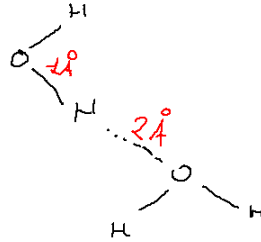


Figura 4.1: LDA non riesce a descrivere il legame idrogeno.

sono determinati in vario modo. Il costo computazionale di GGA è molto simile a quello di LDA (identico). L'altra cosa positiva è che hanno una migliore descrizione dei legami deboli come l'idrogeno, migliore energetica. La struttura a bande non migliora, è praticamente identica a LDA (a geometria fissa). Purtroppo il funzionale GGA non contiene l'interazione di Van Der Waals.

L'interesse è andare verso lo scambio e correlazione esatta. Questo può essere fatto con la teoria della approssimazione adiabatica.

## Capitolo 5

# Teoria della risposta lineare

In questo capitolo vedremo come applicare la teoria della risposta lineare all'interno della teoria del funzionale densità. La teoria della risposta è teoria delle perturbazioni generalizzata al caso di  $N$ -particelle. Questa teoria serve a calcolarsi le derivate di qualsiasi proprietà fisica, ma la cosa utile è calcolare le derivate dell'energia totale rispetto a perturbazioni esterne. Questo si fa rispetto all'energia totale perché DFT riproduce molto bene l'energia totale.

Tantissime proprietà fisiche sono legate alle derivate dell'energia totale. Le perturbazioni esterne sono:

- Posizione degli atomi
- Parametri cella unitaria
- Campo elettrico
- Campo magnetico
- (Temperatura elettronica)
- (Potenziale chimico)

Tutti i probe sperimentali sono di questo tipo. IR e RAMAN sono perturbazioni di campo elettrico, mentre NMR e EPR sono probe di campo magnetico. Misure di trasporto sono invece ricollegabili a perturbazioni in potenziale chimico. Il contesto delle derivate è immenso, queste sono derivate statiche dell'energia totale. In realtà c'è un'altra classe di proprietà, le eccitazioni elettroniche sono proprietà di derivate dinamiche, che vuol dire che la scala di variazione è comparabile con le eccitazioni elettronica. In questo caso la derivata non sarà più dell'energia totale, ma dell'azione. Il contesto della teoria perturbativa è estendibile anche al caso dinamico.

Vediamo un po' di osservabili che si calcolano dalle derivate prime:

$$\frac{dE_{tot}}{d\vec{R}_I} = -\vec{F}_I \quad \vec{F}_I = \text{Forza atomo I} \quad (5.1)$$

Definita l'energia totale è molto semplice definire la forza che agisce sui nuclei. Questo serve per fare anche dinamica molecolare, possiamo risolvere le equazioni di meccanica classica per gli atomi. Grazie a questa dinamica è possibile



calcolare il rilassamento della struttura (trovare le posizioni di equilibrio degli atomi). La tecnica più usata è la dinamica di Car-Panariello.

Se facciamo le derivate rispetto alla cella otteniamo proprietà di pressione:

$$\frac{dE_{tot}}{dV} = -P \quad (5.2)$$

Con  $V$  volume della cella unitaria. Se facciamo un esperimento sotto pressione possiamo cercare di capire qual è la struttura più stabile. L'altra derivata che considereremo è la derivata rispetto ad un campo elettrico uniforme. Questo è vero anche per la luce visibile perché  $\lambda \gg L$  con  $L$  distanza tipica di legame:

$$\frac{dE_{tot}}{d\vec{E}_{ele}} = -\vec{M}\Omega \quad (5.3)$$

Dove  $\vec{M}$  è la polarizzazione elettrica. Il momento di dipolo elettrico sembra una banalità, in un solido non è affatto banale, questa proprietà è legata ad una proprietà topologica che si chiama fase di Berry. Questa è la polarizzazione elettrica spontanea del sistema.

Le derivate seconde anche sono molto interessanti:

$$\frac{d^2 E_{tot}}{d\vec{R}_I d\vec{R}_J} = \tilde{C}_{ij} \quad (5.4)$$

Questa è la matrice delle costanti di forza. Che permette di definire i fononi. Definendo la matrice dinamica:

$$D_{ij} = \frac{C_{ij}}{\sqrt{M_i M_j}} \quad (5.5)$$

Gli autovalori di  $D_{ij}$  sono le frequenze vibrazionali del sistema. Queste sono le eccitazioni elementari dei solidi a più bassa energia. Le eccitazioni elementari sono o di tipo elettronico, o fononico o magnonico. Queste fanno la zoologie delle quasiparticelle che esistono nei solidi. Se consideriamo la derivata seconda dell'energia totale se consideriamo il campo elettrico

$$\frac{d^2 E_{tot}}{d\vec{E}_{ele} d\vec{E}_{ele}} = -\Omega \frac{d\vec{M}}{d\vec{E}_{ele}} = -\bar{\chi} \Omega \quad (5.6)$$

Dove  $\chi$  è la suscettività elettrica, tensore cartesiano di rango due.

In unità CGS di Gauss sono:

$$\varepsilon_r = 1 + 4\pi\chi \quad (5.7)$$

Questo è un inferno perché si distingue dal sistema internazionale a meno di un fattore  $4\pi$ . In tutto questo abbiamo considerato  $E_{tot}$  come l'energia per cella elementare,  $\Omega$  è il volume della cella elementare. Ora facciamo le derivate miste.

$$\frac{d^2 E_{tot}}{d\vec{R}_i d\vec{E}_{ele}} = -\frac{d\vec{M}\Omega}{d\vec{R}_i} = -\frac{d\vec{\mu}}{d\vec{R}_I} = \vec{Z}_i^* \quad (5.8)$$

Questo oggetto è la carica efficace, un tensore 3x3 associato a ciascun atomo, di attività infrarossa. Questo ci sta descrivendo come varia il dipolo quando

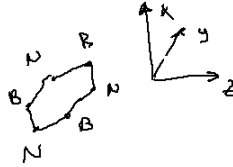
sposto un atomo. Se un sistema è ionico questo tensore è l'identità poiché la carica del sistema è completamente associata alle posizioni dei nuclei. Questo è vero ad esempio nel cloruro di sodio.

$$\mathcal{Z}_{Cl}^* \approx \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} |e| \quad \mathcal{Z}_{Na}^* \approx - \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} |e| \quad (5.9)$$

Il fatto che sia diagonale lo fissa la simmetria cubica. In realtà anche se la simmetria non è cubica la matrice rimane diagonale in presenza di reticoli ionici. Se prendiamo il  $BN$  esagonale, ha delle cariche efficaci del tipo:

$$\mathcal{Z}_B^* = \begin{pmatrix} 0.7 & 0 & 0 \\ 0 & 2.7 & 0 \\ 0 & 0 & 2.7 \end{pmatrix} |e| \quad (5.10)$$

Con l'asse  $x$  fuori dal piano



Nello spettro infrarosso dei solidi si misurano gli spettri vibrazionali a centro zona  $\Gamma$  e le cariche efficaci. Le cariche efficaci mi danno le intensità dei picchi, mentre la matrice dinamica mi da le frequenze dei picchi. La carica efficace contiene informazioni su come vibrazioni e campo elettrico sono accoppiate. Le cariche efficaci sono fondamentali anche nel caso statico, è fondamentale per mezzi come ferroelettrici e piezoelettrici. Questi hanno un'applicazione fondamentale in campo tecnologico. Altre derivate importanti sono le derivate terze. Una derivata interessante è la derivata terza dell'energia totale rispetto alle posizioni atomiche:

$$\frac{d^3 E_{tot}}{d\vec{R}_i d\vec{R}_j d\vec{R}_k} = -\bar{c}_{ijk} \quad (5.11)$$

Questo tensore è un coefficiente di accoppiamento anarmonico, sono costanti di forza anarmoniche. Questi oggetti sono legati al tempo di vita dei fononi per via dell'interazione tra fononi mediata dalle anarmonicità (Figura 5.1). La proprietà fisica legata a questa quantità è la conducibilità termica del materiale di un solido perfetto. In realtà questo vale per un solido perfetto perché non si considerano processi di urti elastici dei fononi con le impurezze. Quindi abbiamo scattering dei difetti e scattering anarmonico. I difetti sono difetti cristallini (una vacanza), oppure difetti isotopici. Se prendiamo un pezzo di diamante se è molto fatto bene, lo scattering dominante e della resistenza termica è dovuta alla presenza di isotopi del carbonio. Invece nel silicio puro lo scattering dominante è lo scattering anarmonico.

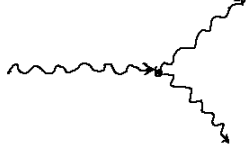


Figura 5.1: IL vertice del processo di decadimento di un fonone in altri fononi è calcolabile attraverso il tensore  $C_{ijk}$  delle anarmonicità.

## 5.1 Calcolo della perturbazione delle funzioni d'onda

La hamiltoniana perturbata è pari a

$$H_{KS}^{(1)} = V_{ext}^{(1)}(\vec{r}) + V_H^{(1)}(\vec{r}) + V_{xc}^{(1)}(\vec{r}) \quad (5.12)$$

Rispetto ad una teoria delle perturbazioni tradizionale, l'aggiunta di una perturbazione ad un potenziale esterno modifica anche l'hamiltoniana  $H_0$ , nei termini self-consistenti, poiché cambia la densità di carica. Consideriamo ora il potenziale di Hartree:

$$V_H^{(1)}(\vec{r}) = \int d^3\vec{r}' \frac{\delta V_H(\vec{r})}{\delta \rho(\vec{r}')} \rho^{(1)}(\vec{r}') = \int d^3\vec{r}' \frac{\delta^2 E_H}{\delta \rho(\vec{r}) \delta \rho(\vec{r}')} \rho^{(1)}(\vec{r}') \quad (5.13)$$

Nel caso del potenziale di Hartree questa derivata si fa analiticamente:

$$V_H(\vec{r}) = \int d^3\vec{r}' \frac{e^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \rho^{(1)}(\vec{r}') = \int d^3\vec{r}' K_H(\vec{r}, \vec{r}') \rho(\vec{r}') \quad (5.14)$$

Dove  $K_H$  è il kernel integrale del potenziale di hartree.

Ci manca il termine di scambio e correlazione:

$$V_{XC}^{(1)}(\vec{r}) = \int d^3\vec{r}' \frac{dV_{xc}(\vec{r})}{d\rho(\vec{r}')} \rho(\vec{r}') = \int d^3\vec{r}' K_{xc}(\vec{r}, \vec{r}') \rho^{(1)}(\vec{r}') \quad (5.15)$$

Mentre il kernel di Hartree non dipende dalla densità elettronica, nel caso dello scambio e correlazione il Kernel è ancora un funzionale della densità di carica imperturbata.

Vediamo ora in pratica cosa succede per la local-density-approximation.

$$E_{XC}^{LDA} = \int d^3\vec{r}_1 \varepsilon_{xc}(\rho(\vec{r}_1)) \rho(\vec{r}_1) \quad (5.16)$$

$$K_{XC}^{LDA}(\vec{r}, \vec{r}') = \frac{\delta^2 E_{xc}^{LDA}}{\delta \rho(\vec{r}) \delta \rho(\vec{r}')} \quad (5.17)$$

$$K_{XC}^{LDA}(\vec{r}, \vec{r}') = \delta(\vec{r} - \vec{r}') f_{xc}(\rho(\vec{r})) \quad f_{xc}(x) = 2 \frac{d\varepsilon_{xc}(x)}{dx} + \frac{d^2\varepsilon_{xc}(x)}{d^2x} x \quad (5.18)$$

Occorre calcolare adesso come le funzioni d'onda sono modificate da questa variazione del potenziale esterno. Per far questo si usa la teoria delle perturbazioni tradizionale:

$$|\psi_i^{(1)}\rangle = \sum_{j \neq i} |\psi_j^{(0)}\rangle \frac{\langle \psi_j^{(0)} | H | \psi_i^{(0)} \rangle}{\varepsilon_i^{(0)} - \varepsilon_j^{(0)}} + ia |\psi_i^{(0)}\rangle \quad (5.19)$$

Dove  $a$  è un numero reale (si dimostra calcolando la derivata della normalizzazione). Supponiamo di fare una trasformazione di gauge con un parametro continuo  $\eta$ :

$$|\psi_i^\eta\rangle \quad \Longrightarrow \quad |\bar{\psi}_i^\eta\rangle = e^{if(\eta)} |\psi_i^\eta\rangle \quad f(0) = 0 \quad (5.20)$$

Se facciamo così non cambia la fisica, perché tutte le proprietà fisiche sono invarianti rispetto a fattori di fase.

Il primo ordine in teoria delle perturbazioni rispetto a questa variazione è un termine fatto:

$$|\bar{\psi}_i^{(1)}\rangle = |\psi_i^{(1)}\rangle + if'(0) |\psi_i^{(1)}\rangle \quad (5.21)$$

Che corrisponde esattamente al termine che moltiplica  $a$  nella formula 5.19. Questo termine è presente poiché non abbiamo fissato la scelta di gauge. Sembra irrilevante per il calcolo degli osservabili fisici, in realtà come vedremo più avanti, è essenziale per descrivere la fase di Berry del sistema.

Per il momento non è rilevante e lo mettiamo a zero.

## 5.2 Perturbazioni su Osservabili

Immaginiamo di avere un osservabile  $O$ . La sua derivata prima può essere calcolata nella pittura di Schrödinger.

$$O^{(1)} = \sum_{i=1}^{\frac{N}{2}} \left[ \langle \psi_i^{(1)} | O | \psi_i^{(0)} \rangle + \langle \psi_i^{(0)} | O | \psi_i^{(1)} \rangle \right] \quad (5.22)$$

Il termine della perturbazione diagonale  $ia$  non gioca nessun ruolo qui poiché in questo braket genera due termini che si cancellano. Quello che non ci piace la teoria perturbativa è che possiamo avere delle degenerazioni negli stati occupati, e quindi avere dei termini nei denominatori della formula (5.19) che divergono. Possiamo sfruttare una libertà di gauge per disaccoppiare questi stati. Definiamo un proiettore sul sottospazio generato dagli stati occupati::

$$P = \sum_{i=1}^{\frac{N}{2}} |\psi_i^{(0)}\rangle \langle \psi_i^{(0)}| \quad Q = 1 - P \quad (5.23)$$

$P$  è, trall'altro, la matrice densità.  $Q$  è il proiettore sul sottospazio libero. Vogliamo generalizzare il termine di fase, con una rotazione libera nel sottospazio occupato. Inseriamo l'identità nell'espressione precedente

$$O^{(1)} = \sum_{i=1}^{\frac{N}{2}} \left[ \langle \psi_i^{(1)} | QO | \psi_i^{(0)} \rangle + \langle \psi_i^{(0)} | OQ | \psi_i^{(1)} \rangle + \langle \psi_i^{(1)} | PO | \psi_i^{(0)} \rangle + \langle \psi_i^{(0)} | OP | \psi_i^{(1)} \rangle \right] \quad (5.24)$$

Se gli ultimi due termini fossero nulli possiamo limitare la teoria perturbativa agli stati liberi. Verifichiamo quindi che:

$$\sum_{i=1}^{\frac{N}{2}} \left[ \langle \psi_i^{(1)} | P O | \psi_i^{(0)} \rangle + \langle \psi_i^{(0)} | O P | \psi_i^{(1)} \rangle \right] = 0 \quad (5.25)$$

Sostituiamo sia la  $P$  che il termine perturbativo (5.19), applichiamo i prodotti scalari eliminando una sommatoria e otteniamo:

$$\sum_{\substack{i=1 \\ j=1 \\ i \neq j}}^{\frac{N}{2}} \left[ \frac{\langle \psi_i^{(0)} | V_{KS}^{(1)} | \psi_j^{(0)} \rangle \langle \psi_j^{(0)} | O | \psi_i^{(0)} \rangle}{\varepsilon_i^{(0)} - \varepsilon_j^{(0)}} + \frac{\langle \psi_i^{(0)} | O | \psi_j^{(0)} \rangle \langle \psi_j^{(0)} | V_{KS}^{(1)} | \psi_i^{(0)} \rangle}{\varepsilon_i^{(0)} - \varepsilon_j^{(0)}} \right] \quad (5.26)$$

I due termini sono uguali ma di segno opposto scambiando  $i$  con  $j$  nella seconda sommatoria, quindi effettivamente fa zero.

L'unica quantità che interessa per calcolare ogni osservabile è pertanto la proiezione della perturbazione sugli stati liberi.

$$Q | \psi_i^{(1)} \rangle = \sum_{j=\frac{N}{2}+1}^{\infty} | \psi_j^{(0)} \rangle \frac{\langle \psi_j^{(j)} | V_{KS} | \psi_i^{(0)} \rangle}{\varepsilon_i^{(0)} - \varepsilon_j^{(0)}} \quad (5.27)$$

Questo ci uccide tutte le transizioni tra stati occupati. Nel caso di un semi conduttore o un isolante le bande libere o occupate non si incrociano mai, nei metalli abbiamo alcune grandezze che possono divergere (come le costanti dielettriche).

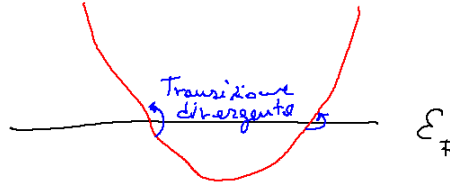


Figura 5.2: In un metallo la transizione tra stati liberi e stati occupati genera un denominatore dell'equazione (5.27) pari a zero, e quindi c'è una transizione divergente.

Possiamo chiamare la funzione di Green:

$$G(\varepsilon) = \sum_{j=\frac{N}{2}+1}^{\infty} \frac{|\psi_j^{(0)}\rangle \langle \psi_j^{(0)}|}{\varepsilon - \varepsilon_j} = \frac{1}{\varepsilon - H_{KS}^{(0)}} Q \quad (5.28)$$

Questo oggetto è un oggetto che si chiama funzione di Green proiettata nel sottospazio vuoto. Questo permette di scrivere lo stato perturbato come:

$$Q | \psi_i^{(1)} \rangle = G(\varepsilon_i) V_{KS} | \psi_i^{(0)} \rangle \quad (5.29)$$

### 5.3 Equazione autocoerente della risposta lineare

Riassumendo tutto otteniamo le equazioni self-consistenti:

$$H_{KS}^{(1)} = V_{KS}^{(1)} = V_{ext}^{(1)} + V_H^{(1)} + V_{xc}^{(1)} = V_{ext}^{(1)} + V_{hxc}^{(1)} \quad (5.30)$$

$$V_{hxc}^{(1)}(x) = \int d^3 r' K_{hxc}(\vec{r}, \vec{r}') \rho^{(1)}(\vec{r}') \quad (5.31)$$

$$\rho^{(1)}(\vec{r}') = 2 \sum_{i=1}^{\frac{N}{2}} \left[ \langle \psi_i^{(1)} | Q | \vec{r}' \rangle \langle \vec{r}' | \psi_i^{(0)} \rangle + \langle \psi_i^{(0)} | \vec{r}' \rangle \langle \vec{r}' | Q | \psi_i^{(1)} \rangle \right] \quad (5.32)$$

$$Q |\psi_i^{(1)}\rangle = \frac{1}{\varepsilon_i - H_{KS}} Q H_{KS}^{(1)} |\psi_i^{(0)}\rangle \quad (5.33)$$

$$Q = 1 - P \quad (5.34)$$

$$P = \sum_{i=1}^{\frac{N}{2}} |\psi_i^{(0)}\rangle \langle \psi_i^{(0)}| \quad (5.35)$$

Queste equazioni rappresentano un set chiuso di equazioni autocoerenti. Le derivate dell'energia totale sono davvero interessanti perché legate a osservabili fisiche.

### 5.4 Risposta densità-densità

La risposta densità-densità è molto interessante perché questa è sia un osservabile misurabile sia perché si utilizza per calcolare il potenziale schermato che serve per ricostruire le bande usando una teoria GW.

La risposta densità-densità indica il legame tra una perturbazione di potenziale  $V_{ext}$  nel punto  $\vec{r}'$  e la conseguente risposta del sistema di densità in  $\vec{r}$ . Questo permette di definire una funzione che dipende dal punto in cui osservo la funzione in  $\vec{r}$  e dal punto in cui perturbo il sistema in  $\vec{r}'$ .

$$\chi(\vec{r}, \vec{r}') = \frac{d\rho(\vec{r})}{dV_{ext}(\vec{r}')} \quad (5.36)$$

Se prendiamo l'energia e la deriviamo rispetto al potenziale esterno, per il teorema di Hellmann-Feynman otteniamo:

$$\frac{dE_{DFT}}{dV_{ext}} = \rho(\vec{r}) \quad (5.37)$$

Da cui otteniamo la funzione di risposta:

$$\chi(\vec{r}, \vec{r}') = \frac{d^2 E_{DFT}}{dV_{ext}(\vec{r}) dV_{ext}(\vec{r}')} \quad (5.38)$$

Perché è molto interessante questa cosa? Perché se conosciamo  $\chi$  sappiamo sempre calcolare la densità in ogni punto. Consideriamo una perturbazione generica di potenziale  $V_{ext}^{(1)}(\vec{r})$

$$\rho(\vec{r}) = \int d^3 r' \chi(\vec{r}, \vec{r}') V_{ext}^{(1)}(\vec{r}') \quad (5.39)$$

Questa equazione può essere scritta come il limite di una sommatoria in cui discretizziamo lo spazio:

$$\vec{\rho}^{(i)} = \bar{\chi} \vec{V}_{ext}^{(i)} \quad (5.40)$$

Possiamo fare lo stesso per il potenziale:

$$\vec{V}_{KS} = \vec{V}_{ext} + \bar{K}_{HXC} \vec{\rho} \quad (5.41)$$

Possiamo legare il potenziale esterno al potenziale di Kohn-Scham:

$$V_{KS}^{(1)} = (1 + \bar{K}_{HXC} \bar{\chi}) \vec{V}_{ext}^{(1)} \quad (5.42)$$

Questa è un'espressione chiusa per il potenziale di Kohn-Scham. Riusciamo a esprimere il potenziale di Kohn-Scham rispetto alla variazione di potenziale esterno. Il termine correttivo è proprio la costante dielettrica, che si può vedere per analogia con l'elettrostatica. Possiamo definire una matrice  $\varepsilon$  tale che:

$$\bar{\varepsilon} \vec{V}_{KS} = \vec{V}_{ext} \quad (5.43)$$

Possiamo scrivere che

$$\vec{V}_{KS} = \bar{\varepsilon}^{-1} \vec{V}_{ext} \quad (5.44)$$

Da cui colleghiamo la costante dielettrica con la funzione di risposta:

$$\bar{\varepsilon}^{-1} = \bar{1} + \bar{K}_{HXC} \bar{\chi} \quad (5.45)$$

#### 5.4.1 Calcolo esplicito della $\chi$

Vogliamo quindi calcolarci la  $\chi$ .

$$\vec{\rho}^{(1)} = \bar{\chi} \vec{V}_{ext}^{(1)} \quad (5.46)$$

La  $\rho$  può essere ottenuta dal potenziale di Kohn e Sham. Possiamo definire un'altra funzione di risposta ausiliaria, che chiameremo  $\chi^b$ , o funzione *nuda* (dall'inglese *bare*):

$$\vec{\rho}^{(1)} = \bar{\chi}^b \vec{V}_{KS}^{(1)} \quad (5.47)$$

Che vuol dire:

$$\rho^{(1)}(\vec{r}) = \int d^3r' \chi^b(\vec{r}, \vec{r}') V_{KS}^{(1)}(\vec{r}') \quad (5.48)$$

La suscettività nuda, non interagente, è molto facile da calcolare. È una densità di carica indotta da una variazione del potenziale di Kohn-Scham in tutto lo spazio.

$$\chi^b(\vec{r}, \vec{r}') = 2 \sum_{i=1}^{\frac{N}{2}} \langle \psi_i^{(0)} | \vec{r} \rangle \langle \vec{r}' | QG(\varepsilon_i^{(0)}) | \vec{r}' \rangle \langle \vec{r}' | \psi_i^{(0)} \rangle + c.c. \quad (5.49)$$

Dove l'ultimo  $|\vec{r}'\rangle \langle \vec{r}'|$  viene dal fatto che la  $\chi$  si definisce usando una perturbazione di Kohn e Sham a delta di Dirac.

Esplicitiamo la funzione di Green e mettiamoci in assenza di campo magnetico (funzione d'onda reale).

$$\chi^b(\vec{r}, \vec{r}') = 4 \sum_{i=1}^{\frac{N}{2}} \sum_{j=1}^{\infty} \frac{\langle \psi_i^{(0)} | \vec{r} \rangle \langle \vec{r}' | \psi_j^{(0)} \rangle \langle \psi_j^{(0)} | \vec{r}' \rangle \langle \vec{r}' | \psi_i^{(0)} \rangle}{\varepsilon_i^{(0)} - \varepsilon_j^{(0)}} \quad (5.50)$$

Questa equazione non ha informazioni sulla perturbazione, per questo motivo è detta suscettività non interagente. Se spegnessimo l'interazione elettrone-elettrone otterremmo questa come funzione di risposta del sistema.

Per calcolare la vera  $\chi$  sfruttiamo le definizioni:

$$\bar{\rho}^{(1)} = \bar{\chi}^b \bar{V}_{KS}^{(1)} = \bar{\chi}^b \varepsilon^{-1} \bar{V}_{ext} = \bar{\chi}^b (1 + \bar{K}_{HXC} \bar{\chi}) \bar{V}_{ext}^{(1)} \quad (5.51)$$

Siccome

$$\bar{\rho}^{(1)} = \bar{\chi} \bar{V}_{ext}^{(1)} \quad (5.52)$$

Queste equazioni sono vere  $\forall V_{ext}$ , da cui otteniamo:

$$\bar{\chi} = \bar{\chi}^b (1 + K_{HXC} \bar{\chi}) \quad (5.53)$$

Questa equazione è implicita in  $\chi$  bisogna esplicitarla:

$$\bar{\chi} (1 - \bar{\chi}^b K_{HXC}) = \bar{\chi}^b \quad (5.54)$$

$$\bar{\chi} = \frac{\bar{\chi}^b}{1 - \bar{\chi}^b K_{HXC}} \quad (5.55)$$

Questa ci da la suscettività interagente in funzione della suscettività nuda. Vorremmo arrivare a calcolare la  $\varepsilon$ , che è la grandezza interessante.

$$\bar{\chi} = \bar{\chi}^b \varepsilon^{-1} \quad (5.56)$$

$$K_{HXC} \bar{\chi} = K_{HXC} \bar{\chi}^b \varepsilon^{-1} \quad (5.57)$$

$$(\varepsilon^{-1} - 1) = K_{HXC} \bar{\chi}^b \varepsilon^{-1} \quad (5.58)$$

$$\varepsilon^{-1} (1 - K_{HXC} \bar{\chi}^b) = 1 \quad (5.59)$$

$$\varepsilon^{-1} = \frac{1}{1 - K_{HXC} \bar{\chi}^b} \quad (5.60)$$

Da cui abbiamo ottenuto la costante dielettrica interagente.

Questa è una teoria esatta, la prima approssimazione è quella di LDA, tuttavia possiamo fare un approssimazione ancora più forte, mettendo  $K_{XC} = 0$ . Questa approssimazione è anche detta Random-Phase-Approximation (RPA).

$$\varepsilon_{RPA}^{-1} = \frac{1}{1 - K_H \chi^b} \quad (5.61)$$

Proviamo a fare la teoria GW statica. Calcoliamo il potenziale schermato.

$$\bar{W}_{RPA} = \varepsilon_{RPA}^{-1} \bar{K}_H = \frac{1}{1 - K_H \chi^b} K_H \quad (5.62)$$

Possiamo riconoscere nel denominatore come una serie geometrica:

$$W_{RPA} = K_H + K_H \chi^b K_H + K_H \chi^b K_H \chi^b K_H + \dots \quad (5.63)$$

Queste equazioni sono scritte in spazio reale, è molto meglio farlo in spazio  $k$ , in cui questa uguaglianza simbolica, usando le espressioni matriciali di spazio discreto, è esatta.



### 5.4.2 Risposta densità-densità in spazio reciproco

Ridefiniamo ora la suscettività in spazio reciproco, in cui il formalismo matriciale introdotto diventa esatto, e non più un'approssimazione ottenuta discretizzando lo spazio.

Supponiamo di avere una perturbazione commensurata alla supercella.

$$\tilde{V}_{ext}^{(1)}(\vec{q}) = \int_V \text{supercella} d^3r \frac{e^{-i\vec{q}\cdot\vec{r}}}{\sqrt{V}} V_{ext}^{(1)}(\vec{r}) \quad (5.64)$$

Ovviamente la stessa cosa vale per il potenziale di Kohn e Sham e per la densità di carica:

$$\tilde{V}_{KS}^{(1)}(\vec{q}) = \int_V \text{supercella} d^3r \frac{e^{-i\vec{q}\cdot\vec{r}}}{\sqrt{V}} V_{KS}^{(1)}(\vec{r}) \quad (5.65)$$

$$\tilde{\rho}^{(1)}(\vec{q}) = \int_V \text{supercella} d^3r \frac{e^{-i\vec{q}\cdot\vec{r}}}{\sqrt{V}} \rho^{(1)}(\vec{r}) \quad (5.66)$$

A questo punto definiamo la funzione di risposta:

$$\tilde{\rho}(\vec{q}) = \int d^3r \int d^3r' \frac{e^{-i\vec{q}\cdot\vec{r}}}{\sqrt{V}} \chi(\vec{r}, \vec{r}') \underbrace{\sum_{\vec{q}'} \frac{e^{i\vec{q}'\cdot\vec{r}'} \tilde{V}_{ext}^{(1)}(\vec{q}')}{\sqrt{V}}}_{V_{ext}^{(1)}(\vec{r}')} \quad (5.67)$$

Questa equazione diventa equivalente a:

$$\tilde{\rho}(\vec{q}) = \sum_{\vec{q}'} \tilde{\chi}(\vec{q}, \vec{q}') \tilde{V}^{(1)}(\vec{q}') \quad (5.68)$$

$$\tilde{\chi}(\vec{q}, \vec{q}') = \int d^3r d^3r' \frac{e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}} e^{i\vec{q}'\cdot\vec{r}'}}{V} \chi(\vec{r}, \vec{r}') \quad (5.69)$$

In spazio reciproco abbiamo il grande vantaggio che effettivamente le  $\tilde{\rho}$  sono discrete in  $\vec{q}$ , e  $\tilde{\chi}$  è una matrice ad indici discreti. Quindi l'approssimazione di matrici discrete usata nei paragrafi precedenti diventa esatta in spazio reciproco. La relazione matriciale scritta per lo schermo dielettrico è esatta in spazio reciproco piuttosto che in spazio reale:

$$\tilde{\varepsilon}^{-1} = \frac{1}{1 - \tilde{K}_{HXC} \tilde{\chi}^b} \quad (5.70)$$

### 5.4.3 Risposta nel Jellium

Il Jellium è invariante per traslazione, sfruttiamo questa proprietà per esplicitare questa simmetria nella funzione di risposta.

$$\chi(\vec{r}, \vec{r}') = f(\vec{r} - \vec{r}') \quad (5.71)$$

Questa simmetria ha conseguenze anche sulla funzione di risposta in spazio reciproco:

$$\tilde{\chi}(\vec{q}, \vec{q}') = \int_V d^3r d^3r' \frac{e^{-i\vec{q}\cdot\vec{r}} e^{i\vec{q}'\cdot\vec{r}'}}{V} f(\vec{r} - \vec{r}') \quad (5.72)$$

$$\vec{r}'' \rightarrow \vec{r} - \vec{r}' \quad (5.73)$$

$$\tilde{\chi}(\vec{q}, \vec{q}') = \frac{1}{V} \int_V d^3r e^{-i(\vec{q}-\vec{q}')\cdot\vec{r}} \int_V d^3r'' f(r'') e^{-i\vec{q}\cdot\vec{r}''} \quad (5.74)$$

$$\tilde{\chi}(\vec{q}, \vec{q}') = \delta_{\vec{q}, \vec{q}'} \chi(\vec{q}) \quad (5.75)$$

$$\chi(\vec{q}) = \int d^3r'' e^{-i\vec{q}\cdot\vec{r}''} f(r'') \quad (5.76)$$

Questa ultima è una trasformata di Fourier su tutto lo spazio, poiché non ha davanti il volume di rinormalizzazione. La funzione  $f$  è localizzata nello spazio a differenza della  $\chi(\vec{r}, \vec{r}')$ , permettendomi di definire la sua trasformata di Fourier senza ridefinire la normalizzazione in funzione degli estremi di integrazione.

$$\chi(\vec{q}) = \tilde{\chi}(\vec{q}, \vec{q}) \quad (5.77)$$

Questo è vero per tutti gli operatori a due indici:

$$\tilde{K}_H(\vec{q}, \vec{q}') = \delta_{\vec{q}, \vec{q}'} \frac{4\pi e^2}{q^2} \quad (5.78)$$

Il nucleo di scambio e correlazione in approssimazione LDA:

$$\tilde{K}_{XC}(\vec{q}, \vec{q}') = \delta_{\vec{q}, \vec{q}'} f_{xc}(\rho_I) \quad (5.79)$$

$$\tilde{\varepsilon}^{-1}(\vec{q}, \vec{q}') = \delta_{\vec{q}, \vec{q}'} \varepsilon^{-1}(\vec{q}) = \delta_{\vec{q}, \vec{q}'} \varepsilon^{-1}(\vec{q}, \vec{q}) \quad (5.80)$$

Possiamo sostituire quindi queste quantità nell'equazione (5.70) per ottenere la costante dielettrica del Jellium.

$$\varepsilon_{LDA}^{-1}(\vec{q}) = \frac{1}{1 - \left[ \frac{4\pi e^2}{q^2} + f_{xc}(\rho_I) \right] \chi^b(\vec{q})} \quad (5.81)$$

Nell'approssimazione RPA, mettendo a zero il termine di scambio e correlazione, si ottiene l'espressione:

$$\varepsilon_{RPA}^{-1}(\vec{q}) = \frac{1}{1 - \frac{4\pi e^2}{q^2} \chi^b(\vec{q})} \quad (5.82)$$

Manca da calcolare il termine  $\chi^b(\vec{q})$ .

## 5.5 Funzione di Lindard

Abbiamo visto che nel Jellium l'approssimazione RPA porta ad una funzione di risposta pari a.

$$\varepsilon_{RPA}^{-1}(\vec{q}) = \frac{1}{1 - \frac{4\pi e^2}{q^2} \chi^b(\vec{q})} \quad (5.83)$$

Stiamo riusciti ad ottenere come una oscillazione periodica della carica sia schermata dagli altri elettroni. Quello che rimane da calcolare è la  $\chi^b$  dell'oggetto. L'espressione di LDA, data la località del potenziale di scambio e

correlazione, ci dà una delta di Dirac in spazio reale, quindi una costante in spazio reciproco.

$$\varepsilon_{LDA}^{-1} = \frac{1}{1 - \left[ \frac{4\pi e^2}{q^2} + f_{xc}(\rho_I) \right]} \chi^b(\vec{q}) \quad (5.84)$$

Per potenziali più complicati la funzione  $f_{xc}$  sarebbe una funzione di  $q$  non nota.

$\chi^b$  dipende dalle funzioni d'onda del Jellium. In tutti i casi questa funzione è sempre la stessa, e nel Jellium la sappiamo calcolare in modo esatto, poiché servono solo le funzioni d'onda, che le conosciamo in modo esatto.

$$\chi^b(\vec{q}) = \tilde{\chi}^b(\vec{q}, \vec{q}) = \int d^3r d^3r' \frac{e^{-i\vec{q}\cdot\vec{r}'}}{\sqrt{V}} \chi^b(\vec{r}, \vec{r}') \frac{e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}}}{\sqrt{V}} \quad (5.85)$$

Riprendiamo l'espressione sulla  $\chi^b$ :

$$\chi^b(\vec{q}) = \frac{1}{V} \int d^3r d^3r' e^{-i\vec{q}\cdot\vec{r}} \sum_{i=1}^{\frac{N}{2}} \sum_{j=\frac{N}{2}+1}^{\infty} \langle \psi_i^{(0)} | \vec{r} \rangle \frac{\langle \vec{r} | \psi_j^{(0)} \rangle \langle \psi_j^{(0)} | \vec{r}' \rangle}{\varepsilon_i^{(0)} - \varepsilon_j^{(0)}} \langle \vec{r}' | \psi_i^{(0)} \rangle e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}'} \quad (5.86)$$

$$\chi^b(\vec{q}) = \frac{4}{V} \sum_{i=1}^{\frac{N}{2}} \sum_{j=\frac{N}{2}+1}^{\infty} \frac{\langle \psi_i^{(0)} | e^{-i\vec{q}\cdot\vec{r}} | \psi_j^{(0)} \rangle \langle \psi_j^{(0)} | e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}'} | \psi_i^{(0)} \rangle}{\varepsilon_i^{(0)} - \varepsilon_j^{(0)}} \quad (5.87)$$

In un Jellium le funzioni d'onda sono onde piane.

$$e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}} |\vec{k}\rangle = |\vec{k} + \vec{q}\rangle \quad (5.88)$$

Esplicitando questa operazione nella base delle posizioni:

$$e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}} |\vec{k}\rangle = \int d^3r e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}} \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} = \int d^3r |\vec{r}\rangle \langle \vec{r} | \vec{k} + \vec{q} \rangle = |\vec{k} + \vec{q}\rangle \quad (5.89)$$

Sfruttando questa cosa e che gli orbitali  $j$  sono vuoti il secondo prodotto scalare mi impone che  $\vec{k} + \vec{q}$  sia uno stato libero (perché è proiettato su  $\psi_j$  che corre sugli stati vuoti). Se questo è vero il prodotto scalare diventa una delta di Kroneker che cancella la seconda sommatoria:

$$\chi^b(\vec{q}) = \frac{4}{V} \sum_{\substack{\vec{k} \\ k < k_f \\ |\vec{k} + \vec{q}| > k_f}} \frac{1}{\frac{\hbar^2}{2m} [k^2 - (\vec{k} + \vec{q})^2]} \quad (5.90)$$

Le energie sono quelle delle onde piane più una costante che si cancella (perché il potenziale di scambio e correlazione nel Jellium deve essere costante in  $\vec{k}$  per dare luogo ad una densità costante). Trasformiamo la sommatoria in integrale:

$$\chi^b(\vec{q}) = \frac{4}{(2\pi)^3} \int_{\substack{k < k_f \\ |\vec{k} + \vec{q}| > k_f}} \frac{d^3k}{\frac{\hbar^2}{2m} [k^2 - (\vec{k} + \vec{q})^2]} \quad (5.91)$$

Conviene andare in unità ridotte. L'integrale dipende solo dall'angolo tra  $q$  e  $k$ :

$$\chi^b(\vec{q}) = -\frac{8m}{\pi^3 \hbar^2} k_f \int_{\substack{p < 1 \\ |\vec{p} + \vec{x}| > 1}} \frac{d^3p}{x^2 + 2xp_x} \quad (5.92)$$

$$\bar{x} = \frac{\vec{q}}{k_f} \quad (5.93)$$

L'integrale può essere risolto analiticamente:

$$DOS(\varepsilon_f) = \frac{mk_f}{\pi\hbar^2} \quad (5.94)$$

$$\chi^b(q) = -DOS(\varepsilon_f) \left[ \frac{1}{2} + \frac{x^2 - 4}{2x} \ln \left( \frac{x-2}{x+2} \right) \right] \quad (5.95)$$

Questa è la **funzione di Lindard**.

La cosa interessante è che la stessa funzione di risposta è possibile calcolarla anche in una o due dimensioni. La funzione di risposta *bare* (nuda) è indipendente dall'interazione elettrone elettrone. Questa è infatti la risposta nuda. L'interazione elettrone elettrone entra nella  $\chi$  vestita.

Questa funzione è ottenibile anche in una o due dimensioni, ed ha caratteristiche molto interessanti:

	1D	2D	
$DOS(E_f)$	$\frac{2m}{\pi\hbar 2k_f}$	$\frac{m}{\pi\hbar^2}$	(5.96)
$F_L(\vec{q})$	$\frac{1}{x} \ln \left  \frac{x+2}{x-2} \right $	$1 - \theta(x-2) \frac{\sqrt{x^2-4}}{x}$	

$$\chi^b(q) = -DOS(E_f)F_L(\vec{q}) \quad (5.97)$$

Tutte le funzioni di Lindard hanno delle discontinuità a  $x = 2$  ( $q = 2k_f$ ). La risposta ha una anomalia a  $2k_f$ . In un metallo le dispersioni foniche hanno delle anomalie, chiamate anomalie di Kohn, a  $2k_f$ .

[FIGURA DELLE  $F_L$  QUI]

A cosa sono dovute queste discontinuità?

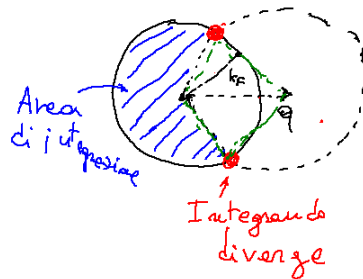


Figura 5.3: A  $q = 2k_f$  i due punti in cui l'integrale diverge tendono ad essere uno solo, e rende l'istabilità ancora più divergente.

Vediamo ora il limite  $q \rightarrow 0$ .

$$\lim_{q \rightarrow 0} \chi^b(\vec{q}) = -DOS(\varepsilon_f) \quad (5.98)$$

$$\varepsilon_{RPA}^{-1}(\vec{q}) = \frac{1}{1 + \frac{4\pi e^2}{q^2} DOS} = \frac{q^2}{q^2 + 4\pi e^2 DOS} \quad (5.99)$$

Per  $\vec{q}$  piccolo abbiamo uno screening perfetto, perché la  $\varepsilon$  tende a zero. Il potenziale vestito per piccoli  $\vec{q}$  diventa.

$$V_{RPA}^{(1)}(q) = \varepsilon_{RPA}^{-1}(q) \left( -\frac{4\pi q_i}{q^2} \right) \quad (5.100)$$

$$V_{RPA}^{(1)}(q) = -\frac{4\pi q_i}{q^2 + 4\pi e^2 DOS} \quad (5.101)$$

Questo è il potenziale di Yukawa, possiamo tornare in spazio reale,

$$V_{RPA}^{(1)}(r) = -\frac{q_i}{r} e^{-\mu r} \quad \mu = \sqrt{4\pi e^2 DOS} \quad (5.102)$$

In realtà questo è un piccolo imbroglio, perché avevamo una discontinuità. Quindi ci sono altri termini che tendono a zero per  $r$  che va all'infinito in modo polinomiale e oscillante (per via della discontinuità a  $2k_f$ ).

Se avessimo usato la teoria di Thomas-Fermi avremmo ottenuto lo stesso risultato, infatti il  $\mu$  è detto anche  $k_{TS}$ .

## 5.6 Calcolo della costante dielettrica macroscopica negli isolanti

La risposta densità-densità è molto utile, l'abbiamo sviluppata nel Jellium per capire cosa succede nel metallo, ha molti usi, e il calcolo può essere fatto analiticamente.

Consideriamo ora il caso degli isolanti. Qui la struttura a bande è complessa ha una gap. In questo caso bisogna trattare la risposta quando applichiamo un campo elettrico. Vediamo la risposta in un isolante ad un campo elettrico uniforme. Calcoliamo quindi la suscettività macroscopica (elettrostatica). La suscettività macroscopica è la risposta vettoriale (polarizzazione) ad una sollecitazione vettoriale (campo elettrico), infatti è un tensore:

$$\vec{P}^l = \Delta \vec{P} = \overset{\leftrightarrow}{\chi} \vec{E} \quad (5.103)$$

Questa risposta è strettamente legata alla  $\chi$  risposta densità-densità:

$$\vec{\nabla} P(\vec{r}) = -\rho(\vec{r}) \quad \vec{\nabla} V(\vec{r}) = -\vec{E}(\vec{r}) \quad (5.104)$$

Quindi si può ricavare il tensore dalla risposta densità-densità, anche se ci sono dei limiti non triviali da fare.

$$\overset{\leftrightarrow}{\varepsilon} = 1 + 4\pi \overset{\leftrightarrow}{\chi} \quad (5.105)$$

$$\vec{P} = -\frac{\partial \varepsilon}{\partial \vec{E}_{field}} \quad \overset{\leftrightarrow}{\chi} = -\frac{d^2 \varepsilon}{d\vec{E}_{field} d\vec{E}_{field}} \quad (5.106)$$

Dove  $\varepsilon$  è l'energia per unità di volume.

Applichiamo la formula solita per le perturbazioni e il teorema di Helmann Feynman:

$$-\frac{d^2\varepsilon}{dE_f^2} = -\frac{d}{dE_f} \left( \frac{d\varepsilon}{dE_f} \right) = -\frac{d}{dE_f} \left( 2 \sum_{i=1}^{\frac{N}{2}} \langle \psi_i^{(0)} | \frac{dH_{KS}^{(0)}}{dE_f} | \psi_i^{(0)} \rangle \right) \quad (5.107)$$

L'hamiltoniana di Kohn-Scham dipende dal campo elettrico solo attraverso il potenziale esterno

$$\frac{dH_{KS}}{dE_f} = V_{ext}^{(1)} \quad (5.108)$$

La seconda derivata la otteniamo dal cambiamento delle funzioni d'onda per opera del campo elettrico, grazie al fatto che la perturbazione è lineare in campo elettrico:

$$\frac{d^2H_{KS}}{dE_f^2} = 0 \quad (5.109)$$

quindi applicando la derivata seconda rimangono solo le derivate degli orbitali di Kohn-Scham, che abbiamo calcolato nell'equazione (5.27).

$$-\frac{d^2\varepsilon}{dE_f^2} = -2 \sum_{i=1}^{\frac{N}{2}} \langle \psi_i^{(0)} | V_{ext}^{(1)} Q | \psi_i^{(1)} \rangle + c.c. \quad (5.110)$$

Sviluppando la derivata si ottiene:

$$-\frac{d^2\varepsilon}{dE_f^2} = -2 \sum_{i=1}^{\frac{N}{2}} \sum_{j=\frac{N}{2}+1}^{\infty} \frac{\langle \psi_i^{(0)} | V_{ext}^{(1)} | \psi_j^{(0)} \rangle \langle \psi_j^{(0)} | V_{KS}^{(1)} | \psi_i^{(0)} \rangle}{\varepsilon_i^{(0)} - \varepsilon_j^{(0)}} + c.c. \quad (5.111)$$

### 5.6.1 Perturbazione del campo elettrico lungo $\alpha$

Le formule generali della teoria perturbativa sono:

$$\overset{\leftrightarrow}{\chi} = -\frac{d^2\varepsilon}{dE_{field}^2} = -\frac{2}{V} \sum_{i=1}^{\frac{N}{2}} \sum_{j=\frac{N}{2}+1}^{\infty} \left[ \frac{\langle \psi_i^{(0)} | H_{ext}^{(1)} | \psi_j^{(0)} \rangle \langle \psi_j^{(0)} | H_{KS}^{(1)} | \psi_i^{(0)} \rangle}{\varepsilon_i^{(0)} - \varepsilon_j^{(0)}} + cc \right] \quad (5.112)$$

$$H_{KS}^{(1)} = H_{ext}^{(1)} + V_{HXC}^{(1)}(\vec{r}) \quad (5.113)$$

$$V_{HXC}^{(1)}(\vec{r}) = \int d^3r' K_{HXC}[\rho^{(0)}](\vec{r}, \vec{r}') \rho^{(1)}(\vec{r}') \quad (5.114)$$

Adesso applichiamo la perturbazione rispetto ad un campo elettrico lungo la direzione  $\alpha$ :

$$V_{ext} = e\vec{r} \cdot \vec{E}_\alpha \quad V_{ext,\alpha}^{(1)}(\vec{r}) = er_\alpha \quad (5.115)$$

$$V_{KS,\alpha}^{(1)} = er_\alpha + V_{HXC,\alpha}^{(1)}(\vec{r}) \quad (5.116)$$

Il termine di Hartree perturbato non da grossi problemi, perché la carica si conserva, quindi:

$$\int_{\Omega} d^3r \rho^{(1)}(\vec{r}) = 0 \quad (5.117)$$

Infatti lavoriamo a numero di elettroni fissato. In generale il termine di scambio e correlazione potrebbe dare dei problemi, comunque nell'ambito dell'approssimazione LDA e GGA è tutto ben definito.

Il problema più grosso riguarda invece il potenziale esterno perturbato, perché in un sistema infinito non ha un upper o un lower bound, e, ovviamente, il ground state del sistema è, per ogni valore del campo elettrico, con tutti gli elettroni a  $-\infty$ .

Abbiamo un problema a trattare ground-state con questi termini. In caso di metalli gli elettroni rotolano verso il campo elettrico e effettivamente abbiamo una risposta macroscopica, negli isolanti e semiconduttori invece il sistema precipita in uno stato metastabile.

Dobbiamo fare due limiti:

$$\lim_{L \rightarrow \infty} \lim_{E \rightarrow 0} \dots \quad (5.118)$$

Dove  $L$  può essere sia la dimensione del campione che la lunghezza d'onda del campo. In questo caso definiamo la polarizzazione facendo tendere la dimensione del campione all'infinito (l'altro limite è lasciato come esercizio). Consideriamo ora l'espressione della polarizzazione in un molecolone, e poi facciamo tendere il suo volume all'infinito.

Il problema di  $V \rightarrow \infty$  si pone con integrali del tipo seguente in solidi estesi:

$$\int d^3r r r_\alpha \rho(\vec{r}) \stackrel{?}{=} \quad (5.119)$$

Questi integrali nascono in teoria perturbativa da espressioni del tipo:

$$\langle \psi_{ki}^{(0)} | r_\alpha | \psi_{kj}^{(0)} \rangle = \int d^3r \psi_{ki}^*(\vec{r}) \psi_{kj}(\vec{r}) r_\alpha \quad (5.120)$$

Questo è problematico nel caso in cui  $i = j$ . La fortuna è che in teoria perturbativa i termini  $i = j$  scompaiono grazie al proiettore  $Q$  che abbiamo introdotto. Consideriamo il sistema come un sistema molecolare in cui tutti i termini sono a supporto compatto quindi sono tutti ben definiti.

Consideriamo il commutatore tra  $r_\alpha$  e l'hamiltoniana stessa:

$$[r_\alpha, H] = i \frac{\hbar p_\alpha}{m_e} = i \hbar v \quad (5.121)$$

Usando questa idenità possiamo rimpiazzare l'espressione di  $\vec{r}$  con l'operatore  $\vec{p}$ . Questo è il teorema di Erenfest.

Usiamo questo trucco:

$$\langle \psi_i | [r_\alpha, H] | \psi_j \rangle = \frac{i\hbar}{m_e} \langle \psi_i | p_\alpha | \psi_j \rangle \quad (5.122)$$

Scegliamo ora con  $H$  l'hamiltoniana di Kohn e Sham:

$$H_{KS} |\psi\rangle_i = \varepsilon_i |\psi\rangle_i \quad (5.123)$$

Sfruttiamo il fatto che le  $\psi$  sono autostati dell'hamiltoniana di Kohn e Scham:

$$(\varepsilon_j - \varepsilon_i) \langle \psi_i | r_\alpha | \psi_j \rangle = \frac{i\hbar}{m_e} \langle \psi_i | p_\alpha | \psi_j \rangle \quad (5.124)$$

$$\langle \psi_i | r_\alpha | \psi_j \rangle = \frac{i\hbar}{m_e} \frac{\langle \psi_i | p_\alpha | \psi_j \rangle}{\varepsilon_j - \varepsilon_i} \quad (5.125)$$

Abbiamo scritto l'operatore problematico come un elemento di matrice dell'operatore  $p$  diviso la differenza di energia. Questa espressione è ben definita anche per  $L \rightarrow \infty$  se  $\varepsilon_j - \varepsilon_i \neq 0$ . Nel caso di  $i = j$  otteniamo uno zero al denominatore ma potrei ottenere uno zero anche a numeratore. Questa espressione diventa mal definita e da luogo alla fase di Berry.

Per ora abbiamo trattato un molecolone privo di simmetrie. Bisogna fare attenzione se gli stati  $|\psi_i\rangle$  sono stati di Block.

$$|\psi\rangle_{\vec{k}i}^{(0)} \quad \text{Stato di Block}$$

In tal caso l'operatore impulso  $p_\alpha$  è diagonale a blocchi nella matrice di Block, pertanto

$$p_\alpha |\psi_{\vec{k}i}\rangle \quad \text{Stato di Block}$$

È uno stato di Block con lo stesso quasi momento  $k$  dello stato di partenza. Questo vuol dire che l'espressione generalizzata dell'elemento di matrice sullo stato di Block diventa uguale a:

$$\langle \psi_{i\vec{k}} | r_\alpha | \psi_{j\vec{k}'} \rangle = \sum_{\vec{G}} \delta(\vec{k} + \vec{G} - \vec{k}') \frac{i\hbar}{m_e} \frac{\langle \psi_{\vec{k}i} | p_\alpha | \psi_{\vec{k}'j} \rangle}{\varepsilon_{j\vec{k}'} - \varepsilon_{i\vec{k}}} \quad (5.126)$$

La somma su  $\vec{G}$  è necessaria se  $\vec{k}$  e  $\vec{k}'$  non appartengono alla stessa zona di Brilluine, altrimenti può essere lasciata. Possiamo usare la rappresentazione di Block per integrare solo sulla cella elementare.

$$\langle \psi_{i\vec{k}} | r_\alpha | \psi_{j\vec{k}'} \rangle = \frac{i\hbar}{m_e} \delta_{\vec{k},\vec{k}'} \frac{\langle u_{\vec{k}i} | p_\alpha | u_{\vec{k}j} \rangle}{\varepsilon_j - \varepsilon_i} \quad (5.127)$$

Dove l'operatore  $p_\alpha$  nella cella unitaria agisce come:

$$p_\alpha |u_{\vec{k},i}\rangle = (-i\hbar\nabla_\alpha + \hbar k_\alpha) |u_{\vec{k},i}\rangle \quad (5.128)$$

Il  $k_\alpha$  viene dall'esponenziale della funzione di Block del blocco  $k$  di cui la funzione d'onda  $|u_{\vec{k}i}\rangle$  fa parte. Il termine  $k_\alpha$  può essere cancellato, tanto  $i \neq j$  e  $\langle u_{ki} | u_{kj} \rangle = 0$ .

Lo stesso trucco può essere usato nel potenziale di Kohn e Sham perturbato:

$$V_{KS}^{(1)}(\vec{r}) = V_{ext}^{(1)}(\vec{r}) + V_{HXC}^{(1)}(\vec{r}) \quad (5.129)$$

$$\langle \psi_i | V_{KS}^{(1)} | \psi_j \rangle = \frac{i\hbar e}{m_e} \frac{\langle \psi_i | p_\alpha | \psi_j \rangle}{\varepsilon_j - \varepsilon_i} + \langle \psi_i | V_{HXC}^{(1)} | \psi_j \rangle \quad (5.130)$$

Facciamo il limite per  $L \rightarrow \infty$  adesso, trasformando la somma sugli stati di Block  $k$  nella supercella in un integrale.

$$\begin{aligned} \chi_{\alpha\beta} = & -2e^2 \int \frac{d^3k}{(2\pi)^3} \sum_{i=1}^{\frac{N}{2}} \sum_{j=\frac{N}{2}+1}^{\infty} \frac{1}{\varepsilon_{ki} - \varepsilon_{kj}} \cdot \\ & \cdot \left[ \langle u_{\vec{k}i} | \frac{i\hbar}{m_e} \frac{p_\alpha}{\varepsilon_{\vec{k}j} - \varepsilon_{\vec{k}i}} + V_{HXC}(\vec{r}) | u_{kj} \rangle \langle u_{kj} | \frac{i\hbar}{m_e} \frac{p_\beta}{\varepsilon_{ki} - \varepsilon_{kj}} | u_{ki} \rangle + \right. \\ & \left. + \langle u_{\vec{k}j} | \frac{i\hbar}{m_e} \frac{p_\alpha}{\varepsilon_{\vec{k}i} - \varepsilon_{\vec{k}j}} + V_{HXC}(\vec{r}) | u_{ki} \rangle \langle u_{ki} | \frac{i\hbar}{m_e} \frac{p_\beta}{\varepsilon_{kj} - \varepsilon_{ki}} | u_{kj} \rangle \right] \end{aligned}$$



Se trascuriamo  $V_{HXC}^{(1)}$  si fa un errore del 10-20% in un semiconduttore solido esteso. Il termine sulla diagonale del tensore suscettività in questo caso vale:

$$\chi_{\alpha\alpha} = 4 \left( \frac{\hbar e}{m_e} \right)^2 \int \frac{d^3k}{(2\pi)^3} \sum_{i=1}^{\frac{N}{2}} \sum_{j=\frac{N}{2}+1}^{\infty} \frac{|\langle u_{\vec{k}j} | p_\alpha | u_{ki} \rangle|^2}{(\varepsilon_{kj} - \varepsilon_{ki})^3} \quad (5.131)$$

All'interno di un molecolone il termine di Hartree non è affatto trascurabile, poiché si generano grosse cariche di superficie, e il potenziale di Hartree può dare contributi fino al 90 %. In certi solidi questo crea risultati non triviali.

## 5.7 Altre derivate della polarizzazione

Supponiamo che  $\lambda$  sia un parametro rispetto al quale la Hamiltoniana si comporta bene, come ad esempio le posizioni atomiche o il reticolo diretto.

Le derivate miste rispetto alle posizioni reticolari mi danno le cariche efficaci, mentre rispetto al reticolo diretto otteniamo il tensore piezoelettrico.

In questo caso la polarizzazione del materiale è funzione di un parametro esterno  $\lambda$ .

$$\left. \frac{\partial \vec{P}(\lambda)}{\partial \lambda} \right|_{E_{field}=0} \quad (5.132)$$

Questo perché  $\vec{P}$  dipende in generale da:

$$\vec{P}(\lambda, \vec{E}_{field}) \quad (5.133)$$

Mettiamoci a campo elettrico nullo per evitare il problema delle divergenze.

$$\left. \frac{\partial \vec{P}(\lambda)}{\partial \lambda} \right|_{\vec{E}_{field}=0} = - \frac{\partial^2 E}{\partial \lambda \partial \vec{E}_{field}} \quad (5.134)$$

Questa è la derivata mista. Come al solito applichiamo prima il teorema di Hellmann-Feynman per la derivata rispetto al campo elettrico, che diventa il valore atteso dell'operatore posizione per la carica dell'elettrone, a questo punto deriviamo rispetto a  $\lambda$ . Usiamo esplicitamente gli orbitali di Bloch come base su cui sviluppare la teoria perturbativa.

$$- \frac{\partial^2 E}{\partial \lambda \partial \vec{E}_{field}} = -2 \int_{\text{zona B}} \frac{d^3k}{(2\pi)^3} \sum_{i=1}^{\frac{N}{2}} |e| \left[ \frac{d \langle u_{\vec{k}i} |}{d\lambda} Q_{\vec{k}} \vec{r} | u_{\vec{k}i} \rangle + \langle u_{\vec{k}i} | \vec{r} Q_{\vec{k}} \frac{d | u_{\vec{k}i} \rangle}{d\lambda} \right] \quad (5.135)$$

Rimane da definire cosa sia  $\vec{r}$ . L'integrale interno sostituendo il proiettore  $Q$  sullo spazio vuoto e la definizione dell'operatore  $r$  data in (5.127) diventa:

$$- |e| \int \frac{d^3k}{(2\pi)^3} \sum_{i=1}^{\frac{N}{2}} \sum_{j=\frac{N}{2}+1}^{\infty} \left[ \frac{d \langle u_{ki} |}{d\lambda} | u_{kj} \rangle \langle u_{kj} | \frac{i\hbar}{m} \cdot \frac{-i\hbar \vec{\nabla} + \hbar \vec{k}}{\varepsilon_{\vec{k}i} - \varepsilon_{\vec{k}j}} | u_{\vec{k}i} \rangle + \right] \quad (5.136)$$

$$- \langle u_{ki} | \frac{i\hbar}{m_e} \cdot \frac{-i\hbar \vec{\nabla} + \hbar \vec{k}}{\varepsilon_{ki} - \varepsilon_{kj}} | u_{kj} \rangle \langle u_{kj} | \frac{d | u_{ki} \rangle}{d\lambda} \right] \quad (5.137)$$

Questa espressione ricorda tanto la teoria perturbativa, possiamo riconoscere in effetti che il termine interno al valore atteso è la derivata dell'hamiltoniana sul blocco  $k$  di Bloch  $H_k$ , rispetto all'osservabile  $K$ . Siccome il blocco di Bloch è un sottospazio degenere in  $K$ , si ha:

$$K_\alpha |u_{ki}\rangle = \underbrace{(-i\hbar\nabla_\alpha + \hbar k_\alpha)}_k |u_{ki}\rangle \quad \forall |u_{ki}\rangle \quad k_\alpha \in \mathbb{R} \quad (5.138)$$

Da cui possiamo considerare  $k$  come un parametro esterno rispetto al quale calcolare la perturbazione. La parte cinetica dell'Hamiltoniana in  $k$  che agisce sulla funzione di periodica nella cella unitaria può essere scritta come:

$$H_k = \frac{\hbar^2}{2m_e} \left( \vec{k} - i\vec{\nabla} \right)^2 \quad (5.139)$$

Dove  $k$  è un parametro dell'hamiltoniana, e l'operatore impulso è dato dal gradiente. Derivando rispetto a  $\vec{k}$  si ottiene:

$$\frac{dH_k}{d\vec{k}} = \frac{\hbar}{m_e} \left( \hbar\vec{k} - i\hbar\vec{\nabla} \right) \quad (5.140)$$

Possiamo in realtà vederla come una derivata della funzione d'onda rispetto all'indice  $\vec{k}$ .

$$-2|e|i \sum_{i=1}^{\frac{N}{2}} \int \frac{d^3k}{(2\pi)^3} \left[ \frac{d\langle u_{ki} |}{d\lambda} Q_k \frac{d|u_{ki}\rangle}{d\lambda} - \frac{d\langle u_{ki} |}{d\vec{k}} Q_k \frac{d|u_{ki}\rangle}{d\lambda} \right] \quad (5.141)$$

Possiamo anche ricavare la formula della polarizzazione senza proiettare sul sottospazio libero con l'operatore  $Q$ . Questo è sempre possibile perché abbiamo dimostrato che si passa dall'una all'altra semplicemente attraverso una trasformazione che corrisponde ad un cambiamento di Gauge.

$$\frac{d\vec{P}}{d\lambda} = -2ei \int \frac{d^3k}{(2\pi)^3} \sum_i^{occ} \left[ \frac{d\langle u_{\vec{k},i} |}{d\lambda} \frac{d|u_{\vec{k},i}\rangle}{d\vec{k}} - \frac{d\langle u_{\vec{k},i} |}{d\vec{k}} \frac{d|u_{\vec{k},i}\rangle}{d\lambda} \right] \quad (5.142)$$

Questa è comoda quando vorremo ricavare la fase di Berry.

# Capitolo 6

## Fase di berry

La polarizzazione all'interno dei solidi riveste un ruolo principale. Alcuni materiali hanno infatti un momento di dipolo permanente anche in assenza di un campo elettrico esterno. Questi materiali sono detti *ferroelettrici*.

La ferroelettricità è un fenomeno simile alla ferromagnetismo, è una rottura spontanea della simmetria cristallina. A differenza del magnetismo, che riguarda gli spin degli elettroni, la ferroelettricità è legata agli spostamenti degli atomi nel reticolo, che generano uno spostamento di carica tale da creare un dipolo permanente nella cella unitaria.

I materiali ferroelettrici più semplici sono SnTe e GeTe, anche se il loro uso industriale è più diffuso per le loro caratteristiche termoelettriche. Questi materiali infatti hanno una scarsissima conduzione termica grazie alla vicinanza con una transizione di fase ferroelettrica a temperatura ambiente. Altri materiali più usati per la loro ferroelettricità sono le perovskiti, che però hanno una struttura atomica abbastanza complicata.

### 6.1 Problema dei ferroelettrici

L'operatore momento di dipolo di una molecola è:

$$\vec{P} = \sum_i |e| Z_I \vec{R}_i - |e| \int dr \rho(\vec{r}) \quad (6.1)$$

In un cristallo abbiamo:

$$\frac{\text{Dipolo cella unitaria}}{\text{Volume cella unitaria}} \quad (6.2)$$

Il modo triviale per estendere la polarizzazione totale alla polarizzazione per unità di volume è quello di calcolare le quantità solo sulla cella elementare:

$$\vec{P} \stackrel{?}{=} \frac{\sum_i^{\text{cella unitaria}} |e| Z_I \vec{R}_i - |e| \int_{\text{Cella elementare}} dr \rho(\vec{r})}{\Omega} \quad (6.3)$$

Questa definizione presenta un'ambiguità, legata al fatto che qualunque traslazione della cella elementare è ancora una buona cella elementare: possiamo ridefinire la cella in modo che la molecola abbia le cariche sbilanciate, quindi la polarizzazione cambia in base alla cella che definiamo.

Questa ambiguità è inevitabile, se, tuttavia, gli elettroni fossero puntiformi classicamente, allora non sarebbe un problema poiché traslando l'origine della cella unitaria la polarizzabilità potrebbe cambiare soltanto di un quanto di carica per un vettore del reticolo diretto (un elettrone o uno ione esce da un estremo della cella e entra dall'altra parte).

Il vettore polarizzazione  $\vec{P}$  in una dimensione è definito a meno di

$$\vec{P} = \frac{|e|L}{L} = |e| \quad (6.4)$$

In tre dimensioni il quanto vale:

$$\vec{P} = \frac{e\vec{R}}{\Omega} \quad (6.5)$$

Chiaramente se gli spin sono appaiati abbiamo

$$\vec{P} = \frac{2e\vec{R}}{\Omega} \quad (6.6)$$

La polarizzazione dipende dalla scelta della cella, ma è in realtà ben definita a meno di un quanto.

Questo vale in fisica classica.

In meccanica quantistica le cose sono più complicate: l'elettrone non è affatto un punto, quindi spostando la cella unitaria la polarizzazione cambia in modo continuo.

La polarizzazione diventa mal definita. Non sappiamo più definire una polarizzazione spontanea.

In realtà è giusto che la polarizzazione presenti qualche difficoltà di definizione: nei metalli il concetto di polarizzazione è mal definito, mentre la formula (6.3) non distingue metalli da isolanti.

Possiamo sperare di ottenere un'espressione analoga a quella dello scorso capitolo, in cui appare la differenza tra energia delle bande libere e quelle piene, che permetta quindi di distinguere tra metallo e isolante.

Vedremo che la polarizzazione non è legata alla densità di carica, ma alla fase di Berry.

## 6.2 Soluzione del problema della polarizzazione

La soluzione definitiva del puzzle della polarizzazione è stata data da King-Smith e Vandervilt su un PRB 47,e1651 nel 1993.

In questo articolo dimostrano che la polarizzazione può essere calcolata con una fase di Berry.

L'idea di base è quella di avere un parametro  $\lambda$  che definisce il sistema. Questo parametro può essere ad esempio la posizione atomica come nei ferroelettrici SnTe, oppure la forma della cella unitaria. Immaginiamo di voler calcolare la differenza di polarizzazione tra due fasi  $\lambda_A$  e  $\lambda_B$ . Siamo in grado non di calcolare direttamente  $\vec{P}$ , ma anche la derivata di  $\vec{P}$  rispetto al parametro  $\lambda$ .

Possiamo fare un percorso da  $\lambda_A$  a  $\lambda_B$ . Possiamo avere che:

$$\vec{P}(\lambda_A) - \vec{P}(\lambda_B) = \int_{\lambda_A}^{\lambda_B} d\lambda \frac{d\vec{P}}{d\lambda}(\lambda) \quad (6.7)$$

Siamo in grado di calcolare la derivata della polarizzazione se il sistema è un isolante, per qualsiasi valore di  $\lambda$ . Questo integrale è calcolabile se lungo il percorso il sistema è sempre isolante. Tuttavia se avessimo una regione in cui il sistema metallizza che separa le due fasi non potremo calcolare l'integrale. Potremmo anche avere delle isole metalliche che possiamo evitare.

Questo integrale si può ricondurre tra la differenza di due funzioni vettoriali, che dipendono dalle funzioni d'onda di Bloch:

$$\vec{P}(\lambda_A) - \vec{P}(\lambda_B) = \vec{F} \left[ \left\{ \psi_{\vec{k}i}^{\lambda_A} \right\} \right] - \vec{F} \left[ \left\{ \psi_{\vec{k}i}^{\lambda_B} \right\} \right] \quad (6.8)$$

Quindi la cosa interessante è che effettivamente la polarizzazione e l'integrale non dipende dal particolare percorso.

Le due funzioni  $\vec{F}$  sono fasi di Berry.

### 6.3 Fase di Berry

C'è un bellissimo articolo di Review di Resta, J. Physics of Condensed Matter, 12, R107 del 2000.

La fase di Berry è un osservabile che non può essere espresso in forma di valore atteso di un operatore Hermitiano. La fase di Berry rientra quando abbiamo un Hamiltoniana che dipende da un parametro esterno classico. Questo in qualche modo è un artefatto della approssimazione adiabatica. Questo parametro può rappresentare le posizioni atomiche, parametri della cella, un campo esterno o anche il quasi-momento.

Supponiamo di avere uno spazio di parametri  $\vec{\eta}$  ed un set discreto di valori possibile (ad esempio quattro). Associati a questi valori possiamo considerare la funzione d'onda di Ground-State della Hamiltoniana in funzione di  $\vec{\eta}$ .

$$H_{\vec{\eta}} |\psi_{\vec{\eta}}\rangle = \varepsilon_{\vec{\eta}} |\psi_{\vec{\eta}}\rangle \quad (6.9)$$

Supponiamo che il Ground-State sia non degenere. Queste funzioni d'onda sono definite a meno di una fase globale, a cui sono invarianti di Gauge.

Possiamo definire una fase relativa però tra le funzioni d'onda di ground state di  $\vec{\eta}_1$  e  $\vec{\eta}_2$

$$\Delta\varphi_{12} = -\Im [\ln (\langle \psi_{\vec{\eta}_1} | \psi_{\vec{\eta}_2} \rangle)] \quad (6.10)$$

Dove la funzione logaritmo è complesso:

$$\ln [Ae^{i\varphi}] \quad A, \varphi \in \mathbb{R} \quad (6.11)$$

$$\ln A + i\varphi \quad (6.12)$$

Il fattore di fase fra le due funzioni d'onda può essere fatta:

$$e^{-i\Delta\varphi_{12}} = \frac{\langle \psi_{\vec{\eta}_1} | \psi_{\vec{\eta}_2} \rangle}{|\langle \psi_{\vec{\eta}_1} | \psi_{\vec{\eta}_2} \rangle|^2} \quad (6.13)$$

Chiaramente bisogna decidere il taglio del logaritmo, perché è una funzione polindroma. Questa fase non può avere un significato fisico, perché possiamo fare una trasformazione di Gauge che moltiplica un fattore di fase differente per tutte le funzioni d'onda, che fa sì che la differenza di fase tra due funzioni d'onda è arbitraria.

Cosa succede se però scegliamo la somma tra tutte le differenze di fasi facendo un percorso chiuso?

$$\varphi = \Delta\varphi_{12} + \Delta\varphi_{23} + \Delta\varphi_{34} + \Delta\varphi_{41} \quad (6.14)$$

Se usiamo le proprietà del logaritmo possiamo riscrivere questo oggetto come:

$$\varphi = -\Im [\ln (\langle \psi_{\eta_1} | \psi_{\eta_2} \rangle \langle \psi_{\eta_2} | \psi_{\eta_3} \rangle \langle \psi_{\eta_3} | \psi_{\eta_4} \rangle \langle \psi_{\eta_4} | \psi_{\eta_1} \rangle)] \quad (6.15)$$

Questo oggetto è indipendente dalle trasformazioni di Gauge, perché ogni funzione d'onda appare moltiplicata per il suo complesso coniugato, quindi la fase generale di ciascuna funzione d'onda si cancella. La fase così definita è indipendente dalla scelta arbitraria che abbiamo fatto delle fasi individuali delle singole funzioni d'onda.

Ovviamente tutto questo è vero a meno di un fattore  $2\pi$ , per colpa della palindromia del logaritmo complesso. Siccome  $\phi$  è indipendente dalla scelta di fasi della singola funzione d'onda può essere associata ad un osservabile fisico.

Se abbiamo un numero discreto di punti possiamo definire tante fasi di Berry arbitrarie. La cosa interessante è quando abbiamo una fase di Berry definita su un parametro continuo.

In questo caso la fase di Berry si calcola con un integrale di linea lungo una curva chiusa. Immaginiamo di avere un set di punti lungo  $\eta_1, \eta_2, \dots, \eta_{n-1}$  lungo il percorso chiuso, spazati in modo che se:

$$N \rightarrow \infty \quad |\eta_i - \eta_{i+1}| \rightarrow 0 \quad (6.16)$$

Definiamo la fase di Berry:

$$\varphi = \lim_{N \rightarrow \infty} \sum_{i=1}^{N-1} \Delta\varphi_{i,i+1} \quad \eta_N = \eta_1 \quad (6.17)$$

Questa definizione simbolicamente possiamo scriverla come un integrale di linea sul percorso orientato  $\mathcal{C}$ :

$$\varphi = \oint_{\mathcal{C}} d\varphi \quad (6.18)$$

Questa è la definizione di fase di Berry. La curva  $\mathcal{C}$  rappresenta la traiettoria fisica. Scegliamo una fase globale su ciascun punto del percorso in modo tale che  $|\psi_{\eta}\rangle$  sia continua e differenziabile sul percorso totale.

$$\langle \psi_{\vec{\eta}_i} | \psi_{\vec{\eta}_{i+1}} \rangle = \langle \psi_{\vec{\eta}_i} | \psi_{\vec{\eta}_i} \rangle + \langle \psi_{\vec{\eta}_i} | \frac{d\psi_{\eta}}{d\vec{\eta}} \Big|_{\eta_i} \rangle \cdot (\vec{\eta}_{i+1} - \vec{\eta}_i) + O(\Delta\eta^2) = 1 + iad\eta \quad (6.19)$$

Il termine che abbiamo con  $a$  è il famoso termine indeterminato della teoria delle perturbazioni, vedi l'equazione (5.19), che dipende dalla scelta di Gauge.

$$\Delta\varphi_{i,i+1} = -\Im [\ln (\langle \psi_{\vec{\eta}_i} | \psi_{\vec{\eta}_{i+1}} \rangle)] \quad (6.20)$$

Sviluppando il logaritmo otteniamo:

$$\Delta\phi = i \langle \psi_{\vec{\eta}_i} | \frac{d\psi_{\eta}}{d\vec{\eta}} \Big|_{\eta_i} \rangle \cdot (\vec{\eta}_{i+1} - \vec{\eta}_i) \quad (6.21)$$

Questa differenza di fase si esprime con teoria perturbativa guardando il termine arbitrario  $a$ . Il singolo termine è arbitrario, quello che non è arbitrario è l'integrale di questa fase sul loop chiuso.

Questo oggetto possiamo scriverlo come

$$\Delta\varphi_{i,i+1} = \vec{A}(\vec{\eta}_i) \cdot (\vec{\eta}_{i+1} - \vec{\eta}_i) \quad (6.22)$$

$$\vec{A}(\vec{\eta}) = i \langle \psi_{\vec{\eta}} | \frac{d\psi_{\vec{\eta}}}{d\vec{\eta}} \rangle = \text{Connessione di Berry} \quad (6.23)$$

La connessione di Berry è una quantità che è definita a meno di una Gauge, è parente stretto di un potenziale vettore in elettromagnetismo. Il potenziale vettore è definito a meno di una Gauge, ma l'integrale di cammino del potenziale vettore su un percorso chiuso è il flusso del campo magnetico attraverso quella superficie.

La nostra fase di Berry può essere scritta come

$$\varphi = \oint_C \vec{A}(\vec{\eta}) \cdot d\vec{\eta} \quad (6.24)$$

La circuitazione della connessione di Berry su un percorso chiuso da la fase di Berry, che è invariante rispetto alla Gauge scelta delle funzioni d'onda.

A differenza del potenziale vettore, la fase di Berry è ben definito a meno di un termine  $2\pi l$  con  $l \in \mathbb{Z}$ .

$$|\psi_{\vec{\eta}_i}\rangle \longrightarrow e^{-2\pi l \frac{i}{\hbar}} |\psi_{\vec{\eta}_i}\rangle \quad (6.25)$$

$$\varphi \longrightarrow \varphi + 2\pi l \quad l \in \mathbb{Z} \quad (6.26)$$

Fino ad ora è tutto astratto, in realtà la fase di Berry si è manifestata in molti casi:

- **Effetto di Aharonov-Bohm:** Supponi di avere un elettrone quantistico che arriva, una lama lo deflette, e l'elettrone segue due percorsi con uno schermo. Sullo schermo abbiamo una figura di interferenza. Ci si mette un campo magnetico  $\vec{B}$  che esce dal piano. Classicamente il campo magnetico non è osservabile. L'elettrone non può accorgersi del campo magnetico classicamente. In meccanica quantistica quello che avviene fa sì che la frangia di interferenza si sposta in funzione del campo magnetico. Quello che avviene è che la differenza di fase è data dall'integrale del potenziale vettore, ed è proprio il flusso del campo magnetico. Questo effetto può essere ridefinito e meglio compreso nell'ottica della fase di Berry.
- **Molecola di Li<sub>3</sub>:** Questa molecola dà luogo all'effetto Aharonov-Bohm molecolare. Questa molecola fa effetto Aharonov-Bohm, ed ha un ground state triangolo isoscele. A questo punto abbiamo tre scelte possibili per allargare una base, tutti equivalenti. Lo spazio  $\eta$  ha un centro equilatero degenere, e avremo tre configurazioni con i tre possibili triangoli isosceli. Prendiamo un percorso che passa sulle varie configurazioni. La fase di Berry vale  $\pi$ . In questo caso abbiamo un cappello messicano. Se facciamo la quantizzazione di questo giro è quantizzato di un fattore  $\pi$  non  $2\pi$ . Questo genera uno spostamento vibrazionale. Il motivo è che per ruotare tra gli stati isosceli devo per forza passare intorno al punto degenere nello spazio.

- Atomo di Idrogeno neutro in campo magnetico: Se mettiamo un atomo neutro sparato su un campo magnetico viene fuori che questo devia nel campo magnetico perché il protone reagisce al campo magnetico mentre l'elettrone non da nessun compenso. In realtà se si tiene conto della fase di berry questa da un termine aggiuntivo nell'hamiltoniana del protone che compensa l'effetto del campo magnetico. Questo perché nella hamiltoniana totale al potenziale vettore di magnetostatica bisogna sommarci la connessione di Berry. Infatti facendo il calcolo preciso si osserva che la connessione di Berry cancella esattamente il potenziale vettore magnetostatico, annullando l'effetto di Berry.

L'ultimo caso molto interessante è la polarizzazione spontanea.

### 6.3.1 Funzioni di Wannier di un solido periodico

Consideriamo il caso di una banda, ma può essere esteso facilmente al caso di  $N$  bande.

Quello che abbiamo visto è che, all'interno di una teoria di campo medio, tutte le quantità fisiche si possono esprimere se conosciamo il proiettore sul sottospazio occupato.

$$P = \sum_{\vec{k}} |\psi_{\vec{k}}\rangle \langle \psi_{\vec{k}}| \quad \langle \psi_{\vec{k}} | \psi_{\vec{k}'} \rangle = \delta_{\vec{k}, \vec{k}'} \quad (6.27)$$

E  $|\psi_{\vec{k}}\rangle$  sono funzioni di Bloch.

Le funzioni di Wannier possono essere viste come delle rotazioni unitarie delle  $|\psi_{\vec{k}}\rangle$  occupate.

Definiamo una funzione di Wannier  $|W_{\vec{R}}\rangle$  con  $\vec{R}$  appartenente al reticolo diretto, contenuto nella supercella.

$$|W_{\vec{R}}\rangle = \sum_{\vec{k}} \frac{e^{-i\vec{k}\cdot\vec{R}}}{\sqrt{N}} |\psi_{\vec{k}}\rangle \quad (6.28)$$

$$|W_{\vec{R}}\rangle = \sum_{\vec{k}} U_{\vec{R},\vec{k}} |\psi_{\vec{k}}\rangle \quad (6.29)$$

Dove la matrice di trasformazione  $U$  è unitaria:

$$U_{\vec{R},\vec{k}} = \frac{e^{-i\vec{k}\cdot\vec{R}}}{\sqrt{N}} \quad (6.30)$$

Quindi possiamo vedere le funzioni di Wannier come una trasformazione unitaria degli stati di Bloch.

Il proiettore sugli stati occupati può essere scritto con le funzioni di Wannier:

$$\vec{P} = \sum_{\vec{k}} |\psi_{\vec{k}}\rangle \langle \psi_{\vec{k}}| = \sum_{\vec{R}} |W_{\vec{R}}\rangle \langle W_{\vec{R}}| \quad (6.31)$$

Il vantaggio della rappresentazione di Wannier è che fornisce un modo alternativo per descrivere le funzioni d'onda degli stati occupati. Se abbiamo un osservabile fisico  $O$ , il suo valore atteso possiamo esprimerlo come:

$$\langle O \rangle = \text{Tr} [PO] = \sum_{\vec{k}} \langle \psi_{\vec{k}} | O | \psi_{\vec{k}} \rangle = \sum_{\vec{R}} \langle W_{\vec{R}} | O | W_{\vec{R}} \rangle \quad (6.32)$$



Vediamo le altre proprietà delle funzioni di Wannier. Le funzioni di Wannier sono ortogonali:

$$\langle W_{\vec{R}} | W_{\vec{R}'} \rangle = \sum_{\vec{k}} U_{\vec{R},\vec{k}}^* \langle \psi_{\vec{k}} | \psi_{\vec{k}'} \rangle = \sum_k U_{Rk}^* U_{R'k'} = \delta_{\vec{R},\vec{R}'} \quad (6.33)$$

Le funzioni di Wannier possono essere ottenute traslando le funzioni di Wannier su un diverso sito. Prendiamo la funzione di Wannier in spazio reale, centrando la posizione rispetto al sito  $\vec{R}$ :

$$\langle \vec{R} + \vec{r} | W_{\vec{R}} \rangle = \sum_{\vec{k}} \frac{e^{-i\vec{k}\cdot\vec{R}}}{\sqrt{N}} \langle \vec{r} + \vec{R} | \psi_{\vec{k}} \rangle \quad (6.34)$$

Siccome la  $|\psi\rangle$  è una funzione di Bloch, è periodica sui vettori del reticolo diretto a meno del fattore di fase. Da cui otteniamo:

$$\langle \vec{R} + \vec{r} | W_{\vec{R}} \rangle = \sum_{\vec{k}} \frac{e^{-i\vec{k}\cdot\vec{R}}}{\sqrt{N}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}} \langle \vec{r} | \psi_{\vec{k}} \rangle \quad (6.35)$$

$$\langle \vec{R} + \vec{r} | W_{\vec{R}} \rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{k}} \langle \vec{r} | \psi_{\vec{k}} \rangle = \langle \vec{r} | W_{\vec{0}} \rangle \quad (6.36)$$

Quindi la funzione di Wannier sul sito  $\vec{R}$  è ottenibile dalla funzione di Wannier nell'origine traslando di un vettore  $\vec{R}$  del reticolo diretto. In spazio  $\vec{k}$  la simmetria traslazionale ci dà il teorema di Bloch. In termini di funzioni di Wannier la simmetria traslazionale fa in modo che tutte le funzioni di Wannier sono uguali a meno di una traslazione rigida.

L'altra proprietà interessante è che le funzioni di Wannier **non sono univoche**.

Se abbiamo delle funzioni di Bloch, possiamo definire delle altre funzioni di Bloch con una trasformazione di Gauge:

$$|\psi'_k\rangle = e^{i\gamma(\vec{k})} |\psi_k\rangle \quad \gamma(k) \in \mathbb{R} \quad (6.37)$$

Le funzioni di Wannier ottenute dalle nuove funzioni di Bloch sono:

$$|W'_R\rangle = \sum_{\vec{k}} \frac{e^{-i\vec{k}\cdot\vec{R}}}{\sqrt{N}} |\psi'_k\rangle = \sum_{\vec{k}} e^{-i[\vec{k}\cdot\vec{R} + \gamma(k)]} |\psi\rangle_k \neq |W_R\rangle \quad (6.38)$$

La differenza non c'è solo per una fase globale.

Ci sono infinite funzioni di Wannier che hanno una forma diversa.

Possiamo cercare la fase  $\gamma$  in modo che la funzione d'onda di Wannier rimanga localizzata nella regione dello spazio.

Questo è equivalente ad una scelta di Gauge. Questo è ancora uno dei campi aperti nella matematica. Kohn ha dimostrato che questa scelta è sempre possibile in una dimensione. Nel caso tridimensionale, c'è un lavoro di Panati, PRL 046406 (2007), che dimostra che anche in tre dimensioni esiste. Non è ancora chiara se la scelta è unica.

Nel limite in cui  $N \rightarrow \infty$  la somma su  $k$  per ottenere la funzione di Wannier si densifica, e si passa da una somma ad un integrale sul continuo.

$$\frac{1}{N} \sum_k \rightarrow \Omega \int \frac{d^3k}{(2\pi)^3} \quad (6.39)$$

Una condizione per cui si ottengono funzioni d'onda localizzate è quello di avere le  $|\psi_k\rangle$  continue e derivabile ad ogni ordine in  $\vec{k}$ .

In tutto questo c'è il problema del bordo: la funzione  $\psi_k$  è definita su un toro, quindi bisogna connettere la fase al bordo della zona di Brillouine, altrimenti se scegliessimo un'altra zona di Brillouine avremmo una discontinuità.

Vogliamo una connessione tra le funzioni d'onda in questo modo:

$$|\psi_{\vec{k}+\vec{G}}\rangle = |\psi_{\vec{k}}\rangle \quad (6.40)$$

Dove  $\vec{G}$  è un vettore del reticolo reciproco.

Questa scelta è essenziale per molti teoremi. Questa scelta ci dice che le funzioni d'onda di block sono periodiche rispetto allo spazio  $\vec{k}$  esteso. È una scelta convenzionale pratica ma non obbligatoria.

Come conseguenza di questa scelta è che le funzioni di Block sono periodiche, ma la parte periodica delle funzioni di block **non è periodica** in spazio  $\vec{k}$ :

$$|u_{\vec{k}+\vec{G}}\rangle = e^{-i\vec{G}\cdot\vec{r}} |u_{\vec{k}}\rangle \quad (6.41)$$

La  $|u_k\rangle$  deve essere infatti periodica nella cella unitaria in spazio reale, non in spazio  $\vec{k}$ .

Le funzioni di Wannier sono molto utili per costruire l'hamiltoniana Tight-Binding, e sono molto usate nei conti numerici, perché è un modo per trasformare un problema complesso in uno semplice, sfruttando la loro localizzazione. A livello concettuale hanno il grande vantaggio che esiste una scelta che le localizzano le funzioni di Wannier. L'operatore  $\vec{R}$  tra stati non localizzati di Block è mal definito, mentre tra stati di Wannier localizzati può essere calcolato correttamente.

### 6.3.2 Valore atteso di $\vec{r}$ Wannier

Consideriamo alcuni valori attesi delle funzioni di Wannier, che saranno utili per risolvere il problema della polarizzazione.

$$\langle \psi_{\vec{k}} | \vec{r} | \psi_{\vec{k}} \rangle \quad \text{Mal definito} \quad (6.42)$$

Scegliamo una fase delle funzioni di Block tale che:

$$\gamma(k) \quad \implies \quad \langle \vec{r} | W_{\vec{R}} \rangle \quad \text{Esponenzialmente localizzata} \quad (6.43)$$

$$\langle W_{\vec{R}} | \vec{r} | W_{\vec{R}} \rangle = \text{Ben definita} \quad (6.44)$$

$$\langle W_{\vec{R}} | \vec{r} | W_{\vec{R}} \rangle = \langle W_{\vec{0}} | \vec{r} | W_{\vec{0}} \rangle + \vec{R} = \vec{r}_W + \vec{R} \quad (6.45)$$

Dove il vettore  $\vec{r}_W$  è detto *centro di Wannier* e corrisponde al baricentro della funzione d'onda di Wannier localizzata nell'origine.

Bisogna capire se il centro di Wannier dipende o meno da  $\gamma(\vec{k})$ .

Calcoliamo come agisce l'operatore  $\vec{r}$  sulla singola funzione di Block. Scriviamolo in spazio di Fourier:

$$\vec{r} |\psi_{\vec{k}}\rangle = \frac{d}{i d\vec{k}} (|\psi_{\vec{k}}\rangle) - \frac{e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}}{\sqrt{N}} \frac{d}{i d\vec{k}} |u_{\vec{k}}\rangle \quad (6.46)$$

A questo punto possiamo scrivere il centro di Wannier:

$$\langle W_{\vec{0}} | \vec{r} | W_{\vec{0}} \rangle = \sum_{\vec{k}} \langle W_{\vec{0}} | \vec{r} | \psi_{\vec{k}} \rangle \frac{1}{\sqrt{N}} \quad (6.47)$$

Ciascun valore atteso nella somma è ancora ben definito grazie al fatto che c'è ancora il  $W_{\vec{0}}$  a sinistra. Quindi possiamo sostituire adesso  $\vec{r}$  applicato alla funzione di Bloch con la rappresentazione in equazione (6.46).

$$\langle W_{\vec{0}} | \vec{r} | W_{\vec{0}} \rangle = \sum_{\vec{k}} \langle W_{\vec{0}} | \frac{1}{\sqrt{N}} \frac{d}{idk} | \psi_{\vec{k}} \rangle - \frac{1}{N} \langle W_{\vec{0}} | e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \frac{d}{idk} | u_{\vec{k}} \rangle \quad (6.48)$$

Vediamo il primo termine. Sfruttiamo la definizione della funzioni di Bloch:

$$\sum_{\vec{k}} \langle W_{\vec{0}} | \frac{1}{\sqrt{N}} \frac{d}{idk} | \psi_{\vec{k}} \rangle = \frac{1}{N} \langle W_{\vec{0}} | \sum_{\vec{k}} \frac{d}{dk} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} | u_{\vec{k}} \rangle \quad (6.49)$$

Spostando il termine  $\frac{1}{N}$  fuori dal braket, le funzioni di Bloch non sono più normalizzate nella supercella, tuttavia è moltiplicata scalarmente per una funzione a supporto quasi compatto (la funzione di Wannier). Questo evita la divergenza anche se nel limite  $N \rightarrow \infty$ . Possiamo quindi passare da somma a integrale su  $\vec{k}$ .

$$\langle W_{\vec{0}} | \Omega \int \frac{d^3 k}{(2\pi)^3} \frac{d}{idk} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} | u_{\vec{k}} \rangle = \langle W_{\vec{0}} | \Omega \int \frac{d^3 k}{(2\pi)^3} \frac{d}{idk} \underbrace{\sqrt{N} | \psi_{\vec{k}} \rangle}_{\text{Periodica in spazio reciproco}} \quad (6.50)$$

L'integrale sul periodo della derivata di una funzione periodica fa zero: l'integrale della derivata fa la differenza della funzione agli estremi di interazione, siccome è periodica gli estremi sono uguali e quindi si cancellano.

Quindi tutto il primo termine è nullo. Vediamo quindi il secondo termine, usiamo la definizione esplicita dell'altra funzione di Wannier.

$$- \frac{1}{N^2} \sum_{\vec{k}, \vec{k}'} \langle u_{\vec{k}'} | e^{-i\vec{k}' \cdot \vec{r}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \frac{d}{idk} | u_{\vec{k}} \rangle \quad (6.51)$$

La funzione a destra è ancora una funzione di Bloch (termine esponenziale per funzione periodica nella cella unitaria). Quindi abbiamo un prodotto scalare tra due funzioni di Bloch a diversi  $\vec{k}$ , che ci danno una  $\delta_{\vec{k}, \vec{k}'}$ .

$$- \frac{1}{N^2} \sum_{\vec{k}} \langle u_{\vec{k}} | e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \frac{d}{idk} | u_{\vec{k}} \rangle \quad (6.52)$$

L'integrale è sempre sulla supercella. Siccome tutte le funzioni sono periodiche sulla cella elementare passiamo l'integrale sulla cella elementare semplificando uno degli  $N$  al denominatore:

$$- \frac{1}{N} \sum_{\vec{k}} \langle u_{\vec{k}} | \frac{d}{idk} | u_{\vec{k}} \rangle \quad (6.53)$$

Facciamo il limite per  $N \rightarrow \infty$ :

$$i\Omega \int \frac{d^3k}{(2\pi)^3} \langle u_k | \frac{d}{dk} | u_k \rangle \quad (6.54)$$

Questa è proprio la fase di Berry!

$$\vec{r}_w = \Omega \int \frac{d^3k}{(2\pi)^3} \vec{A}(\vec{k}) \quad (6.55)$$

Dove  $\vec{A}$  è proprio la connessione di Berry in tre dimensioni, vedi equazione (6.23):

$$\vec{A}(\vec{k}) = i \langle u_k | \frac{d}{dk} | u_k \rangle \quad (6.56)$$

Notiamo che l'integrale sulla zona di Brillouine dell'equazione (6.54) non è sempre uguale a zero, infatti, le  $|u_k\rangle$  non sono più periodiche nella zona di Brillouine, ma c'è un fattore di fase, che dipende da  $\vec{k}$ , che le differisce. L'integrale sarebbe stato nullo solo se la derivata rispetto a  $\vec{k}$  fosse stata davanti al prodotto scalare.

In una dimensione la fase di Berry è definita a meno della periodicità del reticolo, può cambiare a meno di un fattore  $2\pi$ . Qui si può vedere in effetti che questa è definita a meno di un reticolo diretto.

$$\vec{r}'_w = \vec{r}_w + \vec{R} \quad (6.57)$$

Abbiamo mostrato che l'operatore  $\vec{r}$  è ben definito sulle funzioni di Wannier attraverso il *centro di Wannier*, e abbiamo mostrato che il centro di Wannier è indipendente da  $\gamma$  a meno di un quanto vettore di reticolo reciproco.

## 6.4 Polarizzazione come fase di Berry

Sfruttiamo le caratteristiche dimostrate per le funzioni di Wannier per risolvere il paradosso della polarizzazione quantistica.

Facciamo un Ansatz sulla polarizzazione:

$$\vec{P} = \frac{1}{V} \left[ \sum_{I \in V} e Z_I \vec{R}_I - 2|e| \sum_i^{\text{bande occupate}} \langle W_{\vec{0},i} | \vec{r} | W_{\vec{0},i} \rangle \right] \quad (6.58)$$

Questo oggetto è ben definito, esattamente come il caso classico. Abbiamo trasformato la la distribuzione di carica delocalizzata in una distribuzione di carica localizzata nel centroide.

$$\vec{P} = \frac{1}{V} \left[ \sum_{I \in V} e Z_I \vec{R}_I - \sum_i^{\text{bande occupate}} 2|e| \vec{r}_{wi} \right] \quad (6.59)$$

Abbiamo trasformato gli elettroni in  $N$  bande cariche puntuali di carica  $-2|e|$  (per lo spin) e centrate in  $\vec{r}_{wi}$ . Tutto questo è possibile solo in un isolante o semiconduttori, perché le funzioni di Wannier possono rappresentare lo stato occupato degli elettroni solo se le bande occupate e libere sono ben distinte.

Effettivamente le funzioni di Wannier consentono di avere ben definita la posizione della carica elettronica, tuttavia non abbiamo ancora fornito una dimostrazione rigorosa del fatto che l'equazione (6.59) sia effettivamente la polarizzazione del sistema.

Per dimostrare questa cosa possiamo integrare la teoria delle perturbazioni su una trasformazione adiabatica.

Supponiamo di avere il nostro sistema con due parametri  $\lambda_B \rightarrow \lambda_A$ . La polarizzazione

$$\vec{P}(\lambda_A) - \vec{P}(\lambda_B) = \int_{C(\lambda_B \rightarrow \lambda_A)} d\vec{\lambda} \cdot \frac{d\vec{P}}{d\lambda} \quad (6.60)$$

Per un caso di un isolante questa derivata è ben definita, e l'abbiamo già ricavata nell'equazione (5.142):

$$\vec{P}(\lambda_A) - \vec{P}(\lambda_B) = -2|e|i \int_C d\vec{\lambda} \cdot \int \frac{d^3k}{(2\pi)^3} \sum_i^{occ} \left[ \frac{d \langle u_{\vec{k}i}^{\lambda_A} | d | u_{\vec{k}i}^{\lambda_A} \rangle}{d\vec{\lambda}} - \frac{d \langle u_{\vec{k}i}^{\lambda_B} | d | u_{\vec{k}i}^{\lambda_B} \rangle}{d\vec{\lambda}} \right] \quad (6.61)$$

L'eventuale prodotto scalare di  $\lambda$  si contrae con i gradienti rispetto a  $\lambda$ , mentre le coordinate di  $\vec{k}$  diventano le componenti di  $\vec{P}$ . In questo caso non conviene avere i proiettori nel sottospazio occupato.

La cosa migliore è provare a integrare per parti, adesso facciamo cadere il vettore su  $\lambda$ :

$$\begin{aligned} \vec{P}(\lambda_A) - \vec{P}(\lambda_B) = -2|e|i \left\{ \int \frac{d^3k}{(2\pi)^3} \sum_i^{occ} \left[ \langle u_{\vec{k}i}^{\lambda_A} | \frac{du_{\vec{k}i}^{\lambda_A}}{d\vec{k}} \rangle - \langle u_{\vec{k}i}^{\lambda_B} | \frac{du_{\vec{k}i}^{\lambda_B}}{d\vec{k}} \rangle \right] + \right. \\ \left. - \int_C d\lambda \int \frac{d^3k}{(2\pi)^3} \sum_i^{occ} \left[ \langle u_{\vec{k}i} | \frac{d}{d\vec{k}} \frac{du_{\vec{k}i}}{d\lambda} \rangle + \langle \frac{du_{\vec{k}i}}{d\vec{k}} | \frac{du_{\vec{k}i}}{d\lambda} \rangle \right] \right\} \end{aligned}$$

La derivata rispetto a  $\vec{k}$  può essere messa in evidenza nell'ultimo termine. Ora riscriviamo solo l'ultimo termine:

$$\int_C d\lambda \int \frac{d^3k}{(2\pi)^3} \sum_i^{occ} \left[ \langle u_{\vec{k}i} | \frac{d}{d\vec{k}} \frac{du_{\vec{k}i}}{d\lambda} \rangle + \langle \frac{du_{\vec{k}i}}{d\vec{k}} | \frac{du_{\vec{k}i}}{d\lambda} \rangle \right] = \int_C d\lambda \int \frac{d^3k}{(2\pi)^3} \sum_i^{occ} \frac{d}{d\vec{k}} \left[ \langle u_{\vec{k}i} | \frac{du_{\vec{k}i}}{d\lambda} \rangle \right] \quad (6.62)$$

Questo oggetto è una funzione periodica in spazio reciproco con periodicità sulle zone di Brilluine. La singola  $|u_k\rangle$  non è periodica perché c'è un fattore di fase, tuttavia i due fattori di fase si cancellano nel braket. Questa è una derivata globale di una funzione periodica, il cui integrale sul periodo è nullo.

Per cui abbiamo che rimane con il termine della fase di Berry:

$$\vec{P}(\lambda_A) - \vec{P}(\lambda_B) = -2|e|i \int \frac{d^3k}{(2\pi)^3} \sum_i^{occ} \left[ \langle u_{\vec{k}i}^{\lambda_A} | \frac{du_{\vec{k}i}^{\lambda_A}}{d\vec{k}} \rangle - \langle u_{\vec{k}i}^{\lambda_B} | \frac{du_{\vec{k}i}^{\lambda_B}}{d\vec{k}} \rangle \right] \quad (6.63)$$

Possiamo usare questa espressione per definire la polarizzazione

$$\vec{P}(\lambda_a) = -2|e|i \sum_i^{occ} \int \frac{d^3k}{(2\pi)^3} i \langle u_{\vec{k}i}^{\lambda_a} | \frac{d}{d\vec{k}} | u_{\vec{k}i}^{\lambda_a} \rangle \quad (6.64)$$

Qui non abbiamo fatto nessun ipotesi sulle bande, questo è vero anche quando le bande si intersecano tra di loro. Questa polarizzazione è definita attraverso una fase di Berry, quindi è definita a meno di un quanto.

Nel caso vettoriale la questione è leggermente più complicata. L'estensione naturale a  $N$  dimensioni è che questo non dipende dalla particolare legge oraria di  $\lambda$ , dato un particolare percorso. Per dimostrare l'indipendenza dal percorso devo dimostrare che qualunque percorso chiuso mi riporta la polarizzazione nello stato iniziale.

L'integrale sul percorso chiuso sarà pari a:

$$\oint_c = \frac{2|e|\vec{R}}{\Omega} \quad \vec{R} = \text{Reticolo diretto} \quad (6.65)$$

Questo integrale è un quanto, e lo possiamo ottenere riutilizzando la formula precedente.

Supponiamo che il sistema sia isolante in tutta la parte interna al percorso chiuso. Possiamo deformare il percorso con una trasformazione continua in cui chiudiamo l'anello. Questo lo possiamo fare. Essendo una trasformazione continua, il risultato dell'integrazione non può fare dei salti, alla fine il percorso possiamo rappresentare con un punto, e il quanto sarà zero. Questo dimostra che

$$\vec{R} = 0 \quad (6.66)$$

Se la superficie sottesa dal percorso è tutta isolante, allora il sistema non dipende dal percorso che scegliamo. Questo avviene perché il rotore rispetto a  $\lambda$  è nullo.

Se abbiamo una regione in cui il sistema metallizza allora questo non è più vero.

Se facciamo un giro con in mezzo un sistema metallico possiamo avere che gli elettroni si ritrovano spostati di qualche cella unitaria. In questo caso abbiamo una pompa ad elettroni, riusciamo facendo un moto periodico a pompare gli elettroni da una parte all'altra mantenendo il sistema sempre isolante.

Tutto questo ha dato luogo a degli aspetti topologici interessanti, in cui alcuni sistemi possono isolanti possono essere topologicamente protetti, a prescindere dal numero di impurezze che aggiungiamo nel reticolo. Questi sistemi sono detti isolanti topologici; tutta questa fisica si riallaccia all'effetto Hall quantistico.

# Capitolo 7

## Fononi

I fononi sono tra le quasiparticelle più importanti all'interno di un sistema solido. Sono importanti perché forniscono un meccanismo di rilassamento elettronico. In questo capitolo vedremo come possono essere calcolati a partire dalla teoria delle perturbazioni e come ricavare l'interazione elettrone-fonone.

Il fonone è definito a partire dallo sviluppo dell'energia totale rispetto allo spostamento degli atomi. Possiamo definire una matrice delle costanti di forze  $\tilde{D}_{\alpha\vec{R},\alpha'\vec{R}'}$

$$\tilde{D}_{\alpha\vec{R},\alpha'\vec{R}'} = \frac{\partial^2 E}{\partial \vec{u}_{\alpha\vec{R}} \partial \vec{u}_{\alpha'\vec{R}'}} \quad (7.1)$$

Dove  $\alpha$  indica l'atomo della cella unitaria,  $\vec{R}$  indica il vettore del reticolo diretto. La posizione dell'atomo  $\alpha\vec{R}$  è data da

$$\underbrace{\vec{R} + \vec{\tau}_\alpha}_{\text{Equilibrio}} + \vec{u}_{\alpha\vec{R}} \quad (7.2)$$

Questa matrice è detta matrice delle costanti di Forza. Data l'invarianza traslazionale questa  $\tilde{D}$  è anche pari a:

$$\tilde{D}_{\alpha\vec{R},\alpha'\vec{R}'} = \tilde{D}_{\alpha\vec{0},\alpha'(\vec{R}'-\vec{R})} \quad (7.3)$$

Grazie a questa proprietà conviene considerare la trasformata di Fourier di questo oggetto, conviene quindi considerare le componenti in spazio reciproco della matrice dinamica.

Definiamo una matrice dinamica senza la  $\sim$ :

$$D_{\alpha,\alpha'}(\vec{q}) = \frac{\partial^2 E}{\partial \vec{u}_\alpha(-\vec{q}) \partial \vec{u}_{\alpha'}(\vec{q})} \quad (7.4)$$

Dove lo spostamento in spazio reciproco vale:

$$\vec{u}_{\vec{R},\alpha} = \vec{u}_{\vec{q},\alpha} e^{i\vec{q}\cdot(\vec{R}+\vec{\tau}_\alpha)} \quad (7.5)$$

I fononi ad un certo  $\vec{q}$  sono gli autovettori della matrice:

$$\frac{1}{\sqrt{M_\alpha}} \vec{D}_{\alpha,\alpha'}(\vec{q}) \frac{1}{\sqrt{M_{\alpha'}}} \quad (7.6)$$

I cui autovalori sono:

$$\omega_\nu^2(\vec{q}) \quad E_{phonon} = \hbar\omega_\nu(\vec{q}) \quad (7.7)$$

L'indice  $\nu$  è detto indice di branca fononica. Per ciascun  $\vec{q}$  abbiamo:

$$\nu = 1, \dots, 3N_{\text{Atomi C.U.}} \quad (7.8)$$

Da questo per calcolare i fononi non dobbiamo far alto che calcolare la derivata seconda dell'energia totale rispetto al numero di atomi.

Per via della simmetria traslazionale è molto più conveniente calcolare direttamente la teoria perturbativa in spzio di Fourier.

## 7.1 Fononi in DFT

Abbiamo bisogno della derivata prima e della derivata seconda dell'hamiltoniana rispetto allo spostamento.

Questo perché, rispetto alle altre perturbazioni che abbiamo studiato, la derivata seconda del potenziale esterno rispetto alla perturbazione è diversa da zero.

Dobbiamo scrivere le seguenti quantità:

$$V_{ext}^{(0)}(\vec{r}) \quad V_{ext}^{(1)}(\vec{r}) \quad V_{ext}^{(2)}(\vec{r}) \quad V_{KS}^{(1)}(\vec{r}) \quad (7.9)$$

Iniziamo da  $V_{EXT}^{(0)}(\vec{r})$ :

$$V_{ext}^{(0)}(\vec{r}) = \sum_{\vec{R}} \sum_{\alpha}^{\text{r.d.}} V_{\alpha} \left[ \vec{r} - (\vec{R} + \vec{\tau}_{\alpha}) \right] \quad (7.10)$$

$$V_{\alpha}(\vec{r}) = -\frac{e^2 Z_{\alpha}}{r} \quad (7.11)$$

Ragioniamo per componenti:

$$\vec{u}_{\vec{R},\alpha} = \sum_{c=x,y,z} \hat{c} u_{\vec{q},\alpha,c} e^{i(\vec{R}+\tau_{\alpha})\cdot\vec{q}} \quad (7.12)$$

Calcoliamoci la derivata prima del potenziale esterno.

$$V_{\vec{q},\alpha,c}^{(1),ext}(\vec{r}) = \sum_{\vec{R}} \frac{dV_{ext}}{du_{\vec{R}\alpha}} \frac{du_{\vec{R}\alpha}}{du_{\vec{q}\alpha c}} \quad (7.13)$$

$$\frac{dV_{ext}(\vec{r})}{du_{\vec{q}\alpha c}} = \sum_{\vec{R}} e^{i(\vec{R}+\tau_{\alpha})\cdot\vec{q}} V_{\alpha c}^{(1)} \left[ \vec{r} - (\vec{R} + \vec{\tau}_{\alpha}) \right] \quad (7.14)$$

Dove:

$$V_{\alpha c}^{(1)}(\vec{r}) = \frac{dV_{\alpha}(\vec{r} - \vec{u})}{du_c} \quad V_{\alpha}(\vec{r}) = -\frac{e^2 Z_{\alpha}}{r} \quad (7.15)$$

Possiamo definire una nuova funzione  $U$  tale che:

$$V_{\vec{q},\alpha c}^{(1),ext}(\vec{r}) = e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}} U_{\vec{q},\alpha,c}(\vec{r}) \quad (7.16)$$



Dove la funzione  $U$  ha la periodicit  della cella unitaria:

$$U_{\vec{q},\alpha,c}(\vec{r} + \vec{R}) = U_{q\alpha c}(\vec{r}) \quad \forall \vec{R} \in \{\text{Reticolodiretto}\} \quad (7.17)$$

Infatti:

$$U_{\vec{q},\alpha,c}(\vec{r}) = \sum_{\vec{R}} \frac{dV_{ext}}{du_{\vec{R},\alpha,c}} \left[ \vec{r} - (\vec{R} + \vec{\tau}_\alpha) \right] e^{i(\vec{R} + \vec{\tau}_\alpha - \vec{r}) \cdot \vec{q}} \quad (7.18)$$

La funzione dipende solo da  $\vec{R} - \vec{r}$ .

La stessa divisione si applica anche al potenziale di Kohn e Sham (questo perch  questa struttura   una propriet  di simmetria del sistema).

A questo punto abbiamo la definizione rigorosa del potenziale esterno per una perturbazione fononica e sappiamo che pu  essere scritta come una fase per una parte periodica. La derivata prima della funzione d'onda si esprime al solito modo:

$$\frac{d|\psi_{\vec{k}i}\rangle}{du_{\vec{q},\alpha,c}} = |\psi_{\vec{k}i}^{(\vec{q},\alpha,c)}\rangle = \sum_{\vec{k}'} \sum_{j=\frac{N}{2}+1}^{\infty} \frac{|\psi_{\vec{k}'j}^{(0)}\rangle \langle \psi_{\vec{k}'j}^{(0)} | \overbrace{e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}} U_{\vec{q},\alpha,c}^{KS}(\vec{r})}^{H_{KS}^{(1)}} | \psi_{\vec{k}i}\rangle}{\varepsilon_{\vec{k}i}^{(0)} - \varepsilon_{\vec{k}'j}^{(0)}} \quad (7.19)$$

A questo punto possiamo usare la conservazione del quasimomento grazie alle propriet  delle funzioni di Block:

$$\begin{aligned} e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}} U_{\vec{q},\alpha,c}^{KS}(\vec{r}) |\psi_{\vec{k}i}\rangle &= e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}} U_{\vec{q},\alpha,c}^{KS}(\vec{r}) \frac{e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}}{\sqrt{N}} |u_{\vec{k}i}\rangle = \\ &= \frac{e^{i(\vec{q}+\vec{k})\cdot\vec{r}}}{\sqrt{N}} U_{\vec{q}\alpha c}^{KS}(\vec{r}) |u_{\vec{k}i}\rangle = \\ &= \text{Stato di Block di quasimomento } \vec{k} + \vec{q} \end{aligned}$$

Questa   una perturbazione monocromatica in spazio reciproco che implica in modo naturale la conservazione del quasimomento. Questo da una regola di selezione sull'indice  $k'$ . Possiamo far scomparire la sommatoria su  $k'$  imponendo che

$$\vec{k}' = \vec{k} + \vec{q} \quad (7.20)$$

Da cui otteniamo

$$\frac{d|\psi_{\vec{k}i}\rangle}{du_{\vec{q},\alpha,c}} = \sum_{j=\frac{N}{2}+1}^{\infty} |\psi_{\vec{k}+\vec{q},j}^{(0)}\rangle \frac{\langle \psi_{\vec{k}+\vec{q},j}^{(0)} | e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}} U_{\vec{q}\alpha c}^{KS}(\vec{r}) | \psi_{\vec{k}i}^{(0)} \rangle}{\varepsilon_{\vec{k}i}^{(0)} - \varepsilon_{\vec{k}+\vec{q},j}^{(0)}} \quad (7.21)$$

Gli integrali del braket sono scritte nella supercella. Scriviamolo in termini delle funzioni periodiche nella cella unitaria per semplificare ulteriormente. Lo stato che abbiamo ottenuto ha le propriet  di uno stato di simmetria delle funzioni di Block. Possiamo portare fuori tutti gli esponenziali delle funzioni di Block, otteniamo un fattore davanti al braket  $\frac{1}{N}$ . Questo pu  essere semplificato grazie al fatto che la  $U$    periodica nella cella unitaria, e quindi il braket diventa

periodico nella cella unitarie, poiché in una supercella abbiamo  $N$  celle unitarie, i due termini si semplificano:

$$\langle \psi_{\vec{k}+\vec{q},j} | e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}} U_{\vec{q}\alpha c}^{KS}(\vec{r}) | \psi_{\vec{k}i} \rangle = \langle u_{\vec{k}+\vec{q},j} | U_{\vec{q}\alpha c}^{KS}(\vec{r}) | u_{\vec{k}i} \rangle \quad (7.22)$$

$$|\psi_{\vec{k}i}^{\vec{q}\alpha c}\rangle = \sum_{j=\frac{N}{2}+1}^{\infty} |\psi_{\vec{k}+\vec{q},j}^{(0)}\rangle \frac{\langle u_{\vec{k}+\vec{q},j}^{(0)} | U_{\vec{q}\alpha,c}^{KS}(\vec{r}) | u_{\vec{k}i}^{(0)} \rangle}{\varepsilon_{\vec{k}i}^{(0)} - \varepsilon_{\vec{k}+\vec{q},j}^{(0)}} \quad (7.23)$$

Come si vede la derivata dello stato di block  $\vec{k}$  rispetto a uno spostamento di vettore d'onda  $\vec{q}$ , è uno stato di Block di vettore d'onda  $\vec{k} + \vec{q}$ . Definiamo un nuovo vettore  $|v\rangle$  periodico nella cella unitaria:

$$|\psi_{\vec{k}i}^{\vec{q}\alpha c}\rangle = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \frac{d|u_{\vec{k}i}\rangle}{du_{\vec{q},\alpha,c}} = e^{i(\vec{k}+\vec{q})\cdot\vec{r}} \frac{d|v_{\vec{k}i}\rangle}{du_{\vec{q},\alpha,c}} \quad (7.24)$$

A questo punto possiamo eliminare i vettori di Block e passare tutto nella cella unitaria:

$$|v_{\vec{k}i}^{\vec{q}\alpha c}\rangle = \sum_{j=\frac{N}{2}+1}^{\infty} |u_{\vec{k}+\vec{q},j}^{(0)}\rangle \frac{\langle u_{\vec{k}+\vec{q},j}^{(0)} | U_{\vec{q}\alpha,c}^{KS}(\vec{r}) | u_{\vec{k}i}^{(0)} \rangle}{\varepsilon_{\vec{k}i}^{(0)} - \varepsilon_{\vec{k}+\vec{q},j}^{(0)}} \quad (7.25)$$

Adesso i prodotti scalari sono definiti nella cella unitaria. Possiamo usare la definizione delle funzioni di Green e scrivere questo oggetto come:

$$|v_{\vec{k}i}^{\vec{q},\alpha,c}\rangle = \frac{1}{\varepsilon_{\vec{k}i}^{(0)} - H_{\vec{k}+\vec{q}}^{KS}} Q_{\vec{k}+\vec{q}} U_{\vec{q},\alpha,c}^{KS} |u_{\vec{k}i}^{(0)}\rangle \quad (7.26)$$

$$Q_{\vec{k}} = 1 - P_{\vec{k}} \quad P_{\vec{k}} = \sum_{i=1}^{\frac{N}{2}} |u_{\vec{k}i}^{(0)}\rangle \langle u_{\vec{k}i}^{(0)}| \quad (7.27)$$

Ora possiamo scrivere facilmente l'accoppiamento elettrone-fonone questo termine è pari ad un elemento di matrice:

$$d_{(\vec{k}+\vec{q})j,\vec{k}i}^{\alpha,c} = \langle u_{\vec{k}+\vec{q},j}^{(0)} | U_{\vec{q},\alpha,c}^{KS} | u_{\vec{k}i}^{(0)} \rangle \quad (7.28)$$

Per ottenere il moduloquadrato che si usa per calcolare la perturbazione fononica nelle risposte ARPES occorre chiudere questo oggetto con il vettore di polarizzazione del fonone (l'autovettore della matrice dinamica). Infatti questo oggetto dipende dall'atomo spostato  $\alpha$  e dalla direzione cartesiana  $c$  dello spostamento. Questa teoria permette di calcolare la life-time dei fononi direttamente ab-initio. Questo ci da il kink delle bande ARPES, e ci da anche l'accoppiamento elettrone fonone per la teoria della superconduttività. Con questo oggetto permette di calcolare la temperatura di transizione di un superconduttore mediato da fononi (BCS).

Infatti questo oggetto descrive come lo stato  $j$  a  $\vec{k} + \vec{q}$  è accoppiato allo stato  $i$  a  $\vec{k}$  attraverso un fonone di momento  $\vec{q}$ .

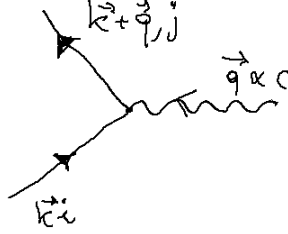


Figura 7.1: Vertice dell'interazione tra vibrazione reticolare e stati elettronici.

## 7.2 Anomalie di Kohn e calcolo della matrice dinamica

La presenza dei fononi induce una modifica della densità di carica nel sistema. Questa può essere studiata con la teoria delle perturbazioni al secondo ordine. La carica indotta da un fonone  $\vec{q}$  può essere scritta come:

$$\rho_{\vec{q},\alpha,c}^{(1)}(\vec{r}) = e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}} n_{\alpha\vec{q},c}^{(1)}(\vec{r}) \quad (7.29)$$

Dove si può dimostrare la periodicità su reticolo diretto di  $n$ , esattamente come avveniva per il potenziale di Kohn e Sham.

$$n_{\vec{q}\alpha c}(\vec{r}) = n_{\vec{q}\alpha c}(\vec{R} + \vec{r}) \quad (7.30)$$

La densità di carica imperturbata vale:

$$n^{(0)}(\vec{r}) = 2 \sum_{i=1}^{\frac{N}{2}} \sum_{\vec{k}} \left[ \langle \psi_{k_i}^{(0)} | \vec{r} \rangle \langle \vec{r} | \psi_{k_i}^{(0)} \rangle \right] \quad (7.31)$$

Applichiamo la perturbazione descritta in (7.25) per studiare come cambiano i vettori di Bloch e esplicitiamo le funzioni di Bloch:

$$n_{\vec{q}\alpha c}^{(1)}(\vec{r}) = \frac{2}{N} \sum_{i=1}^{\frac{N}{2}} \sum_{\vec{k}} \left[ \langle u_{k_i}^{(0)} | \vec{r} \rangle \langle \vec{r} | v_{k_i}^{(\vec{q},\alpha,c)} \rangle + \langle v_{k_i}^{(-\vec{q},\alpha,c)} | \vec{r} \rangle \langle \vec{r} | u_{k_i}^{(0)} \rangle \right] \quad (7.32)$$

Un unico punto da stare attenti è dovuto alla presenza del  $-\vec{q}$ , dovuto ad una perturbazione non hermitiana. Per il resto è del tutto simile alle perturbazioni che abbiamo trattato in precedenza.

Data questa perturbazione possiamo ricavare come cambia il potenziale di Hartree-Scambio e correlazione:

$$V_{HXC}^{(1)}(\vec{r}) = \int d^3r' K_{hxc}(\vec{r}, \vec{r}') \rho^{(1)}(r') \quad (7.33)$$

Dove

$$\rho^{(1)}(\vec{r}') = e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}'} n_{\vec{q},\alpha,c}^{(1)}(\vec{r}') \quad (7.34)$$

Il termine  $K_{HXC}$  è simmetrico rispetto a traslazioni del reticolo diretto.

$$K_{HXC}(\vec{r} + \vec{R}, \vec{r}' + \vec{R}) = K_{HXC}(\vec{r}, \vec{r}') \quad \vec{R} \in \text{Reticolo diretto} \quad (7.35)$$

Grazie a questa proprietà si può dimostrare come conseguenza che anche:

$$V_{HXC}^{(1)}(\vec{r}) = e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}} U_{\vec{q},\alpha,c}^{HXC}(\vec{r}) \quad (7.36)$$

Con  $U^{HXC}$  periodico nella cella unitaria. Questo avviene grazie al fatto che, aggiungendo l'esponenziale, la  $\rho$  si trasforma nella  $n$ , che è periodica nella cella unitaria.

Occorre calcolare solo la derivata seconda rispetto al potenziale esterno.

Occorre la derivata seconda rispetto al potenziale esterno:

$$V_{\vec{q},\alpha,c}^{(1,1)}(\vec{r}) = \sum_{\vec{R}} e^{i\vec{q}(\vec{R}+\vec{\tau}_\alpha)} e^{-i\vec{q}(\vec{R}+\vec{\tau}_{\alpha'})} \delta_{\alpha,\alpha'} V_{\alpha,c,c'}^{(1,1)}(\vec{r} - [\vec{R} + \vec{\tau}_\alpha]) \quad (7.37)$$

Dove questo termine è  $V^{(1,1)}$

$$V_{\alpha,c,c'}(\vec{r}) = \frac{\partial^2}{\partial u_c \partial u_{c'}} \frac{\mathcal{Z}_\alpha e^2}{|\vec{r} - \vec{u}|} \quad (7.38)$$

Lo sviluppo di tutta la derivata è noiosa, ma può essere ricavata in modo esatto. La cosa interessante è che l'unico termine non nullo della derivata seconda del potenziale estero è quando applichiamo la derivata sullo stesso atomo. In questo caso i due esponenziali si cancellano:

$$V_{\vec{q},\alpha,c}^{(1,1)}(\vec{r}) = \sum_{\vec{R}} V_{\alpha,c,c'}(\vec{r} - [\vec{R} + \vec{\tau}_\alpha]) \quad (7.39)$$

Questo potenziale in realtà non dipende da  $\vec{q}$ , perché è la trasformata di Fourier di una delta, ed ha la periodicità della cella unitaria. Questo è vero solo per il potenziale è esterno, perché spostando un atomo crea una differenza di carica che è risentita da tutto il sistema, quindi il potenziale self consistente di Khon e Sham ha delle derivate seconde che sarebbero più complicate, ma per fortuna non serve calcolarlo in teoria delle perturbazioni.

Dopo tutti questi conti possiamo finalmente scrivere la matrice dinamica del sistema.

Da cui abbiamo:

$$D_{\alpha,\alpha'}(\vec{q}) = 2 \sum_{\vec{k}i}^{\text{occ}} \left[ \langle \psi_{\vec{k}i}^{(-q\alpha'c')} | V_{\vec{q}\alpha c}^{(ext)} | \psi_{\vec{k}i}^{(0)} \rangle + \langle \psi_{\vec{k}i}^{(0)} | V_{-q\alpha c}^{(ext)} | \psi_{\vec{k}i}^{(q\alpha'c')} \rangle \right] + \int d^3r \rho^{(0)}(\vec{r}) V_{q\alpha c}^{(ext)}(\vec{r}) + \frac{\partial^2 E_{II}}{\partial u_{-q\alpha'c'} \partial u_{q\alpha c}} \quad (7.40)$$

Dove abbiamo generalizzato l'espressione ai metalli, in cui non è possibile separare la somma su  $\vec{k}$  e  $i$ , perché la banda  $i$ -esima può essere occupata o meno in funzione del valore di  $\vec{k}$ .

Questa è un'espressione che permette di fare un conto esplicito della matrice dinamica. Abbiamo tre termini. Il termine con l'integrale in  $r$  è indipendente da  $\vec{q}$ , la derivata seconda degli ioni ha una dipendenza da  $\vec{q}$ , che però non

vede gli elettroni. La dispersione fononica ha una dipendenza da  $\vec{q}$  dal termine auto coerente. Il termine auto coerente contiene l'interazione elettrone fonone, e riflette come la presenza di uno spostamento atomico modifica la densità di carica, che a sua volta modifica il potenziale che agisce sugli altri atomi. Il primo termine viene chiamata self-energia del fonone di interazione fonone-elettrone. È un oggetto molto interessante, che chiamiamo  $\Pi_{c\alpha, c'\alpha'}(\vec{q})$ .

Naturalmente per scrivere questo termine in modo più compatto sviluppiamo le funzioni di block e lasciamo solo la parte periodica:

$$\Pi_{c\alpha, c'\alpha'}(\vec{q}) = 2 \frac{1}{N} \sum_{\substack{\vec{k}i \\ \varepsilon_{ki} < \varepsilon_f}} \sum_{\substack{j \\ \varepsilon_{k+q,j} > \varepsilon_f}} \frac{d_{\vec{k}i, \vec{k}+\vec{q}j}^{\alpha' c' KS} d_{\vec{k}+\vec{q}j, \vec{k}i}^{\alpha c ext} + d_{\vec{k}i, \vec{k}+\vec{q}j}^{\alpha c ext} d_{\vec{k}+\vec{q}j, \vec{k}i}^{\alpha' c' KS}}{\varepsilon_{\vec{k}i}^{(0)} - \varepsilon_{\vec{k}+\vec{q},j}^{(0)}} \quad (7.41)$$

Questo oggetto al numeratore ha gli elementi di matrici elettrone-fonone, e al denominatore abbiamo la differenza tra gli autovalori. Nel Jellium la risposta densità densità aveva esattamente la stessa espressione con un numeratore costante. Nel caso in cui il numeratore sia costante possiamo approssimare  $\Pi$  con le funzioni di Lindard.

$$\Pi \approx \frac{2}{N} \sum_{\substack{\vec{k}i \\ \varepsilon_{ki} < \varepsilon_f}} \sum_{\substack{j \\ \varepsilon_{k+q,j} > \varepsilon_f}} \frac{1}{\varepsilon_{\vec{k}i}^{(0)} - \varepsilon_{\vec{k}+\vec{q},j}^{(0)}} \xrightarrow{\text{Bandeparaboliche}} BF(\vec{q}) \quad (7.42)$$

Con  $F$  funzione di Lindhard. Questa funzione ha delle discontinuità a  $2k_f$ . I fononi devono presentare nella loro dispersione delle discontinuità a  $2k_f$ . Quindi grazie alla discontinuità, è possibile avere informazioni sia sul  $k_f$  che sull'accoppiamenti elettroni fononi.

Queste discontinuità prendono il nome di **anomalie di Khon**.