



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI MILANO

Facoltà di Scienze Matematiche, Fisiche e Naturali

Tesi di Laurea Triennale in Fisica

Il cristallo di Wigner

Relatore: Professore L. G. A. Molinari

TESI DI LAUREA DI:

Marco Antonelli

Matricola *n*^o 723933

Codice P.A.C.S: 05.30.-d

Anno accademico 2010/2011

Indice

Introduzione	1
1 Il <i>jellium</i> ad alta densità	3
1.1 Il gas di elettroni uniforme	3
1.2 Il <i>jellium</i> in approssimazione di Hartree-Fock	6
1.3 L'energia di correlazione per il gas di elettroni	10
2 Il cristallo di Wigner	13
2.1 L'approccio di Wigner	14
2.1.1 Calcolo in approssimazione sferica della <i>binding-energy</i> elettrostatica	14
2.1.2 L'energia di punto zero in approssimazione sferica . . .	17
2.1.3 Prime stime della densità critica	19
2.2 L'energia di punto zero oltre l'approccio a celle indipendenti .	20
2.2.1 Il contributo armonico	22
2.3 La stabilità del <i>jellium</i>	26
3 Il reticolo bidimensionale	29
3.1 Il <i>jellium</i> in due dimensioni	30
3.2 Gli elettroni sulla superficie dell'elio liquido	32
3.2.1 L'esperimento di Grimes e Adams	33
3.2.2 Risultati numerici	35
3.3 Lo sviluppo in r_s per il reticolo bidimensionale	36
3.3.1 L'energia di Madelung per il reticolo bidimensionale . .	37
3.3.2 L'energia di punto zero: il contributo armonico	40
3.3.3 Termini successivi dello sviluppo e diagramma di fase del reticolo bidimensionale	42
4 Considerazioni finali	45
A L'approssimazione di Hartree-Fock	50

B	L'energia elettrostatica di un reticolo	54
B.1	Principali lavori riguardanti il calcolo dell'energia elettrostatica di un reticolo	54
B.2	Calcolo dell'energia elettrostatica per elettrone	55
C	Breve descrizione dei metodi QMC	61
C.1	Il metodo VMC	61
C.2	Altri metodi Monte Carlo	65
	Bibliografia	68

Introduzione

Cominciamo dal titolo di questo breve lavoro che ha principalmente un carattere di rassegna sul fenomeno della cristallizzazione di Wigner: si dice *crystallo di Wigner* la fase estrema di un gas di elettroni interagenti, immerso in un mezzo neutralizzante, a densità molto bassa.

Nel 1934, Wigner, in uno studio riguardante gli effetti dell'interazione tra elettroni sui livelli energetici nei metalli [1], ipotizzò che, a patto di diluire sufficientemente il sistema, si sarebbe verificata una transizione di fase in cui gli elettroni stessi avrebbero tratto vantaggio energetico nel localizzare la loro funzione d'onda attorno ai punti di un reticolo, supposto bcc. Il modello su cui si basa l'ipotesi di Wigner è il *jellium*, ovvero il gas di elettroni immerso in una carica di background continua e positiva, di densità pari a quella elettronica: il sistema è quindi neutro e, almeno ad alte densità, omogeneo ed invariante per traslazioni. Riducendo la densità del gas (anche il background va aggiustato dato che siamo interessati a studiare un sistema mediamente neutro) l'interazione coulombiana tra elettroni risulterebbe dominante sul termine cinetico e questi cristallizzerebbero: tale transizione di fase porta ad drastico cambiamento della funzione d'onda totale del sistema rispetto alla fase invariante per traslazioni che possiamo trattare supponendo gli stati di singola particella costituiti da onde piane o piccole perturbazioni di esse.

Il crystallo di Wigner tridimensionale rimane tutt'oggi una predizione teorica. Tuttavia fogli di elettroni localizzati sono stati osservati per la prima volta nel 1979 sulla superficie dell'elio liquido a temperature prossime allo zero e, successivamente, anche sull'interfaccia tra due semiconduttori.

In ogni caso, nonostante ci siano forti dubbi sulla possibilità effettiva di creare in laboratorio un crystallo di Wigner tridimensionale, non dobbiamo dimenticare che questa ipotesi scaturisce, almeno secondo l'idea originale di Wigner, dalla necessità di studiare il ground state del *jellium* per densità differenti, così da poter comprendere meglio le dinamiche elettroniche a densità intermedie, ovvero le densità dei solidi ordinari. Infatti, a discapito della drastica assunzione di un background continuo e uniforme decisamente poco realistica,

il gas uniforme di fermioni ha assunto negli anni un'importanza rilevante, sia storica che concettuale, principalmente nello studio dei plasmi e dei metalli; senza dimenticare che la ricerca del ground state del jellium è risultata una sfida che ha permesso la messa a punto di nuove tecniche di approssimazione e calcolo numerico, oggi usate con successo nei problemi a molti corpi.

Inoltre, come ulteriore spunto, vale la pena far notare che il cristallo di Wigner tridimensionale è un buon punto di partenza, fatta l'opportuna permutazione dei segni di carica, per modellizzare la fase metallica dell'idrogeno (non metallica molecolare H_2 che deve la sua coesione a forze dipolari, ma metallica atomica, che si pensa possa esistere ad esempio nel nucleo di Giove in virtù della grandissima pressione): Wigner stesso si interrogò sulla possibilità di un reticolo di protoni in un mare di elettroni [2].

Questo lavoro vuole seguire, non disdegnando un'approccio quasi storico, le principali tappe nello studio della cristallizzazione di Wigner e, più in generale, dell'energia di ground state del jellium: si è infatti ritenuto opportuno dedicare il primo capitolo ad un breve richiamo della trattazione del gas elettronico nello schema di Hartree-Fock, in modo da poter prendere le mosse per introdurre l'importante problema della ricerca di un'espressione per la cosiddetta *energia di correlazione*, nonché presentare velocemente la fase antipodale a quella cristallina. Certamente una pecca del presente lavoro è lo scarso approfondimento delle tecniche più moderne e sofisticate che vengono oggi applicate e a cui si accennava poco sopra, in particolare la recente *DFT*, la *RPA* e i metodi Monte Carlo quantistici, da cui non si può prescindere se si vuole cercare una stima che non sia troppo grossolana delle densità critiche a cui avvengono le transizioni di fase del jellium. I risultati recenti verranno quindi sostanzialmente citati, mentre si darà più spazio nell'investigare la fisica del problema partendo dal semplice approccio di Wigner.

Capitolo 1

Il *jellium* ad alta densità

Prima di vedere da vicino il fenomeno della cristallizzazione di Wigner è bene dare uno sguardo al modello chiamato *jellium*, anche noto come *uniform electron gas*. Questo modello, oltre alla sua importanza storica e concettuale in quanto sistema prototipo della teoria dei molti corpi, è un utile mezzo per comprendere, almeno in prima approssimazione, alcune qualità dei metalli e dei plasmi. Il *jellium* è utilizzato, seguendo un'idea di Sommerfeld, in fisica dello stato solido come semplice modello per una descrizione orientativa degli elettroni delocalizzati in un metallo e, più recentemente, è stato il problema base che ha dato impulso allo sviluppo negli anni '60 alla moderna *Density Functional Theory*. La teoria del gas di elettroni ha avuto grande sviluppo grazie all'utilizzo delle tecniche diagrammatiche a partire dagli anni 1957-58 (importante il contributo di Gell-Mann [3]), ma in questa sede verrà esposta una trattazione (per forza incompleta) in prima quantizzazione.

L'importanza del *jellium* è anche legata ad un'altra idea di Wigner, in stretta relazione con il cristallo di Wigner: quella della possibilità di una fase metallica dell'idrogeno [2].

Il modello in sé è molto semplice: si schematizza il metallo o il plasma in questione con un gas di elettroni immerso, anziché in una distribuzione di ioni, in un gel continuo e uniforme di carica positiva, da cui appunto il nome. Questo gel di background in cui si muovono gli elettroni ha lo scopo principale di garantire la neutralità totale del sistema.

1.1 Il gas di elettroni uniforme

Ci si trova di fronte al problema di un gas omogeneo di elettroni interagenti: le difficoltà di risoluzione del modello derivano proprio dalle mutue interazioni elettrone-elettrone che solo in primissima approssimazione posso-

no essere trascurate e, anzi, in alcuni casi possono essere dominanti.

Analizziamo quindi brevemente alcune proprietà base di un sistema di N elettroni confinati in un volume V e immersi in una carica di background neutralizzante di densità proprio pari a N/V . Come detto, questo sistema può essere considerato un modello di partenza per alcuni metalli alcalini in quanto descrive abbastanza bene la loro coesione dovuta alla delocalizzazione degli elettroni di valenza.

Fondamentalmente, il gas uniforme ci permette di capire come il moto correlato degli elettroni sia conseguenza del delicato equilibrio tra il principio di Pauli (che si manifesta in effetti detti di scambio), energia cinetica ed interazione coulombiana, tralasciando gli effetti di un complicato background formato da ioni positivi. L'hamiltoniana completa, in prima quantizzazione, del sistema così costituito è

$$H_{\text{tot}} = H_{\text{b}} + H_{\text{e}} + H_{\text{e-b}} \quad (1.1)$$

ovvero la somma dell'interazione background-background, dell'hamiltoniana elettronica (che contiene l'energia cinetica dei singoli elettroni e la mutua repulsione coulombiana) e dell'interazione elettroni-background che risulta essere un potenziale esterno. Le loro forme esplicite sono:

$$H_{\text{b}} = \frac{e^2}{2} \iint \frac{n(\mathbf{x})n(\mathbf{y})e^{-\mu|\mathbf{x}-\mathbf{y}|}}{|\mathbf{x}-\mathbf{y}|} d^3x d^3y \quad (1.2)$$

$$H_{\text{e-b}} = -e^2 \sum_{i=0}^N \int \frac{n(\mathbf{x})e^{-\mu|\mathbf{x}-\mathbf{r}_i|}}{|\mathbf{x}-\mathbf{r}_i|} d^3x \quad (1.3)$$

$$H_{\text{e}} = \sum_{i=0}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} + \frac{e^2}{2} \sum_{i \neq j}^N \frac{e^{-\mu|\mathbf{r}_i-\mathbf{r}_j|}}{|\mathbf{r}_i-\mathbf{r}_j|} \quad (1.4)$$

Assumendo questa forma classica per l'hamiltoniana stiamo implicitamente lavorando sotto l'ipotesi che la velocità di Fermi del sistema elettronico sia $v_f \ll c$: in questo caso è lecito trascurare le correzioni relativistiche e lavorare con potenziali non ritardati. Con il solo fine di evitare fraintendimenti con notazioni successive, ad esempio (2.3), si fa notare che la seconda sommatoria in (1.4) è una sommatoria su ambedue gli indici i e j .

A causa della natura a lungo raggio dell'interazione coulombiana questi tre termini, (1.2), (1.3) e (1.4), divergono nel limite termodinamico: per questo sono stati introdotti dei fattori di convergenza esponenziali per definire gli integrali, che sono estesi su V ; eventualmente sarà permesso al parametro μ

di andare a zero.

Nell'ipotesi di gas uniforme la distribuzione del background $n(\mathbf{x})$ è ovunque uguale a N/V . Sia quindi V un cubo di lato L molto grande. Il limite termodinamico consiste nel far tendere N e L all'infinito in modo da mantenere il rapporto N/V costante; questo ha senso perché siamo interessati alle proprietà per particella, prime fra tutte l'energia che, essendo una quantità estensiva, in tale limite diverge. Poiché il sistema è neutro nel complesso, le somme e gli integrali dovrebbero continuare ad avere senso: per questo prenderemo il limite $\mu \rightarrow 0$ solo alla fine o, equivalentemente, si possono fare i calcoli tenendo conto ad ogni passaggio che $\mu^{-1} \ll L$, cosa che ci permette di spostare l'origine d'integrazione ovunque ignorando gli effetti di superficie. Sotto queste ipotesi siamo nel caso di sistema invariante per traslazioni: le equazioni di H-F sono risolte dalle onde piane con condizioni al contorno periodiche sul bordo del volume. Innanzitutto è facile vedere, utilizzando la libertà traslazionale, che H_b e H_{e-b} sono c-numeri:

$$H_b = \frac{e^2 N^2}{2 V} \iint \frac{e^{-\mu|\mathbf{x}-\mathbf{y}|}}{|\mathbf{x}-\mathbf{y}|} d^3x d^3y = \frac{e^2 N^2}{2 V} \int d^3x \int \frac{e^{-\mu|\mathbf{z}|}}{|\mathbf{z}|} d^3z = \frac{e^2 N^2}{2 V} \frac{4\pi}{\mu^2}$$

$$H_{e-b} = -e^2 \frac{N}{V} \sum_{i=0}^N \int \frac{e^{-\mu|\mathbf{x}-\mathbf{r}_i|}}{|\mathbf{x}-\mathbf{r}_i|} d^3x = -e^2 \frac{N}{V} \sum_{i=0}^N \int \frac{e^{-\mu|\mathbf{z}|}}{|\mathbf{z}|} d^3z = -e^2 \frac{N^2}{V} \frac{4\pi}{\mu^2}$$

Queste quantità, prese per particella (togliendo un N a numeratore), divergono per μ che tende a zero; ciò non è grave dato che, come vedremo, sono destinate ad elidersi. Per ora prendiamo atto del fatto che l'interazione background-background cancella esattamente metà dell'interazione elettroni-background: si tratta di un risultato importante che è sintomo della neutralità totale del sistema e della sua estensione illimitata (che abbiamo implicitamente assunto usufruendo della libertà di traslazione della variabile di integrazione).

Poiché le onde piane costituiscono un s.o.n.c. numerabile per le funzioni a quadrato integrabile sul volume V , andiamo a sviluppare su tale base il potenziale di repulsione elettrone-elettrone

$$v(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) = \frac{e^{-\mu|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{q}}^{\frac{L}{2\pi}\mathbf{q} \in \mathbb{Z}^3} v_{\mathbf{q}} e^{i\mathbf{q}(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)} \quad \text{dove } v_{\mathbf{q}} = \frac{4\pi}{\mu^2 + q^2},$$

per cui il termine di mutua repulsione elettronica presente in H_e (si omette $(L/2\pi)\mathbf{q} \in \mathbb{Z}^3$ come condizione sulla sommatoria) risulta essere

$$\begin{aligned}
\frac{e^2}{2} \sum_{i \neq j}^N \frac{e^{-\mu|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} &= \frac{e^2}{2} \sum_{i \neq j}^N \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{q}} v_{\mathbf{q}} e^{i\mathbf{q}(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)} \\
&= \frac{e^2}{2} \sum_{i \neq j}^N \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{q} \neq 0} v_{\mathbf{q}} e^{i\mathbf{q}(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)} + \frac{e^2}{2} \frac{1}{V} \frac{4\pi}{\mu^2} (N^2 - N)
\end{aligned} \tag{1.5}$$

Il contributo all'energia dato da $\mathbf{q} = 0$ cancella esattamente, nel limite termodinamico, la somma dei due termini dovuti a H_b e a H_{e-b} . Infatti l'addendo con dipendenza N^2 è quello che opera la cancellazione, l'altro apporta un contributo energetico per particella infinitesimo nel limite L grande e N/V costante. Possiamo quindi dire che tutti gli effetti fisicamente interessanti del sistema dipendono dall'hamiltoniana elettronica H_e .

1.2 Il jellium in approssimazione di Hartree-Fock

L'approccio più semplice al problema di molti fermioni interagenti, come il jellium, è quello del campo medio di Hartree-Fock in cui si approssima la funzione d'onda del ground state elettronico tramite un singolo determinante di Slater; per un veloce richiamo si veda l'Appendice A. Si anticipa già da subito che, sotto alcuni punti di vista, il metodo H-F risulta essere piuttosto inadeguato per la trattazione del gas di elettroni: per il jellium non polarizzato la soluzione convenzionale è uno stato paramagnetico con simmetria di spin (detta soluzione ristretta) ma Overhauser nel 1962 ha mostrato che tale stato è instabile, a tutte le densità, rispetto alle fluttuazioni di spin, per cui il minimo globale dell'energia corrisponde ad uno stato di rottura spontanea della simmetria di spin. Tutte le stime riguardo le densità critiche a cui dovrebbero avvenire tali cambiamenti di fase risultano inesatte sino all'avvento dei potenti metodi QMC: per un recente e più attendibile lavoro sulle fasi magnetiche del liquido elettronico si veda [4]. Per i nostri scopi ci limitiamo per il momento a prendere atto della complessità dell'argomento.

Tralasciando il discorso sulle limitazioni del metodo di H-F, cerchiamo ora un'espressione per l'energia del ground state (approssimato) per un gas di N elettroni ad alta densità confinato in un volume V a temperatura nulla. Nello schema di H-F, la cancellazione dei contributi hamiltoniani (causa la neutralità totale del sistema jellium) appena vista equivale a dire che l'operatore integrale coulombiano diretto annulla i contributi energetici apportati dalla carica di background, ovvero l'autoenergia (1.2) e il potenziale esterno (1.3):

per trovare un'espressione esplicita dell'energia nell'approssimazione di H-F dobbiamo tenere conto solo dell'operatore cinetico e di scambio e porre così $\mu = 0$. La relazione di dispersione (A.9) diventa nel nostro caso

$$\epsilon_{\mathbf{k}}^{(\pm)} = \frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m} - \frac{e^2}{V} \sum_{\tilde{\mathbf{k}}}^{(\pm)} v_{(\mathbf{k}-\tilde{\mathbf{k}})} \quad (1.6)$$

dove l'apice (\pm) sta ad indicare che si prendono in considerazione solo le particelle con spin \uparrow o \downarrow . Infatti le onde piane soddisfano le equazioni di H-F (nel caso di sistema invariante per traslazioni) indipendentemente dallo spin ad esse associato e dagli stati $|\mathbf{k}\rangle$ occupati: le equazioni di H-F garantiscono la stazionarietà dell'energia, dobbiamo ora chiederci quali sono gli stati di momento e spin che permettono di approssimare meglio il minimo cercato. Una possibile distribuzione di momenti può essere ottenuta mettendo tutte le N^+ particelle con spin \uparrow nella sfera dei momenti di raggio k^+ , similmente per le altre $N^- = N - N^+$ particelle con spin \downarrow . Così facendo si ottiene per l'energia di Hartree-Fock (le cui espressioni corrispondenti in appendice sono (A.7) e (A.10)):

$$E_{HF} = \sum_{\mathbf{k}=0}^{k^+} \frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m} + \sum_{\mathbf{k}=0}^{k^-} \frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m} - \frac{e^2}{2V} \sum_{\mathbf{k}}^{k^+} \sum_{\tilde{\mathbf{k}}}^{k^+} v_{(\mathbf{k}-\tilde{\mathbf{k}})} - \frac{e^2}{2V} \sum_{\mathbf{k}}^{k^-} \sum_{\tilde{\mathbf{k}}}^{k^-} v_{(\mathbf{k}-\tilde{\mathbf{k}})} \quad (1.7)$$

Per una valutazione esplicita di tale espressione utilizziamo il fatto che nel limite termodinamico $\sum_{\mathbf{k}=0}^k f(\mathbf{k}) \rightarrow V/(2\pi)^3 \int^k d^3k f(\mathbf{k})$. L'energia cinetica per particella è

$$\frac{1}{N} \frac{V}{2\pi^3} \left(\int^{k^+} \frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m} d^3k + \int^{k^-} \frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m} d^3k \right) = \frac{\hbar^2}{20m\pi^2} \frac{V}{N} (k^{+5} + k^{-5})$$

Il termine di scambio necessita invece di una doppia integrazione che deriva dalla doppia sommatoria in (1.7). Iniziamo con esplicitare la (1.6):

$$\epsilon_{\mathbf{k}}^{(\pm)} = \frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m} - \frac{e^2}{V} \int^{k^\pm} \frac{4\pi}{|\mathbf{k} - \tilde{\mathbf{k}}|^2} \frac{V}{2\pi^3} d^3\tilde{\mathbf{k}}$$

Passando in coordinate sferiche, con l'asse z che definisce l'angolo azimutale posto in direzione \mathbf{k} , si riscrive il denominatore come $|\mathbf{k} - \tilde{\mathbf{k}}|^2 = k^2 + \tilde{k}^2 -$

$2k\tilde{k} \cos \theta$. A questo punto l'integrale si svolge con metodi elementari (svolgere prima l'integrazione in $d\cos \theta$); infine si ottiene

$$\epsilon_{\mathbf{k}}^{(\pm)} = \frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m} - \frac{e^2}{\pi} \left(k^\pm + \frac{k^{\pm 2} - k^2}{2k} \ln \left| \frac{k^\pm + k}{k^\pm - k} \right| \right)$$

Dato che il nostro scopo era una valutazione delle doppie sommatorie in (1.7), dobbiamo fare un'integrazione ulteriore (questa volta si riduce ad un integrale unidimensionale su k , essendo la parte angolare banale), anche questo non immediato ma elementare. Ad esempio, per la parte relativa alle particelle con spin \uparrow si deve valutare il seguente integrale:

$$-\frac{e^2}{2V} \sum_{\mathbf{k}}^{k^+} \sum_{\tilde{\mathbf{k}}}^{k^+} v_{(\mathbf{k}-\tilde{\mathbf{k}})} \rightarrow -\frac{e^2}{2V} \frac{V}{(2\pi)^3} \int^{k^+} \frac{V}{\pi} \left(k^+ + \frac{k^{+2} - k^2}{2k} \ln \left| \frac{k^+ + k}{k^+ - k} \right| \right) d^3 k$$

In definitiva, detta n la densità N/V , l'energia di Hartree-Fock (1.7) valutata per particella diventa:

$$\frac{E_{HF}}{N} = \frac{\hbar^2}{20m\pi^2} \frac{V}{N} (k^{+5} + k^{-5}) - \frac{e^2}{(2\pi)^3} \frac{V}{N} (k^{+4} + k^{-4}) \quad (1.8)$$

Vorremmo esprimere questo risultato in funzione della densità del gas di elettroni. Per farlo è necessario trovare una relazione che leghi k^\pm al relativo N^\pm :

$$N^\pm = \frac{V}{(2\pi)^3} \int^{k^\pm} d^3 k = \frac{V}{6\pi^2} k^{\pm 3} \Rightarrow \frac{N}{V} = \frac{N^+ + N^-}{V} = \frac{1}{6\pi^2} (k^{+3} + k^{-3})$$

Se definiamo la *polarizzazione di spin* $\xi = (N^+ - N^-)/N$, il gas non polarizzato si ottiene per $\xi = 0$, mentre lo stato ferromagnetico corrisponde a $\xi = \pm 1$. Chiaramente, nel caso di gas non polarizzato, l'espressione per k^\pm si riduce a quella più usuale per il momento di Fermi $k_f = (3\pi^2 n)^{1/3}$.

Otteniamo quindi le seguenti espressioni in funzione della sola densità e della polarizzazione:

$$\text{per } k^+ \text{ e } k^- \text{ si ottiene } k^\pm = (3\pi^2 n)^{\frac{1}{3}} (1 \pm \xi)^{\frac{1}{3}},$$

e per l'energia di Hartree-Fock (1.8),

$$\begin{aligned} \frac{E_{HF}}{N} &= \frac{3\hbar^2}{20m} (3\pi^2 n)^{\frac{2}{3}} \left[(1 + \xi)^{\frac{5}{3}} + (1 - \xi)^{\frac{5}{3}} \right] \\ &\quad - \frac{3}{8\pi} (3\pi^2 e^2 n)^{\frac{1}{3}} \left[(1 + \xi)^{\frac{4}{3}} + (1 - \xi)^{\frac{4}{3}} \right]. \end{aligned} \quad (1.9)$$

Già da questa espressione, comparando gli esponenti di n per il termine cinetico e di scambio, si capisce che l'applicabilità del metodo di Hartree-Fock è effettivamente giustificata ad alta densità: per n grande l'energia cinetica risulta dominante sullo scambio, che corrisponde ad una correzione perturbativa al primo ordine. Quest'affermazione risulta ancora più chiara se introduciamo il *raggio di Wigner-Seitz* r_s , parametro adimensionale che ha il significato di raggio della sfera che contiene mediamente un elettrone (per cui neutra) in unità del raggio di Bohr:

$$\frac{4\pi}{3} (r_s a_0)^3 = n^{-1} = \frac{N}{V} \quad \text{con } a_0 = \frac{\hbar^2}{me^2}.$$

Esprimendo le energie in Rydberg ($1\text{Ry} = e^2/(2a_0) \approx 13.6 \text{ eV}$) e sostituendo ad n la rispettiva espressione in funzione di r_s , si ottiene per il gas non polarizzato

$$\frac{E_{HF}(\xi = 0)}{N} = \left[\frac{2.21}{r_s^2} - \frac{0.916}{r_s} \right] \text{Ry} =: \epsilon_{HF}, \quad (1.10)$$

ovvero la dipendenza da r_s nei due termini è proprio quella che ci si aspetta considerando che l'energia cinetica è proporzionale al quadrato di un vettore d'onda ($\propto \text{lunghezza}^{-2}$) e il termine di scambio deriva dal potenziale coulombiano ($\propto \text{lunghezza}^{-1}$).

Come detto la validità di (1.10) è per densità alte, ovvero $r_s \ll 1$: nel limite $r_s \rightarrow 0$ tale espressione risulta esatta.

Vista la relazione tra N e k_f l'effetto di una completa polarizzazione del gas porta ad un aumento del raggio della sfera di Fermi $k_f \rightarrow 2^{1/3} k_f$, l'energia del gas totalmente polarizzato risulta minore di quello polarizzato a seconda della densità:

$$\frac{E_{HF}(\xi = 1)}{N} < \frac{E_{HF}(\xi = 0)}{N} \quad \text{se } r_s > 5.45$$

Il range di densità per i metalli alcalini è circa $1.8 \lesssim r_s \lesssim 5.6$; la predizione di un ground state ferromagnetico del gas di elettroni sembra essere applicabile solo a fondo scala, ma anche in questi casi non c'è motivo di aspettarsi

che l'approssimazione di H-F valga per le densità in gioco. Questo modello sembra piuttosto predire la non ferromagneticità degli alcalini. Per altri metalli il fenomeno necessita una trattazione più sofisticata. Chiaramente la (1.10) presenta un minimo che corrisponde ad un'energia negativa: il sistema risulta legato dato che E_{HF} , in virtù del principio variazionale, è una stima dall'alto dell'energia del ground state effettivo. Questo punto di minimo si trova in $(r_s)_{\min} = 4.83$ e corrisponde a $(E_{HF}/N)_{\min} = -1.29$ eV che, confrontati ad esempio con i valori sperimentali del sodio $(r_s)_{\text{Na}} = 3.96$ e $(E_{HF}/N)_{\text{Na}} = -1.13$ eV, ci danno la misura della bontà, almeno qualitativa, di questo modello nel descrivere la coesione dei metalli alcalini.

1.3 L'energia di correlazione per il gas di elettroni

L'energia del ground state di un gas di elettroni è stata calcolata accuratamente sia nel caso di gas ad alta densità ($r_s \ll 1$), sia nel limite di bassa densità ($r_s \gg 1$). Non è facile dire fino a quale valore del raggio di Wigner-Seitz sia lecito operare in un ambito piuttosto che nell'altro, sta di fatto che nel range di densità metalliche l'energia cinetica e potenziale giocano un ruolo dall'importanza comparabile nel determinare il comportamento degli elettroni: come visto, il risultato per il limite di alta densità, prima discusso al primo ordine perturbativo, non è soddisfacente nella descrizione delle proprietà dei metalli. Se a bassa ed alta densità esistono infatti risultati analitici che permettono di scrivere l'energia del ground-state come serie di potenze di r_s e di calcolarne i primi termini (corrispondenti a contributi perturbativi di ordini via via maggiori), per le densità intermedie tali risultati non esistono e, anzi, sono state proposte svariate soluzioni basate su tentativi di interpolazione tra i due limiti noti, si vedano ad esempio [3], [5], [6] e [7]. Secondo una notazione di Wigner [1] poi entrata in letteratura, viene detta *energia di correlazione* la somma di tutti i contributi perturbativi oltre l'approssimazione di H-F, o, più prosaicamente, l'energia che manca a (1.10) per ottenere l'energia esatta ϵ del ground state per particella:

$$\epsilon_c := \epsilon - \epsilon_f - \epsilon_x = \epsilon - \epsilon_{HF}, \quad (1.11)$$

dove ϵ_f , l'energia di Fermi per gas di elettroni, è il termine di ordine zero in e^2 in (1.10), mentre ϵ_x è l'energia di scambio e corrisponde al termine di ordine e^2 . Ci si aspetta quindi che il prossimo termine nello sviluppo perturbativo dell'energia sia dell'ordine e^4 , termine che dovremmo cercare in accordo con la

teoria delle perturbazioni al secondo ordine. Considerando invece l'energia del ground state come serie di potenze crescenti di r_s (l'energia espressa in Rydberg risulta funzione solo di r_s dato che non ci sono altre quantità adimensionali in gioco), come già detto l'energia di Fermi è proporzionale ad r_s^{-2} mentre l'energia di scambio a r_s^{-1} ; è perciò naturale aspettarsi che il primo contributo presente in ϵ_c sia dell'ordine r_s^0 : questo sarà quindi costante o dipendente logaritmicamente da r_s o, più verosimilmente, una somma delle due possibilità.

Lo studio dell'energia di correlazione per un sistema tipo jellium ricevette slancio grazie ad un lavoro di Gell-Mann e Brueckner [3] che utilizzarono tecniche diagrammatiche per calcolare i primi termini di ϵ_c , trovando

$$\begin{aligned}\epsilon_c &= A \ln r_s + C + O(r_s) \\ &\approx 0.0622 \ln r_s - (0.096 \pm 0.002).\end{aligned}\quad (1.12)$$

Questo risultato, che chiameremo (GB), può essere ritenuto il primo calcolo accurato per il primo termine dell'energia di correlazione che, nel limite di alta densità, può essere ottenuta con un certo numero di metodi differenti.

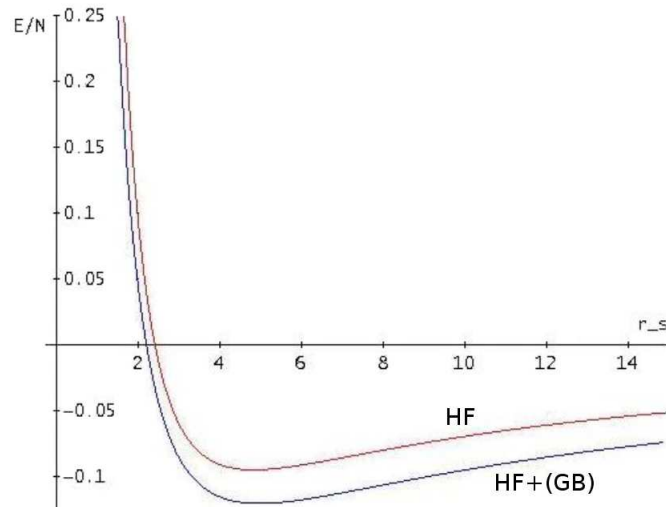


Figura 1.1: Energia del ground-state approssimata secondo H-F (1.10) ed effetto dell'energia di correlazione (GB). Il range in figura non lo mette in mostra ma H-F+(GB) ad un certo punto diventa positiva, questo però avviene per densità molto maggiori di quelle per cui si ritiene valido (GB): $r_s < 1$.

All'ordine più basso la tecnica diagrammatica usata da Gell-Mann e Brueckner è equivalente ad un approccio secondo la RPA: in questo schema

si mossero Nozières e Pines [5] che confermarono sostanzialmente il risultato sopra citato se non per una lieve discrepanza della costante C . Inoltre il calcolo della costante A risulta essere esatto e valido per $r_s \lesssim 1$. Tuttavia questi metodi sono di una complessità considerevole e risulta difficile seguire nel dettaglio la natura fisica degli effetti di correlazione man mano che la densità varia. Varie forme di interpolazione per l'energia di correlazione sono presentate in [8], tra cui la formula proposta originariamente da Wigner (buona per r_s grande, in errore per r_s piccolo)

$$\epsilon_c = -\frac{0.88}{r_s + 7.8} \text{ Ry}.$$

In figura viene mostrata l'energia di Hartree-Fock e la stessa a cui si è sommata l'energia di correlazione (GB): come si vede, nel range delle densità metalliche questa risulta minore dell'energia di Hartree-Fock ma non è detto che costituisca un limite superiore all'energia di ground-state: non sappiamo infatti se in questa regione il lavoro analitico che porta all'espressione (GB) sia lecito.

In generale è difficile trovare una definizione dal marcato senso fisico per l'energia di correlazione; forse per questo Feynmann rinominò questa quantità *the stupidity energy*. Al di là della nota colorita, la ricerca dei termini che la compongono è importante e giustificato dal fatto che questi venivano usati come correzioni nei lavori che cercavano di modellizzare il comportamento degli elettroni nei metalli. Un recente lavoro di Takada sull'energia di correlazione nel range di densità metalliche che propone una forma interpolante in ottimo accordo (meno di 0.5 mRy) con altri risultati numerici MC è [7]. Per un'applicazione del teorema del viriale all'energia di correlazione, un semplice articolo è [6].

Capitolo 2

Il cristallo di Wigner

Consideriamo un sistema degenere di elettroni interagenti immersi in una carica di background neutralizzante: il limite in cui gli elettroni possono considerarsi sostanzialmente liberi è stato brevemente trattato nel capitolo precedente, dove abbiamo ottenuto come risultato principale l'espressione (1.10) per l'energia approssimata del ground-state. La sfida a questo punto è trovare i termini successivi dello sviluppo, termini che abbiamo collettivamente denominato energia di correlazione e che si presentano sotto una forma analitica ben definita:

$$\epsilon_c(\text{Ry}) = A \ln r_s + C + r_s (D \ln r_s + E) + \dots$$

Questa espressione, man mano che la densità si abbassa (e quindi r_s cresce), ad un certo punto diventa positiva: un'energia di correlazione positiva non ha senso per via della sua stessa definizione

$$\epsilon_{GS} = \epsilon_{HF} + \epsilon_c, \quad \epsilon_{GS} \leq \epsilon_{HF}.$$

Si necessita quindi di uno sviluppo che catturi la nuova fisica del problema. È infatti generalmente accettato il fatto, oggi supportato anche da osservazioni sperimentali, che il sistema elettronico cristallizzerà a patto che siano raggiunte densità sufficientemente basse; la struttura reticolare risultante prende il nome di *reticolo di Wigner* o *cristallo di Wigner*. La funzione d'onda soluzione di (1.1), anziché essere sovrapposizione di onde piane, dovrebbe dar luogo ad una densità di particelle piccata attorno ai punti del reticolo.

Nel 1934 Wigner, in un articolo sulle proprietà degli elettroni nei metalli [1], ipotizzò per la prima volta che al diminuire del parametro r_s le interazioni coulombiane sarebbero risultate dominanti sull'energia cinetica degli elettro-

ni, così che questi si sarebbero localizzati secondo una configurazione che minimizzi l'energia potenziale. E' semplice comprendere intuitivamente questo fatto se si considerano le dipendenze da r_s in (1.10).

Wigner presentò anche una prima esposizione quantitativa del problema [9], calcolando (grazie a semplici considerazioni di elettrostatica) l'energia del reticolo di elettroni immerso nel background positivo, nonché il contributo a tale energia delle oscillazioni di punto zero. I risultati di Wigner furono successivamente perfezionati, in particolare con metodi analitici da Carr [10] e successivamente con l'ausilio di sofisticati calcoli numerici.

Gran parte di questo capitolo si propone di presentare l'attuale conoscenza del ground state del modello jellium a bassa densità attraverso i principali lavori che hanno colto l'incipit dato da Wigner. Il discorso sulle circostanze che sarebbero favorevoli alla formazione del cristallo di elettroni merita un approfondimento a parte, essendoci su tale questione un coro di voci differenti.

2.1 L'approccio di Wigner

Come detto, nel caso di jellium diluito ci si aspetta la localizzazione degli elettroni: gran parte dell'energia di questa fase cristallina sarà dovuta all'interazione elettrostatica della struttura reticolare e alle vibrazioni di punto zero (consideriamo il sistema nel ground state a temperatura nulla). Cominciamo, seguendo il ragionamento di Wigner, con il cercare una stima per il contributo elettrostatico all'energia di ground-state.

2.1.1 Calcolo in approssimazione sferica della *binding-energy* elettrostatica

L'energia potenziale totale del reticolo di elettroni *statico* è

$$v(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_N) = \frac{e^2}{2} \sum_{ij}^{(i \neq j)} \frac{1}{|\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|} - e^2 n \sum_i \int \frac{d^3x}{|\mathbf{R}_i - \mathbf{x}|} + \frac{e^2 n^2}{2} \iint \frac{1}{|\mathbf{x} - \mathbf{y}|} d^3x d^3y. \quad (2.1)$$

Si tratta di un'energia classica, nel senso che gli elettroni sono considerati immobili nelle posizioni \mathbf{R}_i dei punti del reticolo. Il primo termine è la repulsione elettrone-elettrone, il secondo è l'interazione background-elettrone

e il terzo l'interazione background-background. In riferimento a (1.2) e (1.3), abbiamo visto come in un sistema di questo genere, quando considerato di estensione infinita, l'interazione background-background cancelli esattamente la metà dell'interazione elettrone-background. Possiamo allora riscrivere v come

$$v' = \frac{e^2}{2} \sum_{ij}^{(i \neq j)} \frac{1}{|\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|} - \frac{e^2 n}{2} \sum_i \int \frac{d^3x}{|\mathbf{R}_i - \mathbf{x}|}. \quad (2.2)$$

L'energia guadagnata dal sistema nell'aggiungere l'ultimo elettrone (detto $i = 0$) è data dalla somma delle interazioni dell'elettrone 0-esimo con tutti gli altri e con il background:

$$e^2 \sum_{j \neq 0} \frac{1}{|\mathbf{R}_0 - \mathbf{R}_j|} - e^2 n \int \frac{d^3x}{|\mathbf{R}_0 - \mathbf{x}|} = \frac{2v'}{N}. \quad (2.3)$$

Questa è la quantità che dobbiamo sommare (a parte il fattore 2) su tutti i punti del reticolo al fine di ottenere un valore accurato dell'energia elettrostatica di legame per elettrone v/N . A questo punto Wigner considerò il volume del sistema V diviso in N celle unitarie, ciascuna centrata in uno degli N punti del reticolo (ad esempio del tipo bcc), ovvero $\int_V \rightarrow \sum_j \int_{\text{cell}j}$. Gli integrali in (2.2) si riscrivono come somma di integrali sulle varie celle ottenendo

$$v' = \sum_i v'_i = N v'_0, \quad (2.4)$$

dove

$$v'_0 = \frac{e^2}{2} \sum_{j \neq 0} \left(\frac{1}{|\mathbf{R}_0 - \mathbf{R}_j|} - n \int_{\text{cell}j} \frac{d^3x}{|\mathbf{R}_0 - \mathbf{x}|} \right) - \frac{ne^2}{2} \int_{\text{cell}0} \frac{d^3x}{|\mathbf{R}_0 - \mathbf{x}|}. \quad (2.5)$$

Il termine tra parentesi è la differenza tra l'interazione dell'elettrone 0 con tutti gli altri elettroni j e con la carica uniforme presente nelle rispettive celle j . Se le celle fossero sferiche questo contributo sarebbe esattamente nullo: la carica uniforme positiva concentrata nel centro della cella annulla quella apportata dall'elettrone. Nel caso di reticolo cubico a corpo centrato (bcc) le celle unitarie sono degli ottaedri troncati, quindi il potenziale generato dalla distribuzione uniforme di carica presente al loro interno non è dissimile da quello di una distribuzione sferica e possiamo dire che il termine tra parentesi

è molto piccolo. Infatti per celle non sferiche il campo sentito dall'elettrone 0 dovuto alla cella j può essere sviluppato in serie di multipoli con centro \mathbf{R}_j ; per via della carica netta nulla della cella e della sua geometria il multipolo di ordine più basso compatibile con la simmetria cubica del reticolo è l'esadecapolo, ovvero una distribuzione di carica costruita tramite quattro quadrupoli [11],[12]. L'approssimazione sferica è quindi equivalente a considerare, nello sviluppo del potenziale creato da una cella, solo i termini di monopolo che, a causa della neutralità, sono nulli. Tralasciando i contributi di multipolo, che per via della loro natura a corto raggio apporterebbero in questo schema classico correzioni importanti solo tra primi o secondi vicini, il calcolo di (2.5) è immediato:

$$v'_0(\text{sph. cell}) = -\frac{ne^2}{2} \int_{\text{cell}0} \frac{d^3x}{|\mathbf{R}_0 - \mathbf{x}|} = -\frac{ne^2}{2} 4\pi \int_0^{R_o} \frac{r^2 dr}{r} = -ne^2 \pi R_o^2,$$

con R_o raggio della sfera che risulta essere proprio il parametro di Wigner-Seitz per il raggio di Bohr $r_s a_o$. In definitiva, ricordata la relazione tra n e r_s , otteniamo per (2.4)

$$\frac{v'}{N}(\text{sph. cell}) = -ne^2 \pi r_s^2 a_o^2 = -\frac{3}{4} \frac{1}{r_s} \frac{e^2}{a_o} = -\frac{1.5}{r_s} \text{Ry}. \quad (2.6)$$

Il risultato esatto dato dalla sommazione diretta di (2.5) sui punti di un reticolo bcc è circa $-1.792 r_s^{-1} \text{Ry}$. Possiamo migliorare questo risultato poco soddisfacente considerando (2.1). Riscriviamo (2.4) usando v anziché v' :

$$v = \sum_i v_i = N v_0,$$

dove adesso l'espressione di v_0 è

$$v_0 = \frac{e^2}{2} \sum_{j \neq 0} \left(\frac{1}{|\mathbf{R}_0 - \mathbf{R}_j|} + n^2 \int_{\text{cell}0} \int_{\text{cell}j} \frac{d^3y d^3x}{|\mathbf{y} - \mathbf{x}|} - 2n \int_{\text{cell}j} \frac{d^3x}{|\mathbf{R}_0 - \mathbf{x}|} \right) - e^2 n \int_{\text{cell}0} \frac{d^3y}{|\mathbf{R}_0 - \mathbf{y}|} + \frac{e^2 n}{2} \iint_{\text{cell}0} \frac{d^3x d^3y}{|\mathbf{x} - \mathbf{y}|} \quad (2.7)$$

Come prima, il termine tra parentesi è piccolo o addirittura nullo se adottiamo l'approssimazione sferica: il terzo contributo cancella la somma dei primi due. Seguendo lo stesso argomento esposto poco sopra, in prima approssimazione oltre quella sferica, dovremmo sostituire ogni cella centrata in \mathbf{R} con il

rispettivo primo multipolo non nullo. Consideriamo solo gli ultimi due termini in (2.7), cioè l'energia di interazione di un elettrone con il background presente nella sua stessa cella ($e_0 - \text{cell}0$) e l'autoenergia di tale background ($\text{cell}0 - \text{cell}0$):

$$(e_0 - \text{cell}0) = -e^2 n \int_{\text{cell}0} \frac{d^3 y}{|\mathbf{R}_0 - \mathbf{y}|} = -\frac{3}{r_s} \text{Ry}$$

$$(\text{cell}0 - \text{cell}0) = \frac{e^2 n}{2} \iint_{\text{cell}0} \frac{d^3 x d^3 y}{|\mathbf{x} - \mathbf{y}|} = 32\pi^2 \frac{e^2 n}{2} \int_0^{R_0} x dx \int_0^x y^2 dy = \frac{1.2}{r_s} \text{Ry}$$

Questi sono i due contributi a $v_0 = v/N$ nell'approssimazione in cui le celle di Wigner-Seitz sono considerate sferiche. La loro somma è sorprendentemente vicina al risultato ottenuto per somma diretta sui punti del reticolo citato in precedenza, discostandosene solamente per lo 0.45%. Possiamo ritenere che nel voler trovare una stima dell'energia elettrostatica del reticolo per elettrone questo semplice modello classico catturi gran parte della fisica del problema fornendoci il valore in funzione della densità

$$\frac{v}{N}(\text{sph. cell}) = -\frac{1.8}{r_s} \text{Ry}. \quad (2.8)$$

Il motivo del miglioramento rispetto a $-1.5/r_s$ è che il contributo trascurato per via dell'approssimazione sferica risulta essere più piccolo in (2.7) piuttosto che in (2.5), infatti il termine tra parentesi nell'espressione di v'_0 corrisponde all'interazione tra un elettrone 0 e i multipoli oltre il primo che approssimano la cella j , mentre il termine tra parentesi in (2.7) è l'interazione tra lo sviluppo in multipoli della cella 0 con quello della cella j .

In ogni caso la maggior parte dell'energia elettrostatica di legame scaturisce dal fatto che ogni elettrone, localizzato nella sua cella, sente principalmente l'attrazione del background vicino, fatto che ci permette, scelto un elettrone, di prendere in considerazione solo i contributi elettrostatici inerenti il suo singolo sito. Inoltre, se ricordiamo per un attimo il risultato per il limite di alta densità (1.10), notiamo che il termine di scambio, che ha ovviamente la stessa dipendenza da r_s dell'energia elettrostatica, ha un coefficiente meno importante di 1.8 Ry: il sistema a bassa densità sembra trovare convenienza energetica nel localizzare gli elettroni.

2.1.2 L'energia di punto zero in approssimazione sferica

Continuando a riporre una certa fiducia nell'approssimazione in cui le celle di Wigner-Seitz sono considerate sfere di raggio $R_0 = r_s a_0$, cerchiamo

un'espressione per il contributo all'energia dovuto alle oscillazioni di punto zero. Proprio nello stesso spirito del risultato per le alte densità (1.10), tale contributo costituisce il secondo termine, successivo a (2.8), di uno sviluppo in serie di potenze per l'energia di ground-state nel limite di densità molto bassa.

Anche in questo caso il modello è semplice: ogni elettrone oscilla attorno al proprio sito del reticolo, all'interno della cella unitaria. Trascurando i contributi di dipolo dovuti all'oscillazione dell'elettrone, possiamo dire che all'esterno di tale cella il campo elettrico generato dalla distribuzione di carica dell'elettrone (isotropa attorno al rispettivo sito del reticolo) più la distribuzione di carica del background nella cella è nullo, causa la simmetria sferica e la neutralità della cella stessa: ogni elettrone oscilla indipendentemente da tutti gli altri. Consideriamo quindi l'interazione tra le due distribuzioni di carica:

$$\sigma(\mathbf{r}) = -e\delta(\mathbf{r} - \mathbf{u}) \quad \rho(\mathbf{r}) = en\chi_{R_o}(\mathbf{r}),$$

dove \mathbf{u} è lo spostamento dell'elettrone dal centro della sfera, χ_{R_o} la funzione caratteristica di una sfera di raggio R_o , n la densità del background per cui vale la solita relazione $n^{-1} = (\text{Vol.sfera})(R_o)$. Il noto risultato dice che all'interno della distribuzione sferica l'elettrone è soggetto ad un potenziale armonico:

$$v_{\text{osc}}(\mathbf{u}) = \iint \frac{\sigma(\mathbf{x})\rho(\mathbf{y})}{|\mathbf{x} - \mathbf{y}|} d^3y d^3x = \begin{cases} e^2n \left(\frac{2}{3}\pi u^2 - 2\pi R_o^2\right) & u < R_o \\ -e^2n \left(\frac{4}{3}\pi R_o^3\right) u^{-1} & u > R_o \end{cases} \quad (2.9)$$

Nel caso $u < R_o$ il risultato assume una forma estremamente semplice se pensiamo le lunghezze in unità a_o e tralasciamo la costante additiva che ha il solo significato di aver scelto il valore nullo per il potenziale all'infinito: $v_{\text{osc}}(\mathbf{u}) = u^2/r_s^3 \text{ Ry}$. Estendendo la validità del potenziale armonico a tutto lo spazio, la dinamica dell'elettrone è retta dall'hamiltoniana di oscillatore isotropo tridimensionale

$$H_{\text{osc}}(\text{Ry}) = -\nabla_{\mathbf{u}}^2 + \frac{u^2}{r_s^3},$$

la cui energia di ground-state è $3r_s^{-3/2} \text{ Ry}$.

Ovviamente al momento non possiamo dire nulla sull'effettiva bontà del coefficiente 3, anzi ci sono ottimi motivi per credere che sia grossolanamente

sbagliato: ci limitiamo quindi a prendere atto del suo ordine di grandezza e, soprattutto, della dipendenza di questo risultato dal parametro r_s .

In realtà Wigner, in una nota del lavoro [9], dice che considerando il contributo all'energia di punto zero delle oscillazioni collettive, si otterrebbe il risultato $2.7/r_s^{-3/2}$. Purtroppo i dettagli del ragionamento non sono esposti; solo dopo un paio di decenni, in particolare grazie a Carr [10], l'intuizione di Wigner prese forma concreta.

Volendo riassumere quanto esposto in questa sezione concludiamo che, grazie a questo semplice modello a celle indipendenti, lo sviluppo dell'energia per elettrone del jellium nella fase cristallina, la cui controparte ad alta densità è (1.10), contiene come primi due contributi (elettrostatico e armonico) i risultati appena trovati

$$\epsilon = \frac{E_{GS}}{N} \approx -\frac{1.8}{r_s} + \frac{3}{r_s^{3/2}} + \dots \quad (2.10)$$

Il termine elettrostatico è generalmente chiamato *energia di Madelung* che per un reticolo assume la forma M/r_s , con M detta *costante di Madelung*. Questa terminologia è stata acquisita dallo studio dei reticoli ionici, ma i metodi sviluppati sono generalizzabili: ad esempio per lo studio del gas di elettroni nella fase cristallina uniforme o in un metallo (come fatto da Fuchs [13]) bisogna includere la carica di background di ogni cella nella base del reticolo. Un breve calcolo della costante di Madelung, che si basa su un interessante metodo più sintetico rispetto a quello sviluppato da Fuchs, è esposto nell'Appendice B.

2.1.3 Prime stime della densità critica

Nonostante si sia già accennato al fatto che per stime attendibili dell' r_s critico a cui avverrebbe la transizione verso la fase cristallina si debba far ricorso a lavori numerici, chiediamoci comunque sotto quali condizioni un ragionamento come quello appena esposto possa avere una qualche validità. Abbiamo ipotizzato che l'elettrone rimanga, nel suo moto oscillatorio, confinato nella cella sferica di raggio R_o : il moto (classico) sarebbe in questo caso armonico con costante elastica $C = e^2/(r_s^3 a_o^2)$, in accordo con (2.9). Si è quindi proposta l'hamiltoniana di singola particella, in prima quantizzazione, in cui si è esteso a tutto lo spazio il potenziale armonico e se ne è trovata l'energia di ground-state che, come è noto, corrisponde alla funzione d'onda

$$\phi(u) = \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{\frac{3}{4}} \exp\left(-\frac{1}{2}\alpha u^2\right), \quad \alpha^2 = \frac{mC}{\hbar^2} = \frac{1}{a_o^4 r_s^3}.$$

Chiaramente estendere il range del potenziale armonico è lecito solo nel limite in cui la funzione d'onda sia praticamente nulla sul bordo della cella: se avessimo considerato il potenziale (2.9), che all'infinito tende ad un valore limitato, allora la funzione d'onda avrebbe avuto un andamento asintotico per $u \rightarrow \infty$ del tipo $\exp(-cu)$ anziché gaussiano; deve allora essere soddisfatta la condizione

$$\phi(R_o) \ll \phi(0) \quad \Rightarrow \quad \exp\left(-\frac{1}{2}\alpha R_o^2\right) \ll 1.$$

Ad esempio la relazione potrebbe essere già soddisfatta per $\alpha R_o^2 > 10$, che implica $r_s > 100$. Si tratta di una stima (arbitraria nella scelta del valore 10) della densità sopra la quale riteniamo valida l'approssimazione a celle indipendenti e quindi possibile la stabilità della fase cristallina. Altri criteri di stabilità sono stati proposti, soprattutto sulla base del criterio di Lindemann (come spiegato poco sotto, fondato su una forte intuizione fisica di ciò che dovrebbe avvenire nei pressi della densità di fusione) che però contiene anch'esso un elemento di arbitrarietà forte.

Tutte le stime delle densità per cui sarebbe stabile il cristallo di Wigner proposte prima dei lavori numerici della fine degli anni '70 risultano piuttosto inattendibili: un simpatico elenco, contenente parecchie stime del parametro r_s a cui avverrebbe la transizione liquido/solido del jellium si trova nell'articolo di Care e March del 1975 [14]: i valori vanno da $6 \lesssim r_s \lesssim 10$ (Wigner 1938) a $r_s \approx 700$ (Kugler 1969). Coldwell-Horsfall e Maradudin, usando il già citato criterio di Lindemann, trovano $r_s \approx 104$ per $\delta = \frac{1}{4}$, dove quest'ultimo parametro (scelto arbitrariamente) rappresenta il rapporto tra la fluttuazione degli elettroni attorno ai siti del reticolo e lo spazio interelettronico:

$$\langle \mathbf{u}^2 \rangle_{\text{critical}} = \delta^2 (a_o r_s)^2.$$

2.2 L'energia di punto zero oltre l'approccio a celle indipendenti

Il lavoro iniziale di Wigner venne esteso in modo considerevole nel 1960 da Carr [10] che calcolò con miglior precisione l'energia per particella del cristallo di Wigner: l'implementazione è sostanzialmente dovuta al fatto che vengono prese in considerazione le vibrazioni del reticolo. In particolare il lavoro di Carr è importante perchè per la prima volta viene mostrato che per r_s abbastanza grande, l'effetto di scambio elettronico (che risulta essere

le prima correzione all'energia cinetica per il caso di r_s piccolo, come visto nel primo capitolo) è piccolissimo: contribuisce con un termine che decade esponenzialmente come $\exp(-1.55 r_s^{1/2})$. In questo senso il cristallo di Wigner può essere considerato come un sistema poco correlato, affermazione che verrà spiegata meglio successivamente.

Come illustrato nell'Appendice B, l'energia di Madelung calcolata da Wigner non è molto differente da quella trovata utilizzando altri metodi più complessi. Si necessita però di rivedere il modo di stimare l'energia vibrazionale di punto zero, che risulta troppo semplicistico, ovvero bisogna capire come trattare le oscillazioni degli elettroni attorno ai punti del reticolo statico. Se infatti l'energia di Madelung è stata precedentemente stimata ipotizzando le cariche elettroniche puntiformi e centrate nei siti del reticolo, questa energia di punto zero risulta esserne la prima correzione. A sua volta l'energia di punto zero può essere vista come composta da vari termini: innanzitutto si riconosce in essa un contributo dovuto al carattere armonico delle oscillazioni, che si trova troncando al secondo ordine lo sviluppo del potenziale all'interno del cristallo, secondariamente si può cercare di dare una stima della correzione anarmonica. In questo senso oltre il già citato articolo di Carr, è importante ricordare il lavoro parallelo ad opera di Coldwell e Maradudin [15] ed anche un'altro subito seguente, che contiene appunto il primo calcolo del termine anarmonico, ad opera di Carr e Coldwell [16]. Grazie a questi lavori si viene a delineare lo sviluppo in serie di potenze di r_s per l'energia di ground state del jellium ad alta densità, così come il lavoro già citato di Gell-Mann un paio di anni prima aveva delineato quello per il jellium degenere. Tale sviluppo, già accennato in (2.10), assume la forma

$$\epsilon = \frac{E_o}{N} = \frac{M}{r_s} + \frac{P}{r_s^{3/2}} + \frac{Q}{r_s^2} + O(r_s^{-5/2}) + \epsilon_{\text{exp}}, \quad (2.11)$$

dove della costante M si è già parlato e la costante P , trovata da Carr, assume il valore 2.66 Ry e costituisce, per così dire, il peso del contributo armonico. E' interessante notare che al di là dei legittimi dubbi a proposito della stima di Wigner, il valore $P = 3$ non è drasticamente in errore.

La costante Q è relativa alla correzione anarmonica delle oscillazioni di punto zero che, così come riportata in [16] risulta essere circa -0.73 Ry (recenti calcoli MC ne danno un valore prossimo a -1.1 Ry per il bcc, [17]). Invece l'espressione di ϵ_{exp} racchiude il contributo di scambio e risulta essere più complicata, ma il fatto importante è che decade esponenzialmente per r_s grande ed è di fatto trascurabile già per densità inferiori ad $r_s \approx 15$. Per inciso si anticipa che le più recenti stime, in particolare [18], della densità critica alla quale avverrebbe la transizione alla fase cristallina si attestano

attorno ad $r_s \approx 100$. Vediamo quindi il ragionamento portato avanti da Carr per ottenere $P = 2.66$ Ry.

2.2.1 Il contributo armonico

L'hamiltoniana H del reticolo di elettroni consiste nella somma degli operatori cinetici di singola particella e nelle mutue interazioni coulombiane. Non è necessario, data la natura non relativistica del sistema, considerare altri termini oltre questi o potenziali ritardati.

Sia ψ_n uno stato per gli N elettroni e A l'operatore che proietta sulla parte antisimmetrica di tale stato $A = \sum_{\sigma} (-)^{\text{sign}(P_{\sigma})} P_{\sigma}$ con $P \in S(n)$. Gli elementi di matrice $\langle H - E \rangle_{m,n} = (N!)^{-1} \int (A\psi_m^*)(H - E)(A\psi_n)$ si riscrivono in virtù della simmetria di H nei multindici m, n , come $\int \psi_m^*(H - E)(A\psi_n)$. Definendo un'hamiltoniana effettiva

$$H_{\text{eff}} := HA - E(A - 1),$$

che ai fini di un calcolo perturbativo risulta essere più conveniente, gli elementi di matrice si scrivono adesso come $\int \psi_m^*(H_{\text{eff}} - E)\psi_n$. Per ora si tratta semplicemente di cambi di nome, ma se facciamo l'osservazione che a causa della localizzazione attorno a punti ben precisi gli elettroni possiedono un carattere di distinguibilità, queste trasformazioni assumono un senso qualora si pensi l'operatore $A - 1$ agire in modo perturbativo.

Carr definisce pure un'hamiltoniana di scambio $H_{\text{ex}} := (H - E)(A - 1)$, da cui segue subito che $H_{\text{eff}} = H + H_{\text{ex}}$.

Nello studio delle vibrazioni armoniche del reticolo dobbiamo sviluppare il potenziale in serie di Taylor negli spostamenti degli elettroni (almeno al secondo ordine) attorno ai punti del reticolo. E' quindi naturale considerare pure un'hamiltoniana costruita a partire da H in cui abbiamo sviluppato in tal modo il potenziale coulombiano e troncato lo sviluppo all'ordine scelto:

$$H_{\text{eff}} = H_{\text{series}} + H',$$

in cui l'espressione di $H' = H - H_{\text{series}} + H_{\text{ex}}$ non ci dice nulla: possiamo più che altro sperare che sia effettivamente trattabile come una perturbazione. Se però riteniamo valido l'assunto secondo il quale lo scambio per un sistema di elettroni localizzati non sia troppo rilevante ($A - 1$ in qualche modo piccolo, lo stesso varrebbe data la sua definizione pure per H_{ex}) e che H_{series} provenga da uno sviluppo abbastanza buono e approssima H almeno per scostamenti elettronici non grandi, allora questa speranza risulta avere un minimo di

fondamento. Carr infatti dimostra che H' è di fatto una perturbazione per r_s grande e che gli elementi di matrice $\langle H' \rangle$ vanno a zero esponenzialmente: è proprio da questa perturbazione che scaturisce il termine ϵ_{exp} in (2.11). Secondo la teoria delle perturbazioni al primo ordine, l'energia di ground state sarebbe

$$E = E_o + \langle H' \rangle = E_o + \langle H - H_{\text{series}} \rangle + \langle H_{\text{ex}} \rangle$$

in cui E_o è proprio l'autovalore relativo al ground state di H_{series} e di cui cerchiamo lo sviluppo (2.11). L'hamiltoniana H totale del cristallo di Wigner si assume essere $T + V$ con il potenziale V della stessa forma di (2.1) in cui rimpiazziamo i punti del reticolo statico \mathbf{R}_i con le coordinate elettroniche \mathbf{r}_i :

$$V(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = \frac{e^2}{2} \sum_{ij}^{(i \neq j)} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} - e^2 n \sum_i \int \frac{d^3x}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{x}|} + \frac{e^2 n^2}{2} \iint \frac{1}{|\mathbf{x} - \mathbf{y}|} d^3x d^3y. \quad (2.12)$$

Vediamo come espandere l'hamiltoniana. Concordemente con le assunzioni iniziali, trattiamo gli indici degli elettroni come se fossero distinguibili, con l'elettrone j -esimo prossimo a \mathbf{R}_j : proprio a causa di questa vicinanza è conveniente sommare e sottrarre al potenziale V il primo e il secondo termine del potenziale statico dato dalla (2.1) così da ottenere, raggruppate le interazioni $(\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j)$, $(\mathbf{R}_i - \text{back})$ e $(\text{back} - \text{back})$ sotto il nome di v :

$$V(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = v + \frac{e^2}{2} \sum_{ij}^{(i \neq j)} \left[\frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} - \frac{1}{|\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|} \right] - e^2 n \sum_i \left[\int \frac{d^3x}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{x}|} - \int \frac{d^3x}{|\mathbf{R}_i - \mathbf{x}|} \right] \quad (2.13)$$

L'operatore v è un c-numero e sappiamo già, come calcolato in precedenza o in appendice, che corrisponde a N volte l'energia di Madelung. Procediamo con lo sviluppo del potenziale: $\mathbf{u} := \mathbf{r} - \mathbf{R}$ è considerato piccolo. Mettiamo in risalto il parametro di Wigner-Seitz per il reticolo bcc in cui un cubetto di lato l porta una carica elettronica di $(-2e)$:

$$\begin{aligned} \text{bcc: } \mathbf{R} &= \frac{l}{2} \mathbf{n}, & \mathbf{n}: & \text{terna di interi tutti pari o tutti dispari,} \\ l^3 &= 2V/N, \quad l = 2 \left(\frac{\pi}{3} \right)^{\frac{1}{3}} r_s & \Rightarrow & \quad \mathbf{R} = a_o r_s \left(\frac{\pi}{3} \right)^{\frac{1}{3}} \mathbf{n}. \end{aligned} \quad (2.14)$$

Consideriamo il primo termine tra parentesi quadre in (2.13), gli indici latini corrono da 1 a N , quelli grechi assumono i valori 1,2,3:

$$\begin{aligned} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} &= \frac{1}{|\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|} + \left. \partial_{(\mathbf{u}_{i'} - \mathbf{u}_{j'})_\alpha} \frac{1}{|\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j + \mathbf{u}_i - \mathbf{u}_j|} \right|_{(\mathbf{u}_i - \mathbf{u}_j)=0} (\mathbf{u}_{i'} - \mathbf{u}_{j'})_\alpha + \\ &\quad \frac{1}{2} \left. \partial_{(\mathbf{u}_{i'} - \mathbf{u}_{j'})_\alpha} \partial_{(\mathbf{u}_{i''} - \mathbf{u}_{j''})_\beta} \frac{1}{|\dots|} \right|_0 (\mathbf{u}_{i'} - \mathbf{u}_{j'})_\alpha (\mathbf{u}_{i''} - \mathbf{u}_{j''})_\beta + \dots \end{aligned}$$

Invece il secondo termine nelle quadre, sempre in (2.13), corrisponde alla differenza di potenziale al centro di una grande sfera uniformemente carica di centro \mathbf{R}_i e del potenziale della stessa calcolato in un punto scostato dal centro di \mathbf{u}_i :

$$\int \frac{d^3x}{|\mathbf{R}_i + \mathbf{u}_i - \mathbf{x}|} - \int \frac{d^3x}{|\mathbf{R}_i - \mathbf{x}|} = -\frac{2\pi}{3} \mathbf{u}_i^2, \quad (2.15)$$

in completo accordo con (2.9): il segno é invertito perchè adesso non abbiamo considerato i segni delle cariche interagenti. Infatti, nonostante adesso la sfera sia stata estesa a tutto il volume del cristallo, si noti che il limite per il raggio che tende all'infinito coinvolge solo la costante del potenziale $2\pi R^2$, che però in questo caso si cancella esattamente in quanto corrisponde al valore del potenziale nel centro. Fatte queste considerazioni abbiamo ottenuto:

$$V(\mathbf{Ry}) = -\frac{1.792}{r_s} N + \frac{1}{r_s^3} \sum_i \mathbf{u}_i^2 + (\text{termini serie}),$$

dove i termini della serie di Taylor vanno calcolati con un po' di pazienza e inseriti nella sommatoria sul reticolo. In particolare ci si convince facilmente che il termine lineare in tale sommatoria si annulla per via della simmetria del reticolo. Tronchiamo, per quello che ci interessa, tale sviluppo al secondo ordine (tutti gli ordini più alti andranno ad ingrossare il termine perturbativo), per cui l'hamiltoniana imperturbata H_{series} , a parte la costante dovuta all'energia di Madelung, alla fine risulta essere

$$\begin{aligned}
H_{\text{series}}(\mathbf{R}, \mathbf{y}) &= - \sum_j \nabla_j^2 + \frac{1}{r_s^3} \sum_i \mathbf{u}_i^2 \\
&\quad - \frac{3}{2\pi r_s^3} \sum_{i,j}^{(i \neq j)} \left[\frac{(\mathbf{u}_i - \mathbf{u}_j)^2}{|\mathbf{n}_i - \mathbf{n}_j|^3} - 3 \frac{[(\mathbf{n}_i - \mathbf{n}_j)(\mathbf{u}_i - \mathbf{u}_j)]^2}{|\mathbf{n}_i - \mathbf{n}_j|^5} \right] \\
&= - \sum_j \nabla_j^2 + \sum_{i,j} C(\mathbf{n}_i - \mathbf{n}_j) \mathbf{u}_i \mathbf{u}_j \quad (2.16)
\end{aligned}$$

A questo punto si tratta di riuscire a diagonalizzare la matrice a quattro indici C , il che equivale a separare l'hamiltoniana in una somma di $3N$ oscillatori armonici monodimensionali disaccoppiati per poi trovare la relativa energia di ground state grazie alle frequenze $\omega(\mathbf{k}, s)$, con \mathbf{k} vettore nella prima zona di Brillouin:

$$H_{\text{series}} = \sum_{\mathbf{k}} \sum_{s=1}^3 \left[-\frac{d^2}{dq_{\mathbf{k},s}^2} + \omega^2(\mathbf{k}, s) q_{\mathbf{k},s}^2 \right].$$

Si noti che tutto questo è possibile perchè i momenti \mathbf{p}_i che compaiono in (1.1) sono ancora i momenti coniugati a $\mathbf{u}_i = \mathbf{r}_i - \mathbf{R}_i$.

A questo punto l'articolo di Carr non è chiarissimo riguardo la notazione e i simboli usati; risulta invece più leggibile il lavoro di Coldwell-Maradudin [15] che però, oltre ad usare un metodo differente per integrare sulle frequenze dei vari modi, pecca nel giustificare l'uso dello sviluppo in serie e la piccolezza di H' . Sarebbe interessante accennare proprio al metodo usato da Maradudin, definito da [19] come ingegnoso, per valutare l'energia di ground state vibrazionale

$$E_o = \frac{\hbar}{2} \sum_{\mathbf{k}} \sum_{s=1}^3 \omega(\mathbf{k}, s) = \frac{3N\hbar}{2} \int_0^{\omega_p} \omega g(\omega) d\omega,$$

dove $g(\omega)$ è la distribuzione dei modi normali di oscillazione, il cui numero totale è $3N$, e ω_p la frequenza di plasma. Il fatto che la frequenza di plasma ω_p sia proprio la frequenza massima deriva direttamente da una relazione di somma, trovata da Kohn:

$$\sum_{j=1}^3 \omega_j^2(\mathbf{k}) = \omega_p^2.$$

Una dimostrazione di tale formula si trova, ad esempio, nelle appendici di [20]; tra l'altro in questo lavoro Clark studia i rami ottici e acustici di un reticolo immerso in un background uniforme.

Il lavoro di Maradudin [15] riporta come valore dell'energia di punto zero in approssimazione armonica $2.638/r_s^{3/2}$, mentre Carr (il cui risultato è considerato più preciso) $2.66/r_s^{3/2}$. Un breve riassunto della teoria dei fononi proprio in relazione alle vibrazioni del reticolo di Wigner, è presente in [21]. I calcoli di Carr e Maradudin risultano essere troppo lunghi e laboriosi per una loro esposizione in questa sede; si rimanda quindi ai lavori originali, soprattutto a quello di Maradudin il cui ragionamento iniziale è piuttosto interessante. In definitiva, includendo pure il contributo armonico così come trovato in [16], lo sviluppo in serie di potenze di $r_s^{-1/2}$ per l'energia di ground-state (2.11) assume la forma:

$$\epsilon = \frac{E_o}{N} = -\frac{1.792}{r_s} + \frac{2.65}{r_s^{3/2}} - \frac{0.73}{r_s^2} + O(r_s^{-5/2}) + \epsilon_{\text{exp}}. \quad (2.17)$$

Si noti che in virtù del teorema del viriale, metà dell'energia dovuta alle oscillazioni di punto zero in approssimazione armonica è cinetica: localizzare gli elettroni non è conveniente in quanto innalza l'energia cinetica del sistema, ma il guadagno dovuto all'energia di reticolo classica è comunque maggiore. Le oscillazioni di punto zero attorno alle posizioni di equilibrio hanno come scala di ampiezza caratteristica $l \sim \hbar/\sqrt{m\omega} \sim a_o r_s^{3/4}$, che è molto minore della spaziatura media tra i siti del reticolo $r_s a_o$ per r_s grande. Questo prova a posteriori la consistenza dell'ipotesi del cristallo di Wigner.

2.3 La stabilità del jellium

Per concludere il capitolo si vuole presentare un curioso risultato dovuto a Lieb e Narnhofer (1975) e riportato in [19]: una semplice dimostrazione della stabilità del jellium tridimensionale a tutte le densità. La stabilità è data dal fatto che l'energia di ground state soddisfa la disuguaglianza

$$E_{GS} > \left[\frac{3}{5} \left(\frac{9\pi}{4} \right)^{\frac{2}{3}} \frac{1}{r_s^2} - \frac{1.8}{r_s} \right] N \text{ Ry}.$$

L'energia E_{GS} è anche data da, detto $|\psi_o\rangle$ il ground state di (1.1),

$$E_{GS} = \langle \psi_o | T | \psi_o \rangle + \langle \psi_o | V | \psi_o \rangle.$$

La parte dell'energia cinetica è ovvia, essendo stata calcolata nel primo capitolo (nella disuguaglianza il coefficiente di r_s^{-2} è proprio il famoso 2.21). Per l'energia potenziale procediamo notando che dei possibili autostati (impropri) di $V(\mathbf{r}_1 \dots \mathbf{r}_N)$ sono i prodotti di N delta di Dirac centrate nelle posizioni $\mathbf{R}_1 \dots \mathbf{R}_N$. L'autovalore corrispondente a uno di questi stati è l'energia classica elettrostatica $V(\mathbf{R}_1 \dots \mathbf{R}_N)$, come pure il valor medio su tale stato. Invece $\langle \psi_o | V | \psi_o \rangle$ dovrà per forza essere maggiore del minore tra i suddetti autovalori: l'energia elettrostatica minima V_{min} di N particelle classiche puntiformi in un background neutralizzante. Quindi $E_{GS} > 2.21r_s^{-2}N + V_{min}$ e dobbiamo provare che $V_{min} \geq -(9N/5r_s)$ Ry.

Detta V_i l'interazione dell'elettrone in R_i col background B , V_{ij} l'interazione tra l'elettrone i e j , allora come già visto

$$V(\mathbf{R}_1 \dots \mathbf{R}_N) = V_{B-B} + \sum_i V_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j} V_{ij}.$$

È conveniente introdurre una carica fittizia la cui interazione verrà sommata e sottratta a $V(\mathbf{R}_1 \dots \mathbf{R}_N)$: sia W_i l'interazione di una sfera omogenea di carica $-e$ e raggio R_o centrata in \mathbf{R}_i con il background (presente pure all'interno di tale sfera) e W_{ij} l'interazione tra la sfera i e la sfera j (il doppio dell'autoenergia della sfera i nel caso $i = j$).

Otteniamo

$$\begin{aligned} V(\mathbf{R}_1 \dots \mathbf{R}_N) &= V_{B-B} + \sum_i W_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j} W_{ij} + \frac{1}{2} \sum_i W_{ii} \\ &+ \sum_i (V_i - W_i) - \frac{1}{2} \sum_i W_{ii} \\ &+ \frac{1}{2} \sum_{i,j} (V_{ij} - W_{ij}). \end{aligned}$$

La prima riga e l'ultima riga corrispondono ad energie positive, le cancelliamo e sostituiamo il segno di uguaglianza con

$$V(\mathbf{R}_1 \dots \mathbf{R}_N) \geq \sum_i (V_i - W_i) - \frac{1}{2} \sum_i W_{ii}$$

Il lato destro della relazione si calcola esattamente: basta utilizzare il ben noto teorema di Gauss o integrare come in (2.9):

$$V_i - W_i = -\frac{2\pi}{5} n e^2 R_o^2 = -\frac{3e^2 R_o^2}{10r_s^3 a_o^3}, \quad \frac{W_{ii}}{2} = \frac{3e^2}{5r_o}.$$

In definitiva abbiamo mostrato che

$$V > V(\mathbf{R}_1 \dots \mathbf{R}_N) \geq -N \left[\frac{3e^2 R_o^2}{10r_s^3 a_o^3} + \frac{3e^2}{5r_o} \right] \text{ Ry}.$$

Si minimizza questa quantità rispetto a R_o e si trova, come ci si aspettava, che V_{min} corrisponde a $R_o = r_s a_o$. Con questo valore di R_o la quantità tra parentesi è proprio $-1.8/r_s$: infatti per questo valore di R_o , le sfere fittizie cariche negativamente cancelleranno esattamente, a meno di sovrapposizioni, il background al loro interno (diventando neutre). Questo limite inferiore all'energia di ground state del jellium è esatto e valido a tutte le densità e per tutte le fasi.

Capitolo 3

Il reticolo bidimensionale

L'idea della cristallizzazione di Wigner, come detto più volte, era scaturita dalla necessità di studiare gli effetti delle interazioni tra elettroni nei metalli. Le densità basse necessarie al raggiungimento dell'ipotizzata fase cristallina non sono ottenibili all'interno di un metallo, senza contare gli effetti di disordine dovuti alla carica di background non uniforme. Quindi il cristallo tridimensionale, nonostante gli sforzi compiuti nel suo studio, è sempre rimasto relegato nell'ambito delle possibilità e dei modelli teorici.

La questione è cambiata alla fine degli anni '70, in particolare con la prima evidenza di cristallo elettronico bidimensionale creato in laboratorio ad opera di Grimes e Adams.

Il sistema fisico non è ovviamente realmente bidimensionale: l'interazione Coulombiana continua a mantenere la dipendenza tridimensionale inversa alla distanza (e non logaritmica come teoricamente si dovrebbe avere in due dimensioni). Semplicemente in tali sistemi si può considerare il moto in una dimensione estremamente ridotto rispetto a quello nelle altre due: la dipendenza della funzione d'onda da tale dimensione, che potremmo definire corta, è quella di una particella nel ground state di una buca di potenziale, mentre nel piano rimanente il moto è pressoché libero. Diversi lavori sperimentali hanno quindi spostato l'attenzione su sistemi bidimensionali, di cui gli elettroni intrappolati vicino alla superficie dell'elio liquido costituiscono una realizzazione quasi ideale.

In maniera analoga a quanto detto per il il cristallo tridimensionale, ci si aspetta anche in due dimensioni una transizione dalla fase liquida a quella cristallina per densità basse. Recenti calcoli QMC danno, come stima del parametro di Wigner-Seitz critico attorno al quale avverrebbe il cambio di fase, $r_s \approx 30 - 40$, con r_s costruito a partire dalla superficie del cerchio che contiene mediamente un elettrone:

$$n = \frac{N}{A} = \frac{1}{\pi r_s^2 a_o^2}. \quad (3.1)$$

Tre sono i fronti principali su cui si muove la ricerca del cristallo di Wigner bidimensionale: spruzzare gli elettroni su gocce di elio liquido o superfici di dielettrici (con densità areali elettroniche tipiche di 10^9cm^{-2}), intrappolarli nei pressi dell'*inversion layer* di un MOSFET, oppure nei pressi di eterogiunzioni GaAs particolarmente pure (densità tipiche di circa 10^{12}cm^{-2}). Nei vari casi andremo a formare rispettivamente un cristallo di Wigner *classico* (elio) o *quantistico* (inversion layer, eterostrutture).

Secondo calcoli Monte Carlo, similmente a quanto accade (o dovrebbe accadere) in tre dimensioni, in 2D ad alte densità il fluido di elettroni ha proprietà paramagnetiche mentre a densità intermedie potrebbe presentarsi in uno stato di spin polarizzato che risulta essere energeticamente più conveniente: un set di articoli in ordine cronologico che trattano di questo prolema in due dimensioni potrebbe essere [22], [23], [24], [25]. Il secondo di questi lavori è in buon accordo con un esperimento di Yoon (1999) in cui si rileva la cristallizzazione di Wigner delle lacune in un'eterostruttura $\text{GaAs}/\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ [26] ($r_s = 35.1 \pm 0.9$): non si tratta però di un esperimento definitivo a causa del forte accoppiamento spin-orbita delle lacune (la cui massa effettiva nel GaAs è circa $0.34m$, molto maggiore della massa effettiva degli elettroni, $0.067m$).

3.1 Il jellium in due dimensioni

Si espongono velocemente alcune proprietà del jellium bidimensionale, in comparazione con i risultati già citati per quello tridimensionale.

Innanzitutto possiamo trovare il raggio della sfera di Fermi:

$$k_f = \begin{cases} (3\pi^2 n)^{1/3} = \left(\frac{9\pi}{4}\right)^{1/3} \frac{1}{r_s a_o} & 3\text{D} \\ (2\pi n)^{1/2} = \frac{\sqrt{2}}{r_s a_o} & 2\text{D} \end{cases}$$

Le energie di Fermi sono quindi immediatamente calcolate; l'energia di ground-state per il gas di elettroni liberi corrisponde ai noti risultati

$$\epsilon_o = \begin{cases} \frac{3}{5}\epsilon_f \approx \frac{2.21}{r_s^2} \text{Ry} & 3\text{D} \\ \frac{1}{2}\epsilon_f \approx \frac{1}{r_s^2} \text{Ry} & 2\text{D} \end{cases} \quad (3.2)$$

L'energia di scambio, dovuta interamente all'antisimmetria della funzione d'onda per N elettroni, è stata calcolata nel primo capitolo per il gas tridimensionale. Il calcolo esplicito in due dimensioni può essere trovato in [19]. Per il gas non polarizzato:

$$\epsilon_x = \begin{cases} -\frac{3}{4} \frac{e^2 k_f}{\pi} = -\frac{3}{2\pi} \left(\frac{9\pi}{4}\right)^{1/3} \frac{1}{r_s} \text{Ry} \approx -\frac{0.916}{r_s} \text{Ry} & \text{3D} \\ -\frac{4}{3} \frac{e^2 k_f}{\pi} = -\frac{8\sqrt{2}}{3\pi r_s} \text{Ry} \approx -\frac{1.2}{r_s} \text{Ry} & \text{2D} \end{cases} \quad (3.3)$$

Questo risultato, relativo alla fase comunemente detta di ground-state paramagnetico ($S_z = 0$) può essere semplicemente generalizzato per includere l'effetto della polarizzazione ξ ; il punto chiave è, come mostrato nel primo capitolo, considerare due sfere di Fermi indipendenti per le particelle con spin \uparrow e \downarrow . È semplice convincersi che, detta $D = 2, 3$ la dimensionalità del sistema e $N^{(+,-)} = \frac{N}{2}(1 \pm \xi)$,

$$\epsilon_x(r_s, \xi) = \epsilon_x(r_s, \xi = 0) \frac{(1 + \xi)^{\frac{D+1}{D}} + (1 - \xi)^{\frac{D+1}{D}}}{2} \epsilon_x(r_s, \xi = 0).$$

Quindi anche per $D = 2$ si verifica il fenomeno della transizione di Bloch (ipotizzata per la prima volta nel 1929): al diminuire della densità lo stato ferromagnetico ($\xi = 1$) dovrebbe essere energeticamente più conveniente. Alcuni calcoli MC, ad esempio [22], [18], e [24], confermano quest'ipotesi e ne danno una stima della densità critica. La fase in questione sarebbe però metastabile, almeno in due dimensioni, come si evince dal diagramma di fase presentato in [25] e in [23] (quest'ultimo lavoro contiene però un errore nell'estrapolare i risultati per il sistema infinito).

In due dimensioni l'espansione asintotica per l'energia di ground-state del jellium alta densità, come riportata in [19] con i primi termini dell'energia di correlazione, è

$$\epsilon = \frac{1}{r_s} - \frac{1.20}{r_s} - (0.38 \pm 0.04) + (0.0865 \pm 0.009)r_s - 0.1726r_s \ln(r_s) + O(r_s^2) \text{Ry}, \quad (3.4)$$

che risulta essere l'analogo bidimensionale di (1.12), sia nella forma che nei problemi inerenti (Isihara, 1978).

3.2 Gli elettroni sulla superficie dell'elio liquido

Nel 1979 Grimes e Adams riportarono per la prima volta l'osservazione sperimentale della transizione di fase liquido-cristallo per un sistema di elettroni bidimensionale [27]. Il sistema studiato è quello di un foglio di elettroni intrappolati presso la superficie dell'elio-4 liquido. Il motivo principale è la purezza di tale sistema (rispetto alle giunzioni tra semiconduttori sono minori i difetti e i possibili centri di scattering) e il fatto che l'elio è un buon isolante: nei pressi della sua superficie si realizza una barriera di potenziale di più di un eV. Gli elettroni non penetrano nell'elio per via della differenza di energia tra il livello di vuoto (l'energia di un elettrone che si trova abbastanza lontano dalla superficie, tipicamente più di 100 Å) e il potenziale elettrochimico dell'elettrone nella sostanza, ma ne sono attratti dalle loro stesse cariche immagine. Con l'aiuto di un campo esterno gli elettroni possono essere confinati nel ground-state di moto perpendicolare alla superficie. La densità areale di questo sistema elettronico può essere variata di alcuni ordini di grandezza, tipicamente da 10^5 cm^{-2} a 10^9 cm^{-2} . Lo stato termodinamico di un reticolo coulombiano classico può essere determinato dalla quantità Γ (detto *coupling parameter*) che è la misura del rapporto tra energia potenziale e cinetica

$$\Gamma := \frac{\langle V \rangle}{\langle K \rangle}.$$

Per valori di Γ piccoli il sistema è in fase gassosa e all'aumentare dell'importanza dell'energia potenziale può subentrare una fase cristallina. Per il reticolo classico a temperatura T questo rapporto assume la forma (si veda [28], [27]):

$$\Gamma = \frac{1}{k_B T} \frac{e^2}{a_o r_s} = \frac{e^2 \pi^{1/2} n^{1/2}}{k_B T}. \quad (3.5)$$

Il range di densità accessibili sperimentalmente 10^5 - 10^9 cm^{-2} corrispondono circa a una variazione di Γ tra 2 e 200 quando la temperatura è fissa a 0.5 K. Già per $n \approx 10^9 \text{ cm}^{-2}$, l'energia di Fermi del sistema (in unità k_B) risulta essere dell'ordine dei 10^{-2} K , sufficientemente piccola rispetto alle temperature sperimentali, così che per gli elettroni possiamo usare la statistica classica di Boltzmann: infatti la temperatura di Fermi, che per un sistema bidimensionale si può trovare semplicemente considerando le relazioni $\epsilon_f = \hbar^2 k_f^2 / 2m$ e $N = 2\pi k_f^2 / (2\pi/L)^2$, è

$$T_f = \pi n \hbar^2 / (k_B m), \quad n \text{ densità areale.}$$

Per contro, nel limite quantistico (ovvero $Tk_b \ll E_f$), il parametro Γ è definito come rapporto tra l'energia potenziale media e l'energia di Fermi (in due dimensioni), per cui

$$\Gamma := \frac{1}{E_f} \frac{e^2}{a_o r_s} = r_s.$$

In due dimensioni, nel limite quantistico, il parametro di Wigner-Seitz è anche una misura del rapporto tra energia potenziale e cinetica.

Tornando al caso classico, l'idea alla base dell'esperimento di Grimes e Adams è quella di determinare la presenza del cristallo elettronico tramite la rilevazione dell'accoppiamento *rippylon-plasmon*, ovvero l'interazione dei modi vibrazionali del gas di elettroni con le onde stazionarie superficiali dell'elio liquido.

Secondo un'idea di Shikin, gli elettroni vengono fatti vibrare normalmente alla superficie tramite l'applicazione di un campo elettrico perpendicolare e oscillante a frequenze radio (rf). Le eccitazioni superficiali dell'elio (i ripplon) saranno in condizione di risonanza stazionaria quando la frequenza forzante sarà tale che la spaziatura tra le linee del cristallo è riempita da un numero intero di lunghezze d'onda. Più precisamente, la relazione di dispersione per le onde superficiali è

$$\omega^2 = \frac{\alpha}{\rho} \mathbf{G}_n^2, \quad (3.6)$$

dove α e ρ sono il coefficiente di tensione superficiale e la densità dell'elio liquido, mentre \mathbf{G}_n un vettore del reticolo reciproco del cristallo elettronico. La risonanza avviene proprio per questi valori della frequenza forzante.

Invece l'accoppiamento ripplon-plasmon avviene tra le onde stazionarie superficiali e le oscillazioni longitudinali collettive degli elettroni. Per un reticolo triangolare la relazione (3.6) restituisce come frequenze di risonanza

$$\nu = 2^{5/4} 3^{3/8} \pi^{1/2} (\alpha/\rho)^{1/2} n^{3/4} (i^2 + j^2 + ij)^{3/4}, \quad i, j \in \mathbb{N}, \quad (3.7)$$

così che $n = 1, 3, 4, 7, \dots$ come trovato dallo stesso Shikin (1974).

3.2.1 L'esperimento di Grimes e Adams

Tralasciando i dettagli più tecnici, l'apparato di Grimes e Adams è costituito da due dischi metallici di 5 cm di diametro che costituiscono i piatti

di un condensatore piano. Il piatto superiore, a cui si applica un potenziale negativo V_u , si trova circa 2 mm sopra la superficie dell'elio e contiene al centro un sottile filamento che, se impulsivamente riscaldato, deposita elettroni sull'elio. Il piatto inferiore (che contiene anche il dispositivo che genera il potenziale rf di rms circa 1 mV) si trova invece poco sotto la superficie dell'elio, tipicamente a una distanza d di un millimetro; d può essere determinata tramite misure di capacità del condensatore. Il tutto è racchiuso in una cella mantenuta a temperature prossime allo zero e in cui si crea il vuoto. Il livello d dell'elio liquido è aggiustato condensando il gas direttamente nella cella. Il valore della densità areale elettronica n è controllato tramite V_u e d :

$$n = \frac{\epsilon V_u}{4\pi e d},$$

dove $\epsilon = 1.057$ è la costante dielettrica dell'He liquido.

Per un valore fissato di n e della temperatura T si misura R , la parte reale dell'impedenza del dispositivo che genera il campo forzante: alcune tracce sperimentali, relative a $n = 4.4 \cdot 10^8 \text{cm}^{-2}$ sono mostrate in figura. La traccia a temperatura più bassa mostra dei marcati picchi di risonanza relativi a particolari frequenze forzanti applicate, denominati arbitrariamente W, X, Y, Z e le cui rispettive frequenze misurate e teoriche, ricavate da (3.7) sono in buon accordo (entro il 2% circa) per X, Y e Z. La risonanza W risulta molto più complicata da giustificare.

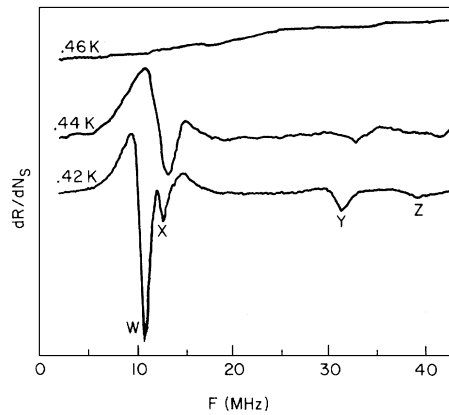


Figura 3.1: Curve di risonanza ripplon-plasmon per $n = 4,4 \cdot 10^8 \text{cm}^{-2}$. Figura tratta da [27].

La scomparsa delle risonanze, all'innanzarsi della temperatura, indicherebbe lo scioglimento del reticolo elettronico. Inoltre le frequenze delle riso-

nanze Y e Z sono essenzialmente indipendenti da T e variano come $n^{3/4}$, in accordo con (3.7).

Andando a vedere la temperatura di scomparsa delle risonanze per differenti valori fissati della densità areale, si può disegnare il *phase boundary* tra il liquido di elettroni e il cristallo di Wigner. La figura sotto presenta vari punti sperimentali nel piano $n^{1/2}$ vs T e il loro fit lineare secondo (3.5): si trova così che il valore del parametro adimensionale Γ , corrispondente alla transizione di fase liquido/cristallo, è $\Gamma = 137 \pm 15$. L'incertezza maggiore proviene dalla misura di d .

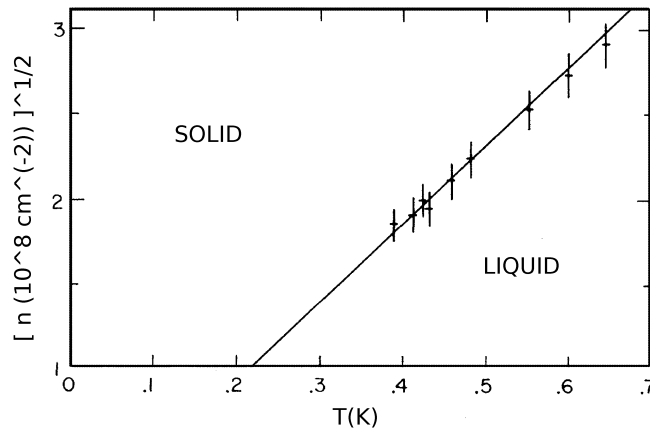


Figura 3.2: Porzione del phase-boundary tra la fase liquida e solida: i dati sono in buon accordo con (3.5), da cui si trova, fittando la relazione, che il rapporto tra energia potenziale e cinetica nei pressi della transizione di fase è $\Gamma \approx 137$. Figura tratta da [27].

3.2.2 Risultati numerici

Il primo calcolo della temperatura di fusione del reticolo bidimensionale di elettroni venne fatto da Platzmann e Fukuyama [28], che trovarono $\Gamma \approx 3$, usando metodi analitici e considerazioni termodinamiche. Invece il confronto di questi dati sperimentali con i risultati recenti che si basano tecniche MC (DMC, VMC, GFMC...) è privo di senso dato che queste, come spiegato in appendice, si utilizzano per trovare il ground-state del sistema, a temperatura nulla: il sistema ha quindi un più marcato carattere quantistico rispetto alla situazione qui descritta. Si noti infatti che la densità $n = 4.4 \cdot 10^8 \text{cm}^{-2}$ corrisponderebbero, secondo (3.1), ad un valore del parametro di Wigner-Seitz bidimensionale $r_s \approx 5000$. I calcoli Monte Carlo danno, come densità

critica del ground-state cristallino in due dimensioni, $r_s \approx 30 - 40$.

Questo non significa che non esistano predizioni numeriche per il cristallo di elettroni classico: si vedano ad esempio i lavori di Cunha [29] e [30] che utilizzano simulazioni *molecular dynamics* (MD) per risolvere le equazioni di Newton di N elettroni (tipicamente $N = 100$, con qualche run a $N = 484$ e $N = 784$ per cercare di estrapolare gli effetti dovuti alla finitezza del sistema) posti inizialmente nei siti di un reticolo triangolare. Lo scopo è trovare la temperatura di fusione T_m a diverse densità per un cristallo di Wigner 2-dim su un film di elio (di spessore d) steso su un substrato di costante dielettrica ϵ_s , come mostrato in figura.

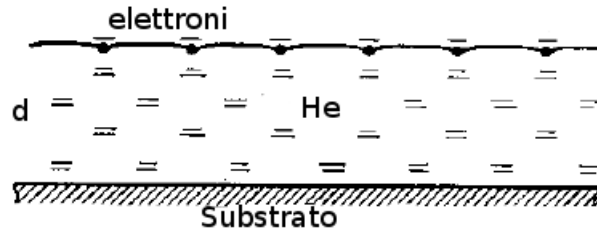


Figura 3.3: Il sistema considerato in [29] e [30]. La costante dielettrica del substrato è fatta variare tra $2.2 \leq \epsilon_s \leq 7.3$ mentre lo spessore del film di elio $240\text{\AA} \leq d \leq 500\text{\AA}$.

I risultati di Cunha sono esposti, comparati con altri risultati sperimentali successivi a quelli Grimes e Adams, in [29] e risultano essere in buon accordo nella maggior parte dei casi. La MD è quindi in grado di riprodurre i dati sperimentali relativi alla temperatura di fusione per densità inferiori a 10^{10} cm^{-2} (ovvero $r_s \gtrsim 1000$). Per densità più alte si presentano discrepanze anche marcate che suggeriscono il sopraggiungere di effetti quantistici: l'approccio classico MD, buono finché gli elettroni sono molto diluiti, perde di validità.

3.3 Lo sviluppo in r_s per il reticolo bidimensionale

Anche per il reticolo tridimensionale è possibile trovare un'espressione per l'energia di ground-state come sviluppo in serie nel parametro r_s costruito a partire dal cerchio che contiene mediamente un elettrone. Esponiamo di seguito, tralasciando i calcoli che risultano decisamente lunghi (si possono comunque trovare abbozzati nei lavori originali citati), i due contributi

più importanti: quello di ordine zero (energia di Madelung classica del reticolo statico) e la correzione al primo ordine (l'energia di punto zero in approssimazione armonica).

3.3.1 L'energia di Madelung per il reticolo bidimensionale

Potremmo, per curiosità, provare a ripercorrere il ragionamento di Wigner per trovare l'energia del reticolo bidimensionale in approssimazione a celle indipendenti. Purtroppo in due dimensioni tali calcoli non sono semplici: il teorema di Gauss (ovvero il noto corollario sulle distribuzioni di carica sferiche che sarebbero equivalenti ad una carica puntiforme situata nel centro...) non vale per dischi carichi, così che celle bidimensionali differenti interagiscono tra loro, al contrario di quanto avviene usando l'approssimazione sferica in 3-D: un disco di carica $+e$ con al centro un elettrone non produce campo nullo all'esterno di esso. Un'altra difficoltà è che nel calcolo del potenziale generato dal disco, ci si trova a dover valutare quello che viene comunemente chiamato integrale ellittico completo del secondo ordine. Tralasciamo l'esposizione di questo approccio e ne citiamo solamente il risultato: la costante di Madelung trovata è circa -2.3 Ry [19].

In quasi perfetto parallelismo con quanto esposto nel Capitolo 2, Bonsall e Maradudin proposero in [31] un risultato analogo a (2.17) per differenti reticoli di Bravais bidimensionali (obliquo, rettangolare, rettangolare centrato, esagonale). Per un certo valore della densità n fissato, il reticolo che possiede un'energia di Madelung minore risulta essere quello esagonale *hcp* (o triangolare dato che gli elettroni sono tutti uguali) che corrisponde a:

\mathbf{a}_1	\mathbf{a}_2	\mathbf{b}_1	\mathbf{b}_2	a_c
$a(1, 0)$	$a(\frac{1}{2}, \frac{\sqrt{3}}{2})$	$\frac{2\pi}{a}(1, -\frac{\sqrt{3}}{3})$	$\frac{2\pi}{a}(1, \frac{2\sqrt{3}}{3})$	$\frac{\sqrt{3}}{2}a^2$

dove a_c è il volume della cella primitiva nel reticolo diretto. Quindi i punti del reticolo bidimensionale sono dati dai vettori $\mathbf{R}(l) = l_1\mathbf{a}_1 + l_2\mathbf{a}_2$, dove l indica la coppia di interi (l_1, l_2) . Il reticolo reciproco è invece costituito dai vettori $\mathbf{G}(h) = h_1\mathbf{b}_1 + h_2\mathbf{b}_2$, con notazione identica a quella del reticolo diretto.

La breve esposizione che segue si rifà strettamente a quanto esposto nell'Appendice B, dove alcuni simboli che verranno usati sono definiti e i calcoli per il reticolo *sc* sono riportati nei dettagli a titolo di esempio.

L'energia di interazione di un elettrone (senza perdita di generalità preso nell'origine delle coordinate) con tutti gli altri, considerati fissi nelle posizioni del reticolo, può essere scritta come:

$$U_1 = e^2 \sum'_l \frac{1}{|\mathbf{R}(l)|} = e^2 \lim_{\mathbf{x} \rightarrow 0} \left(\sum_l \frac{1}{|\mathbf{R}(l) - \mathbf{x}|} - \frac{1}{|\mathbf{x}|} \right).$$

La sommatoria primata indica l'esclusione dell'origine. Nel caso il reticolo sia immerso in un mezzo dielettrico di costante dielettrica ϵ_b , la carica dell'elettrone deve essere rimpiazzata da $e/\sqrt{\epsilon_b}$. Seguendo il procedimento illustrato in appendice, con l'ausilio della rappresentazione integrale

$$\frac{1}{|\mathbf{R}(l) - \mathbf{x}|} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty dt t^{-1/2} e^{-t|\mathbf{R}(l) - \mathbf{x}|^2}$$

e della trasformazione della funzione di Ewald bidimensionale

$$\sum_l e^{-t|\mathbf{R}(l) - \mathbf{x}|^2 - i\mathbf{q}\mathbf{R}(l)} = \frac{\pi}{ta_c} \sum_{\mathbf{G}} e^{i\mathbf{G}\mathbf{x}} e^{-t\frac{|\mathbf{q} + \mathbf{G}|^2}{4t}}, \quad (3.8)$$

si riesprime U_1 nella forma, piú convenientemente per trattare i termini infiniti che rendono problematica una somma diretta sui punti del reticolo:

$$\begin{aligned} U_1 = & \frac{2\pi e^2}{a_c} \left(\frac{1}{G} \right)_{\mathbf{G}=0} - \frac{2e^2}{a_c} \left(\frac{\pi}{\epsilon} \right)^{1/2} \\ & + \frac{e^2}{a_c} \left(\frac{\pi}{\epsilon} \right)^{1/2} \sum'_G \phi_{-1/2} \left(\frac{G^2}{4\epsilon} \right) - 2e^2 \left(\frac{\pi}{\epsilon} \right)^{1/2} \\ & + e^2 \left(\frac{\pi}{\epsilon} \right)^{1/2} \sum'_l \phi_{-1/2} (\epsilon R^2(l)). \end{aligned}$$

Si è seguita la notazione dell'appendice: $\{\phi_n(z)\}$ sono le funzioni di Misra, mentre ϵ è il parametro di separazione per poter isolare le divergenze nelle integrazioni (U_1 è indipendente dalla scelta del valore di questo parametro). Il primo termine nel membro di destra ha significato formale, la speranza è che si annulli grazie ad un infinito opposto che scaturisce quando consideriamo anche il contributo di background. Infatti accade proprio così, esattamente come per il reticolo tridimensionale: si tratta infatti di una proprietà dei sistemi mediamente neutri, come discusso in [12]. Assumendo quindi la presenza di una carica di background uniforme di densità di carica $en = e/a_c$, l'interazione di questa con l'elettrone di riferimento (quello nell'origine) è

$$U_2 = -\frac{e^2}{a_c} \int \frac{d^2x}{|\mathbf{x}|}$$

Si tratta di una quantità non limitata se consideriamo l'area del cristallo infinita. A noi interessa però l'energia statica totale del reticolo $U = U_1 + U_2$: questa deve essere una quantità finita. Sia L^2 l'area del sistema, e $\mathbf{k} = (2\pi/L)(n_1, n_2)$, allora possiamo usare lo sviluppo di Fourier $1/|\mathbf{x}| = (2\pi/L^2) \sum_{\mathbf{k}} (1/k) \exp(i\mathbf{k}\mathbf{x})$ per ottenere:

$$U_2 = -\frac{2\pi e^2}{a_c} \frac{1}{L^2} \sum_{\mathbf{k}} \frac{1}{k} \int d^2x e^{i\mathbf{k}\mathbf{x}} = -\frac{2\pi e^2}{a_c} \left(\frac{1}{k} \right)_{\mathbf{k}=0},$$

che cancella proprio la divergenza di U_1 .

L'energia totale *statica* del cristallo di Wigner bidimensionale, in accordo con (2.3), è, detto $N = L^2/a_c$ il numero totale di elettroni:

$$N(\text{Madelung energy}) = \frac{1}{2} NU.$$

Facendo la scelta di comodo $\epsilon = \pi/a_c$, in definitiva U si scrive in una forma semplice che vale per ogni tipo di reticolo di Bravais bidimensionale i cui punti sono $\mathbf{R}(l)$:

$$U = \frac{2e^2}{\sqrt{a_c}} \left[2 - \sum'_l \phi_{-1/2} \left(\frac{\pi}{a_c} R^2(l) \right) \right]$$

La serie ottenuta è rapidamente convergente (abbiamo infatti eliminato i termini che apportano contributi infiniti opposti) e le funzioni di Misra sono note e tabulate. Utilizzando i valori caratteristici del reticolo triangolare 2-dim elencati nella tabella a inizio sezione, troviamo che

$$\begin{aligned} U &= -\frac{2\sqrt{2}}{3^{1/4}a} \left[2 - \sum'_{l_1 l_2} \phi_{-1/2} \left(\frac{2\sqrt{3}}{3} \pi (l_1^2 - l_1 l_2 + l_2^2) \right) \right] \\ &= -3.921... \frac{e^2}{\sqrt{a_c}} \approx -\frac{4.42}{r_s} \text{Ry} \end{aligned}$$

L'energia di Madelung per il reticolo bidimensionale di elettroni (Bonsall e Maradudin calcolano la somma di tutte le serie relative ai cinque reticoli di

Bravais e verificano che quello triangolare è il più conveniente dal punto di vista dell'energia elettrostatica) è quindi, come sempre espressa in Rydberg

$$E_{GS}(\text{statica})/N = -\frac{2.21}{r_s} \quad (3.9)$$

Drummond in un recente lavoro [25] conferma questo risultato (il valore numerico riportato da questo lavoro è la metà dato che le energie vengono espresse in Hartree).

3.3.2 L'energia di punto zero: il contributo armonico

Vediamo velocemente la tecnica impiegata in [31] per trovare il contributo armonico dovuto al moto di punto zero degli elettroni attorno ai siti del reticolo. Sostanzialmente si tratta di fare uno sviluppo in serie del potenziale per trovare la matrice dinamica del sistema (l'hessiana del potenziale) in analogia con quanto fatto in (2.16). Una differenza marcata rispetto al caso tridimensionale è però data dal fatto che adesso la carica di background positiva non contribuisce armonicamente come in (2.15): si provi infatti a considerare un elettrone vincolato nei pressi di un disco carico. Quindi per sistemi bidimensionali il background uniforme non apporta contributo alla matrice dinamica, piuttosto andrà ad influire più marcatamente sulla correzione anarmonica. Facciamo quindi finta, avendo in mente il nostro scopo, che l'energia potenziale elettrostatica del cristallo sia data solo dalla autoenergia del reticolo elettronico:

$$V = \frac{U_1}{2} = \frac{e^2}{2} \sum'_{lm} \frac{1}{|\mathbf{R}_l - \mathbf{R}_m + \mathbf{u}_l - \mathbf{u}_m|}$$

Come nel secondo capitolo, \mathbf{u} è lo spostamento dell'elettrone dal sito del reticolo. Espandiamo il potenziale V : il termine lineare negli spostamenti elettronici svanisce perchè si espande attorno ai punti del reticolo che, classicamente, sono punti di equilibrio; dato che questo conto è già stato esposto in precedenza si utilizza ora una notazione più sbrigativa, si ottiene

$$V = V_0 + \frac{1}{2} \sum_{\alpha l} \sum_{\beta m} V_{\alpha,\beta}(l, m) u_{\alpha}(l) u_{\beta}(m) + \dots$$

con gli indici grechi che assumono i valori 1,2 per i due assi cartesiani ed l, m doppi indici di reticolo. Più esplicitamente:

$$V_{\alpha,\beta}(l \neq m) = -e^2 \left(\frac{3(R_\alpha(l) - R_\alpha(m))(R_\beta(l) - R_\beta(m))}{|\mathbf{R}(l) - \mathbf{R}(m)|^5} - \frac{\delta_{\alpha\beta}}{|\mathbf{R}(l) - \mathbf{R}(m)|^3} \right)$$

$$V_{\alpha,\beta}(l, l) = e^2 \sum_{l \neq j} \left(\frac{3(R_\alpha(l) - R_\alpha(j))(R_\beta(l) - R_\beta(j))}{|\mathbf{R}(l) - \mathbf{R}(j)|^5} - \frac{\delta_{\alpha\beta}}{|\mathbf{R}(l) - \mathbf{R}(j)|^3} \right)$$

Secondo la teoria usuale possiamo trovare i quadrati delle frequenze dei normal modi risolvendo il problema agli autovalori per la trasformata di Fourier della matrice dinamica $C_{\alpha\beta}(\mathbf{q})$:

$$\sum_{\beta} C_{\alpha\beta}(\mathbf{q}) e_{\beta}(\mathbf{q}, s) = \omega_s^2(\mathbf{q}) e_{\alpha}(\mathbf{q}, s) \quad (3.10)$$

dove $s = 1, 2$ numerano le due soluzioni dell'equazione secolare e si è posto

$$C_{\alpha\beta}(\mathbf{q}) = \frac{1}{m} \sum_j V_{\alpha,\beta}(l, j) e^{-i\mathbf{q}(\mathbf{R}(l) - \mathbf{R}(j))}.$$

Sino a qui la teoria è generale. Il lavoro di Bonsall è originale nel senso che mostra come riscrivere $C_{\alpha\beta}(\mathbf{q})$ in termini delle funzioni di Misra $\phi_{-1/2}$ e reintrodurre il parametro di separazione ϵ : ancora una volta si riesce a migliorare la convergenza della serie che definisce $C_{\alpha\beta}(\mathbf{q})$.

I valori di \mathbf{q} si possono restringere all'interno dell'elemento irriducibile della prima zona di Brillouin BZ, ovvero la minima regione che sotto applicazione delle operazioni date dal gruppo di simmetria del reticolo copre tutto il cristallo, come mostrato in figura per il reticolo triangolare.

L'energia di punto zero si trova integrando ω su BZ, dove N è il numero di celle primitive del cristallo e $a_{BZ} = (2\pi)^2/a_c$ l'area della zona di Brillouin:

$$E_o = \frac{N\hbar}{2} \sum_s \frac{1}{a_{BZ}} \int_{BZ} \omega_s^2(\mathbf{q}) d^2q.$$

Valutate le frequenze ω per alcuni punti in BZ, il risultato riportato per l'energia di punto zero del cristallo triangolare è

$$E_o = \frac{N\hbar}{2} (4.28\dots) \left(\frac{e^2}{ma_c^3} \right)^{1/2} \simeq 1.62 \frac{1}{r_s^{3/2}} \text{ Ry}. \quad (3.11)$$

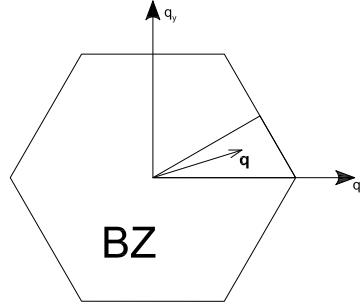


Figura 3.4: La prima zona di Brillouin con l'elemento irriducibile. La relazione di dispersione è calcolata lungo il bordo marcato.

3.3.3 Termini successivi dello sviluppo e diagramma di fase del reticolo bidimensionale

Abbiamo visto quali sono i primi due termini dello sviluppo in r_s per l'energia di ground-state del cristallo di Wigner bidimensionale. Per alcuni aspetti tale sviluppo risulta essere più impegnativo del corrispettivo per il reticolo tridimensionale. Infatti in due dimensioni un'approccio semplice come quello di Wigner non è possibile: la trattazione a celle indipendenti non porta a calcoli immediati. Inoltre in tre dimensioni il calcolo dell'energia di Madelung non necessita della trasformazione di Ewald (3.8).

E' però interessante notare che anche in due dimensioni l'approssimazione a celle indipendenti è piuttosto accurata nella stima della costante di Madelung, il già citato valore -2.3 Ry , da comparare con (3.9).

In un recente lavoro [25], Drummond usa tecniche MC (VMC e il più accurato DMC) per studiare il diagramma di fase a temperatura nulla del jellium bidimensionale. Il risultato principale è l'aver trovato una transizione di fase tra lo stato fluido paramagnetico e il cristallo tridimensionale antiferromagnetico corrispondente alla densità $r_s = 31(1)$. Dato che il reticolo è assunto triangolare, l'antiferromagnetismo è imposto considerando linee di punti del reticolo adiacenti aventi spin opposti.

Le simulazioni sono state fatte con un numero di elettroni $N = 162, 109, 100, 121$ rispettivamente per le fasi di fluido paramagnetico, fluido ferromagnetico (i.e. totalmente polarizzato), cristallo antiferromagnetico e cristallo ferromagnetico.

La funzione di prova, come spesso accade nei calcoli MC assunta della forma di Slater-Jastrow, è costruita tramite onde piane per le fasi fluide e con gaus-

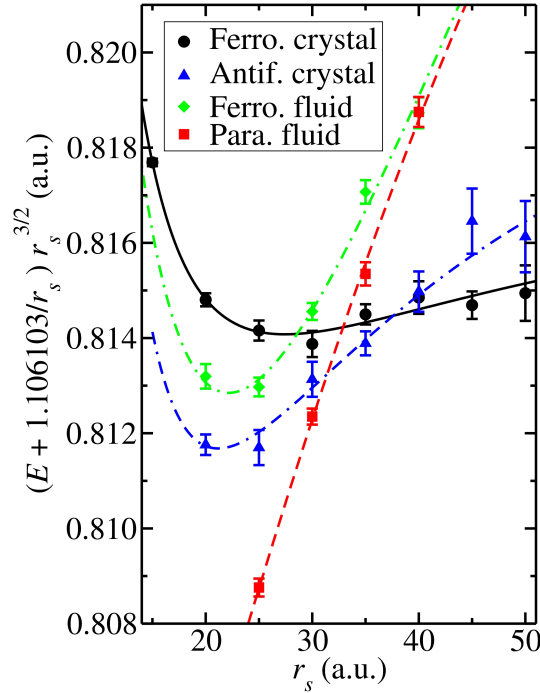


Figura 3.5: Diagramma di fase del jellium bidimensionale. L'energia di Madelung del reticolo triangolare è stata sottratta e si è riscaldato moltiplicando per $r_s^{3/2}$. Questa è una scelta diffusa nei lavori che presentano questo tipo di diagrammi così da marcare le differenze tra le varie fasi. Energie in Hartree. Immagine tratta da [25].

siane centrate nei siti di un reticolo (hcp) per la fase cristallina. I risultati per il sistema infinito devono essere estrapolati: su questo punto Drummond corregge una scelta sbagliata per la dipendenza delle energie da N fatta da Tanatar e Ceperley in [23]. Le energie trovate per le varie fasi vengono fittate secondo i primi cinque termini dello sviluppo in r_s per l'energia a bassa densità

$$E/N = c_1/r_s + c_{3/2}/r_s^{3/2} + c_2/r_s^2 + c_{5/2}/r_s^{5/2} + c_3/r_s^3$$

I primi due coefficienti, come abbiamo visto, corrispondono a (3.9) e (3.11): sono oggi accettati come valori noti (qualche decimale può ballare) nei fit dell'energia per particella: $c_1 = -1.106$ Ha e $c_{3/2} = 0.814$ Ha. Gli altri termini valgono (sempre in Hartree=2Rydberg) $c_2 = 0.113$, $c_{5/2} = -1.184$, e $c_3 = 3.097$ per il cristallo ferromagnetico; $c_2 = 0.266$, $c_{5/2} = -2.632$, $c_3 = 6.246$ per quello antiferromagnetico. Drummond riesce ad ottenere

barre di errore statistico abbastanza piccolo da poter risolvere la differenza energetica tra il liquido polarizzato e quello non polarizzato. La transizione liquido/solido avviene tra la fase liquida non polarizzata e il cristallo antiferromagnetico, come si capisce dal diagramma di fase in figura: la fase di fluido polarizzato sarebbe invece metastabile dato che la transizione ferro/antiferro avverrebbe a circa $r_s \approx 40$ (ma in questo range la fase cristallina è già più stabile). Sarebbe invece possibile una transizione tra il cristallo antiferromagnetico e quello ferromagnetico a $r_s \approx 35$.

Altre fasi esotiche sono state proposte in diversi lavori, ad esempio una fase ibrida data dalla combinazione di stati gaussiani e onde piane nei pressi della transizione, oppure stati relativi ad oscillazioni di carica o spin. Una rassegna di tutte queste fasi andrebbe oltre gli scopi del presente lavoro, si veda però il lavoro originale di Drummond per delle referenze oppure [19].

Capitolo 4

Considerazioni finali

Nei capitoli precedenti sono stati riportati alcuni risultati sulla cristallizzazione di Wigner: vediamo di riassumere gli aspetti fondamentali che sono stati presentati per cercare di avere un quadro più chiaro dell'argomento.

- Nel caso di jellium nel ground state, l'unico parametro da cui dipende l'energia per particella è r_s : questo vale a tutte le densità, pure nel caso si sia raggiunta la fase cristallina (a patto che la geometria reticolare sia semplice, così che ci sia un solo elettrone per cella primitiva). Questo è vero se $k_B T \ll E_f$ (la temperatura può essere considerata nulla).

- Se il sistema è a temperatura finita, r_s deve essere rimpiazzato da Γ , rapporto tra energia potenziale media e cinetica.

- Ad alta densità il termine di scambio è la prima correzione importante all'energia cinetica: questo deriva dal fatto che la descrizione tramite onde piane produce un fortissimo overlapping delle funzioni d'onda degli elettroni. La statistica fermionica gioca un ruolo essenziale.

- Al decrescere della densità l'energia potenziale assume importanza: seguendo l'idea di Wigner si è studiato il modello di cristallo elettronico. Nonostante l'idea sia fisicamente accettabile, ad oggi non esiste una prova matematica del fatto che il ground state dell'hamiltoniana (1.1), fissato il parametro n sufficientemente piccolo, sia costituito da una sovrapposizione di stati localizzati secondo una certa geometria. Si ritiene però questa un'ipotesi di lavoro piuttosto sicura.

- Vari argomenti di carattere fisico e a favore di un tale ground state sono stati presentati nel secondo e terzo capitolo; nonostante il quadro sia anco-

ra in piena evoluzione, alcune evidenze sperimentali sembrano confermare il quadro generale. La localizzazione, nonostante innalzi l'energia cinetica (teorema del viriale), ci permette di considerare le particelle come distinguibili ed effettuare il calcolo elettrostatico dell'energia di reticolo classica: il sistema ha comunque un guadagno energetico.

- Nel cristallo di Wigner il primo effetto quantistico importante sarebbe l'energia di punto zero in approssimazione armonica. Il termine di scambio è a tutti gli effetti trascurabile, come mostrato da Carr. La correzione anarmonica, già per $r_s \approx 50$ in tre dimensioni è molto piccola rispetto ai termini dominanti.

- Sempre in tre dimensioni, l'approccio di Wigner, nonostante la sua estrema semplicità, porta a risultati qualitativamente buoni, sia per l'energia classica del reticolo che per la correzione armonica di punto zero. Questo, solamente per l'energia elettrostatica, è vero pure in due dimensioni ma i calcoli sono molto più complessi (il teorema di Gauss non vale per dischi carichi, [19]).

- Non si conosce a priori la geometria del reticolo elettronico: si possono solamente addurre motivazioni fisiche in favore di alcune geometrie. In tre dimensioni il reticolo che presenta l'energia di Madelung più bassa è il bcc. In due l'hcp (Bonsall, Maradudin).

- Un problema simile si presenta, ad esempio, pure per lo stato di spin: oggi non è possibile sapere a priori la polarizzazione e la fase magnetica del jellium.

- L'hamiltoniana (1.1) è invariante sotto traslazione: ad alta densità si sono usati come orbitali di singola particella le onde piane; il ground state ipotizzato relativo alla fase cristallina corrisponde invece ad uno stato in cui tale simmetria rispetto all'operatore di traslazione sarebbe rotta. Ciò non è troppo grave dato che si potrebbero considerare sovrapposizioni di vari stati di cristallo traslati e ottenere ancora un autostato dell'hamiltoniana. Sperimentalmente invece si osserverebbe un particolare stato in cui tale sovrapposizione sarebbe collassata: questo a causa delle sempre presenti impurità del background o della creazione di difetti [24].

- Le fasi intermedie tra il gas libero e il cristallo di Wigner sono ancora oggi piuttosto oscure: non esiste neppure una chiara distinzione tra gas e liquido di elettroni se non un'arbitraria valutazione di quanto sia importan-

te la correlazione tra elettroni. La presenza di differenti fasi corrispondenti a simmetrie diverse (ad esempio il fluido paramagnetico e ferromagnetico) è il motivo per cui un'approccio perturbativo (come quello dei primi lavori sull'energia di correlazione) non è giustificato: non si riesce ad esprimere gli stati dopo la transizione di fase come combinazione di quelli vecchi. Anche la ricerca di interpolazioni analitiche tra i limiti di alta e bassa densità soffre dello stesso problema.

- In particolare gli ultimi quattro punti e la necessità di stimare i valori critici della densità di transizione di fase, hanno promosso l'utilizzo, a partire dagli anni '80, di tecniche numeriche MC: si ricordi che questi metodi, in particolar modo il VMC, devono la loro efficacia sostanzialmente alla bontà della funzione di prova scelta (nel senso che deve possedere le giuste simmetrie, come detto non note a priori) e non permettono di trovare la funzione d'onda vera del ground state (solo, in linea teorica, le energie). Il diagramma di fase viene quindi disegnato proponendo quante più fasi differenti e verificando quale di queste possiede la minor energia in un dato range di densità.

Riportiamo alcuni valori delle densità critiche a temperatura nulla che sono state trovate grazie alle tecniche Monte Carlo: ad oggi il metodo DMC sembra essere il più preciso per calcoli fermionici. I lavori pionieristici che hanno aperto questa strada sono quelli di Ceperley [22], [18], in cui per la prima volta vengono date delle stime affidabili della densità critica di transizione. Nel secondo di questi articoli si considera pure un fluido di elettroni bosonizzato con cui comparare le energie del fluido fermionico. Il diagramma di fase, riportato anche da alcuni libri, è mostrato in figura. La funzione di prova per la fase cristallina, come consuetudine, è presa della forma Slater-Jastrow:

$$\psi_T(\mathbf{r}_1 \dots \mathbf{r}_N) = \text{Slater}(\phi_1 \dots \phi_N) \exp\left(-\sum_{i < j} u(i, j)\right),$$

dove ϕ indicano stati di singola particella gaussiani centrati nei punti di un reticolo bcc. Lo pseudopotenziale u è invece simmetrico nei due indici e repulsivo (ovvero cresce positivamente per $\mathbf{r}_i \rightarrow \mathbf{r}_j$): aumenta quindi la correlazione tra elettroni, in parte già tenuta in conto facendo uso del determinante di Slater; una scelta ottimale per u è uno dei punti salienti del metodo, così come una scelta buona per la varianza delle gaussiane impiegate. Si veda [22] per avere un'idea della flessibilità della funzione di prova di Jastrow: possiamo considerare il cristallo ferromagnetico o antiferromagnetico spezzando il determinante di Slater nel prodotto di due determinanti conte-

nenti solo orbitali con spin parallelo e restringendo le permutazioni solo tra i siti con stesso spin. E' possibile costruire anche un cristallo di Boltzmann in cui tutte le permutazioni sono soppresse (si usa quindi un semplice prodotto di stati anzichè il determinante di Slater): utile per studiare l'importanza della statistica nella fase cristallina.

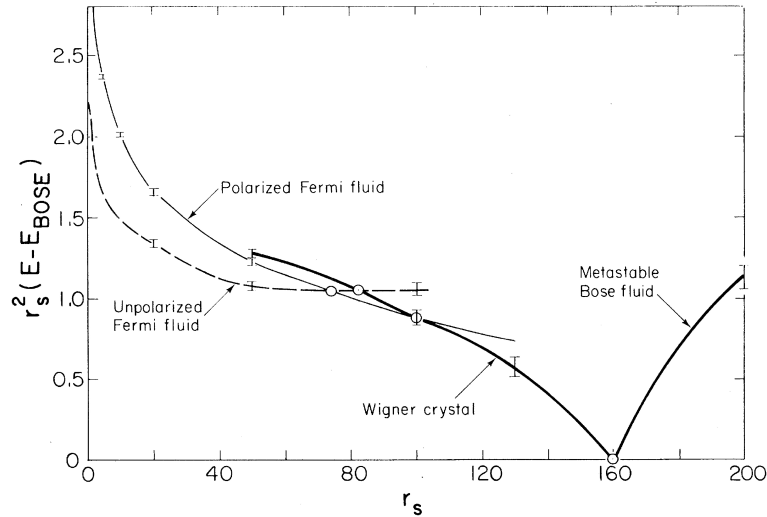


Figura 4.1: Diagramma di fase del jellium tridimensionale. Sono state considerate quattro fasi studiate in relazione a quella del livello più basso del fluido bosonico, $(E - E_{Bose})r_s^2$ vs r_s . Si nota una transizione a fluido polarizzato prima della comparsa del cristallo di Wigner. Immagine tratta da [18].

La funzione di prova di Jastrow è pure discussa in [17]: varie forme per lo pseudopotenziale e per gli stati di singola particella ϕ sono proposti: in particolare stati costruiti tramite sovrapposizione di gaussiane e stati di Padé $\phi(r) = \exp[-Cr^2/(1+kr)]$, che risultano essere quelli più convenienti nel range di densità $100 < r_s < 150$. In questo lavoro Drummond trova come densità critica $r_s = 106 \pm 1$. Il diagramma di fase è presentato sotto.

Tra le motivazioni più forti per studiare il diagramma di fase del jellium, oltre il fatto che si tratta di un modello teorico fondamentale in teoria dei molti corpi, c'è anche il fatto di poter applicare alcuni risultati sulla cristallizzazione di Wigner al problema dell'idrogeno metallico: nel caso l'idrogeno sia compresso fino a raggiungere densità estremamente elevate (ad esempio nelle nane bianche, o nel nucleo di Giove), gli elettroni formano un background relativistico uniforme mentre i protoni costituirebbero un one-component plasma freddo. Non ci si può addentrare nella questione, basti sapere che per la prima volta nel 1966 al L. Livermore National Laboratory sono osservate

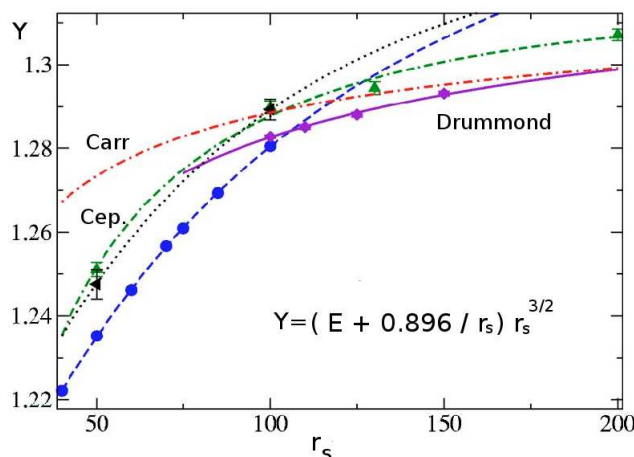


Figura 4.2: Energie (in $\text{Ha} = 2 \text{ Ry}$) del fluido ferromagnetico e del cristallo bcc a bassa densità. L'energia di Madelung del reticolo bcc è stata sottratta e il risultato moltiplicato per $r_s^{3/2}$, in modo da mettere meglio in evidenza le differenze. I cerchi indicano i dati scaturiti dalla simulazione di Zong per la fase di fluido ferromagnetico, la linea blu ne è un'interpolazione. La linea viola e i quadri si riferiscono al lavoro di Drummond per il reticolo bcc. Le linee nera e verde si riferiscono rispettivamente alla fase di fluido polarizzato e di cristallo (secondo Ceperley). La linea rossa è il risultato di Carr, Horsfall e Maradudin a bassa densità. Immagine tratta da [17].

fasi metalliche (monoatomiche) metastabili per gocce di idrogeno sottoposte a fortissima pressione d'urto. Wigner in [2] aveva proposto che a 0 Kelvin si sarebbe verificata una transizione di fase al primo ordine tra l'idrogeno solido diatomico e quello monoatomico per pressioni superiori ai 25 GPa. Le pressioni raggiunte nelle onde d'urto nel 1996 erano superiori ai 100 GPa. Quindi anche il cristallo di Wigner tridimensionale, non fortunato come l'analogo bidimensionale in ambito sperimentale, risulta in questo frangente un utilissimo modello di partenza, operata la dovuta coniugazione di carica, per descrivere questa nuova fase dell'idrogeno. Per una veloce trattazione del cristallo di Wigner e del problema dell'idrogeno metallico si veda [8]: alcuni risultati del secondo capitolo, in particolare il calcolo di Wigner in approssimazione a celle sferiche, si possono rifare tali e quali per avere un modello ingenuo di idrogeno metallico semplicemente sostituendo alla massa dell'elettrone quella del protone.

Appendice A

L'approssimazione di Hartree-Fock

Il metodo di Hartree-Fock, inizialmente sviluppato in versione ingenua da Hartree nel 1928, è ancora oggi attuale essendo uno strumento concettuale importante per capire, almeno in prima approssimazione, gli effetti del principio di esclusione di Pauli in un sistema di molti fermioni. Uno stato rappresentante tale sistema dovrebbe scriversi come sovrapposizione di stati antisimmetrici costituenti un sistema completo per il relativo spazio di Hilbert. Questa è un'operazione mastodontica, ci si propone allora di scrivere la funzione d'onda del ground-state di molti fermioni con un singolo determinante di Slater costruito a partire da stati di singola particella, stati che vanno quindi scelti con cura.

Consideriamo un sistema di N particelle interagenti tramite l'hamiltoniana in prima quantizzazione della forma (nel caso di elettroni in un materiale questa forma equivale ad aver effettuato l'approssimazione di Born-Oppenheimer)

$$H = \sum_i h(i) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} v(i, j) , \quad (\text{A.1})$$

dove $h(i) = t(i) + u(i)$.

L'hamiltoniana del sistema è quindi costituita da una somma di hamiltoniane di singola particella $h(i)$ (contenenti l'energia cinetica $t(i)$ e l'interazione con un campo esterno $u(i)$ relative alla particella i -esima) e da un potenziale di mutua interazione $v(i, j)$, generalmente coulombiano, simmetrico nello scambio degli indici.

Anzichè usare la (A.1), si approssima l'operatore hamiltoniano esatto del sistema con uno del tipo

$$H_{HF} = \sum_i^N h_{HF}(i) = \sum_i^N [t(i) + v_{HF}(i)] . \quad (\text{A.2})$$

Si è così spostato il problema sul trovare la forma migliore per v_{HF} che rappresenta il campo medio in cui si trova ciascuna particella a causa dell'interazione con tutte le altre. Non conoscendo a priori il potenziale v_{HF} , si inizia col proporre un ansatz per le autofunzioni ϕ_j di h_{HF} che servono a costruire lo stato antisimmetrico totale ψ_{HF} per le N particelle:

$$\begin{aligned} H_{HF} \psi_{HF} &= E_{HF} \psi_{HF} \\ \psi_{HF} &= \frac{1}{\sqrt{N!}} \det [\phi_j(\mathbf{x}_i)] \\ h_{HF}(i) \phi_j(\mathbf{x}_i) &= \epsilon_j \phi_j(\mathbf{x}_i) . \end{aligned} \quad (\text{A.3})$$

Se consideriamo il valore di aspettazione di (A.1) sul determinante di Slater (per ora solo formale)

$$\langle \psi_{HF} | H | \psi_{HF} \rangle = \sum_i \langle \phi_i | h | \phi_i \rangle + \frac{1}{2} \sum_{ij} (\langle \phi_i \phi_j | v | \phi_i \phi_j \rangle - \langle \phi_i \phi_j | v | \phi_j \phi_i \rangle) ,$$

si ha che l'energia risulta essere un funzionale delle N funzioni di prova ϕ_i . La minimizzazione di tale funzionale va effettuata imponendo il vincolo che le funzioni di prova rimangano ortonormali: introducendo i moltiplicatori di Lagrange ϵ_{ij} , che risulteranno poi essere proprio le energie di singola particella, il funzionale da minimizzare è

$$E_{HF} = \langle \psi_{HF} | H | \psi_{HF} \rangle - \sum_{ij} \epsilon_{ij} (\langle \phi_i | \phi_j \rangle - \delta_{ij}) . \quad (\text{A.4})$$

Operando la variazione sullo stato $\phi_i \mapsto \phi_i + \delta\phi_i$, in condizioni stazionarie si deve avere $\delta E_{HF} = 0$, quindi tutti i termini lineari nella variazione $\delta\phi_i$ si devono annullare. Inoltre il determinante di Slater è lasciato invariato da una trasformazione di $SU(N)$ che possiamo usare per diagonalizzare ϵ_{ij} . In definitiva, tralasciando il calcolo variazionale esplicito che si trova in parecchi libri, si ottengono in tale modo (ovvero ponendo le variazioni prime di (A.4) uguali a zero) le N equazioni di Hartree-Fock:

$$h |\phi_i\rangle + \sum_{j=1}^N \langle \cdot \phi_i | v | \phi_i \phi_j - \phi_j \phi_i \rangle = \epsilon_i |\phi_i\rangle , \quad (\text{A.5})$$

dove il puntino sta semplicemente ad indicare che su quel posto non si esegue l'operazione del prodotto scalare (ovvero la relativa variabile non è muta). Più esplicitamente, detto $\rho(\mathbf{x}, \mathbf{y}) = \sum_{i=1}^N \phi_i(\mathbf{x})^* \phi_i(\mathbf{y})$, possiamo riscrivere le (A.5) come:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + u(\mathbf{x}) + \int \rho(\mathbf{y}) v(\mathbf{x}, \mathbf{y}) d^3y \right] \phi_i(\mathbf{x}) - \int \rho(\mathbf{x}, \mathbf{y}) v(\mathbf{x}, \mathbf{y}) \phi_i(\mathbf{y}) d^3y = \epsilon_i \phi_i(\mathbf{x}) \quad (\text{A.6})$$

Avendo in mente (A.2), possiamo definire il potenziale di H-F tramite la sua azione su ϕ_i :

$$\begin{aligned} v_{HF}(\mathbf{x}) \phi_i(\mathbf{x}) &= u(\mathbf{x}) \phi_i(\mathbf{x}) && (\text{pot. esterno}) \\ &+ \int \rho(\mathbf{y}) v(\mathbf{x}, \mathbf{y}) \phi_i(\mathbf{x}) d^3y && (\text{int. diretto}) \\ &+ \int \rho(\mathbf{x}, \mathbf{y}) v(\mathbf{x}, \mathbf{y}) \phi_i(\mathbf{y}) d^3y && (\text{int. di scambio}) \end{aligned}$$

Amnesso di aver risolto ricorsivamente le equazioni (A.6), costruiamo lo stato antisimmetrico per le N particelle come in (A.3) sul quale calcoliamo il valore di aspettazione dell'hamiltoniana (A.1):

$$E_{HF} = \sum_i \epsilon_i - \frac{1}{2} \sum_{ij} \langle ij | v | ij - ji \rangle = \frac{1}{2} \sum_i (\langle i | h | i \rangle + \epsilon_i), \quad (\text{A.7})$$

dove si è fatto uso della relazione per le energie di singola particella ϵ_i ottenuta proiettando (A.5) su $|\phi_i\rangle$

$$\epsilon_i = \sum_i \langle i | h | i \rangle + \sum_j \langle ij | v | ij - ji \rangle. \quad (\text{A.8})$$

Nel caso in cui il sistema sotto esame abbia estensione infinita, il potenziale eseterno sia costante e l'interazione tra due particelle $v(i, j)$ dipenda solo dalla distanza tra i e j , siamo in presenza di invarianza sotto traslazioni; considerato il sistema come contenuto in un cubo di volume V con condizioni periodiche sul bordo, le (A.5) sono risolte da un insieme arbitrario di

autostati dell'energia cinetica e di S_z . Detti tali stati $|\mathbf{k}, m\rangle$ opportunamente normalizzati su V , possiamo trovare un'utile espressione per (A.8):

$$\begin{aligned}\epsilon_i &= \frac{\hbar^2 k_i^2}{2m} + u + n v_{\mathbf{q}=0} - \frac{1}{V} \sum_j \delta_{m_i m_j} v_{(\mathbf{k}_i - \mathbf{k}_j)} \\ &= \frac{\hbar^2 k_i^2}{2m} + u + n v_{\mathbf{q}=0} - \frac{1}{V} \sum_j^{(m_i = \pm)} v_{(\mathbf{k}_i - \mathbf{k}_j)},\end{aligned}\tag{A.9}$$

dove $v_{\mathbf{k}} = \int_V v(\mathbf{x}) \exp(-i\mathbf{k}\mathbf{x}) d^3x$, $n = N/V$ è la densità di particelle e la seconda riga è stata scritta sostanzialmente per conformità con la notazione usata in (1.6). Il termine $v_{\mathbf{q}=0}$ corrisponde all'integrale direttamente il termine di scambio è può essere non nullo solo tra particelle con stesso spin m , così che due particelle con spin antiparalleli rimangono scorrelate nell'approssimazione di H-F.

L'energia totale (A.7) a questo punto risulta essere

$$E_{HF} = \sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2 k_i^2}{2m} + Nu + N \frac{n}{2} v_{\mathbf{q}=0} - \frac{1}{2V} \sum_{ij} \delta_{m_i m_j} v_{(\mathbf{k}_i - \mathbf{k}_j)}.\tag{A.10}$$

La sommatoria del termine di scambio può essere riscritta, come è stato fatto in (1.7), nel seguente modo:

$$\sum_{ij} \delta_{m_i m_j} = \sum_{\mathbf{k}_i}^{(+)} \sum_{\mathbf{k}_j}^{(+)} + \sum_{\mathbf{k}_i}^{(-)} \sum_{\mathbf{k}_j}^{(-)},$$

per cui dovrebbe adesso essere chiara la notazione usata nelle espressioni del primo capitolo per la relazione di dispersione (1.6) e l'energia di Hartree-Fock.

Appendice B

L'energia elettrostatica di un reticolo

B.1 Principali lavori riguardanti il calcolo dell'energia elettrostatica di un reticolo

Come detto più volte, il risultato per l'energia elettrostatica ottenuto da Wigner (2.8) può essere migliorato, anzi è fondamentale poter disporre di un risultato numerico che sia indipendente dall'approssimazione sferica, in modo da poter avere una conferma o meno su fronti differenti.

Alcuni autori si sono concentrati nello sviluppare metodi generali utili a calcolare l'energia elettrostatica di un reticolo che fosse costituito da ioni positivamente carichi immersi in un mare di carica negativa neutralizzante. Questi metodi, via la loro generalità, sono stati applicati anche allo studio dell'energia del cristallo di Wigner. In particolare Fuchs, in un articolo dove tra l'altro si interroga sul perchè gli alcalini prediligano una struttura bcc mentre i metalli nobili una del tipo fcc [13], propose come andare oltre l'approssimazione in cui la cella poliedrica è sostituita da una sfera. Il metodo usato da Fuchs si deve a Ewald, che ottenne una formula (la (1) in [20]) per il potenziale coulombiano all'interno di un reticolo perfetto, ovvero in cui tutti gli ioni sono nella loro posizione di equilibrio.

Il lavoro di Fuchs fu successivamente esteso da Clark [20] per trattare le deformazioni del reticolo, così da poter studiare i vari rami della relazione di dispersione relativa ad alcuni versori di propagazione di onde nel cristallo.

Non ci addentreremo in questa sede in un approfondimento di tali questioni, ci basti citare alcuni fatti importanti. Innanzitutto l'assunzione che il cristallo di elettroni assuma una configurazione bcc è supportata da Sholl [32], che ha calcolato l'*energia di Madelung* del cristallo di Wigner per differenti tipi

di reticolo nei quali potrebbero cristallizzare gli elettroni: il risultato conferma il valore -1.7186 per la costante di Madelung del reticolo bcc che risulta, seppur di poco, essere quello più energeticamente conveniente. Già Fuchs aveva trovato tale discrepanza minima (dell'ordine di 10^{-3} eV) nello studio citato poco sopra. Una trattazione leggibile della derivazione della formula di Ewald e dell'energia di Madelung per i cristalli ionici si può trovare in [33]. Per completezza è giusto riportare un piccolo fraintendimento che si è creato attorno al metodo di Ewald nella sua applicazione al cristallo di Wigner. Nonostante i successi di tale metodo, 43 anni dopo il lavoro originale di Fuchs, Hall [34] credette di aver trovato un errore tale da invalidare il risultato della costante di Madelung per oltre il 20% del suo valore. Fortunatamente De Wette [12] capì subito che il ragionamento di Hall era viziato da un'assunzione che era entrata in letteratura ma che non si applicava felicemente in quel caso: Hall assunse come punto iniziale dei suoi complessi calcoli la relazione (2.2) che, come abbiamo visto anche noi in approssimazione sferica, non è una buona scelta. Interessante è anche la repentina risposta di Hall [35], in cui ammette l'errore. Questi brevi lavori sono stati citati per chi fosse interessato a comprendere meglio come mai l'assunzione di (2.4) porti ad un risultato in difetto rispetto a quello trovato partendo da (2.7).

Anzichè entrare nei dettagli delle referenze date sopra, si preferisce riproporre il calcolo presentato in [15] per l'energia potenziale del cristallo di Wigner.

B.2 Calcolo dell'energia elettrostatica per elettrone

Si è visto in precedenza come Wigner ottenne il valore (2.8). Con l'intento di comparare questo risultato con uno trovato tramite un differente approccio, cerchiamo un'espressione per l'energia elettrostatica del cristallo di elettroni della forma M/r_s .

In generale, la valutazione del potenziale v in un reticolo di ioni positivi e negativi di carica q_i , per somma diretta di

$$v(\mathbf{r}) = \sum_i \frac{q_i}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_i|},$$

presenta difficoltà relative al carattere oscillante della serie: a seconda del modo di arrangiare i termini si possono ottenere risultati parecchio discordanti. Si necessita quindi di alcuni criteri per portare avanti in modo non ambiguo tale sommazione. Una possibile risposta è la formula di Ewald che, fatta una buona scelta per i parametri da cui dipende, garantisce una con-

vergenza migliore.

Si presenta ora un calcolo elementare (nel senso che non si basa sulla formula di Ewald) della costante M per un reticolo di elettroni immersi nel background neutralizzante, esposto nell'Appendice A dell'articolo di Coldwell e Maradudin [15].

Per ciascuna delle possibili strutture cubiche del reticolo (sc, fcc, bcc) l'energia potenziale derivante dall'interazione di un elettrone, che senza perdita di generalità possiamo prendere nell'origine del sistema di riferimento, con tutti gli altri U_1 e con il background positivo U_2 è data da

$$U = U_1 + U_2$$

$$U_1 = e^2 \sum'_l \frac{1}{(x_l^2 + y_l^2 + z_l^2)^{\frac{1}{2}}},$$

$$U_2 = -ne^2 \int_V \frac{dx dy dz}{(x^2 + y^2 + z^2)^{\frac{1}{2}}}.$$

Seguendo la notazione usuale n è la densità N/V , con N numero di siti e V il volume, eventualmente infinito, del cristallo. Il simbolo di sommatoria primato significa che il punto $x_l = 0, y_l = 0, z_l = 0$ è escluso. L'espressione di U è infatti il primo membro di (2.3) in cui si è posto l'elettrone di riferimento i nell'origine. Per ora queste espressioni sono per lo più formali, dobbiamo trovare un modo per trattare le divergenze e vedere se c'è cancellazione tra contributi infiniti opposti.

Iniziamo da U_1 ; il vettore $\mathbf{x}_l = (x_l, y_l, z_l)$ assume le seguenti forme per i tre reticoli cubici:

$$\begin{array}{ll} \text{sc: } \mathbf{x}_l = a(l_1, l_2, l_3) & (l_1, l_2, l_3) \in \mathbb{Z}^3 \\ \text{fcc: } \mathbf{x}_l = (a/2)(l_1, l_2, l_3) & (1/2)(l_1 + l_2 + l_3) \in \mathbb{Z}^3 \\ \text{bcc: } \mathbf{x}_l = (a/2)(l_1, l_2, l_3) & l_1, l_2, l_3 \text{ all even, all odd} \end{array}$$

Abbiamo raccolto il parametro a , lato della cella convenzionale per ciascun reticolo. In particolare per il bcc il numero di punti per unità di volume è $2/a^3 = n$.

Riscriviamo il potenziale coulombiano in un modo che sia conveniente a isolare le divergenze: usiamo la gamma di Eulero. Non è difficile verificare l'identità

$$\frac{1}{z^k} = \frac{1}{\Gamma(k)} \int_0^\infty t^{k-1} e^{-zt} dt,$$

grazie alla quale, posto $k = 1/2$ e ricordando che $\Gamma(1/2) = \sqrt{\pi}$, il potenziale U_1 diventa:

$$U_1 = e^2 \frac{b}{a \sqrt{\pi}} \sum'_{l_1 l_2 l_3} \int_0^\infty t^{-1/2} \exp[-t(l_1^2 + l_2^2 + l_3^2)] dt,$$

con $b = 1$ nel caso sc oppure $b = 2$ se il reticolo è fcc o bcc.

Per cercare di isolare la divergenza spezziamo il range di integrazione in $(0, \epsilon)$ e (ϵ, ∞) , quindi $U_1 = U_{11} + U_{12}$ con

$$U_{11} = e^2 \frac{b}{a \sqrt{\pi}} \sum'_{l_1 l_2 l_3} \int_\epsilon^\infty t^{-1/2} \exp[-t(l_1^2 + l_2^2 + l_3^2)] dt,$$

$$U_{12} = e^2 \frac{b}{a \sqrt{\pi}} \sum'_{l_1 l_2 l_3} \int_0^\epsilon t^{-1/2} \exp[-t(l_1^2 + l_2^2 + l_3^2)] dt$$

che si scrivono in modo più sintetico se definiamo $\mathbf{l} := (l_1, l_2, l_3)$ e

$$\phi_m(x) := \int_1^\infty t^m e^{-xt} dt, \quad \sigma(t) := \sum'_{\substack{\text{reticolo} \\ l_1 l_2 l_3}} \exp(-t\mathbf{l}).$$

Otteniamo quindi per U_{11} , operato il cambio di variabile muta $t' = t/\epsilon$:

$$U_{11} = e^2 \frac{b}{a} \left(\frac{\epsilon}{\pi}\right)^{\frac{1}{2}} \sum'_{l_1 l_2 l_3} \phi_{-\frac{1}{2}}(\epsilon \mathbf{l}). \quad (\text{B.1})$$

Invece per U_{12} scambiamo l'ordine di somma e integrazione e rimuoviamo l'esclusione del punto $\mathbf{l} = 0$ dalla sommatoria andandolo a sottrarre a mano:

$$U_{12} = e^2 \frac{b}{a \sqrt{\pi}} \int_0^\epsilon t^{-1/2} (\sigma(t) - 1) dt = e^2 \frac{b}{a \sqrt{\pi}} \underbrace{\int_0^\epsilon t^{-1/2} \sigma(t) dt}_{:= A} - \underbrace{2e^2 \frac{b}{a} \left(\frac{\epsilon}{\pi}\right)^{\frac{1}{2}}}_{:= B}.$$

Sarebbe opportuno trovare anche per U_{12} un'espressione che contempli al suo interno, come per U_{11} , una serie nei valori di ϕ_m , così da metterne in mostra più chiaramente il carattere di convergenza. Per ogni reticolo la

sommatoria di $\sigma(t)$ va intesa con i rispettivi vincoli su \mathbf{l} , terna di interi le cui componenti sono indici muti del tutto equivalenti: non è quindi difficile convincersi, almeno nei due casi più semplici sc e bcc, che valgono le seguenti:

$$\begin{aligned} \text{sc: } \sigma(t) &= \sum_{l_1 l_2 l_3} \exp(-t\mathbf{l}) = \left[\sum_{l \in \mathbb{Z}} \exp(-tl^2) \right]^3 \\ \text{bcc: } \sigma(t) &= \sum_{\substack{\text{even/odd} \\ l_1 l_2 l_3}} \exp(-t\mathbf{l}) = \left[\sum_{l \in \mathbb{Z}} \exp(-4tl^2) \right]^3 + \left[\sum_{l \in \mathbb{Z}} \exp(-t(2l-1)^2) \right]^3. \end{aligned}$$

Per brevità i calcoli successivi vengono esposti solamente per il reticolo sc in modo da dare una linea guida valida anche negli altri due casi: per i reticoli fcc e bcc i vincoli sulle sommatorie portano ad espressioni più lunghe e complicate, ma comunque trattabili grazie alle relazioni

$$\begin{aligned} \sum_{l \in \mathbb{Z}} \exp(-tl^2) &= \left(\frac{\pi}{t}\right)^{\frac{1}{2}} \sum_{l \in \mathbb{Z}} \exp\left(-\frac{\pi^2}{t}l^2\right), \\ \sum_{l \in \mathbb{Z}} \exp(-4t(l-1/2)^2) &= \left(\frac{\pi}{4t}\right)^{\frac{1}{2}} \sum_{l \in \mathbb{Z}} (-)^l \exp\left(-\frac{\pi^2}{4t}l^2\right). \end{aligned}$$

Consideriamo quindi, nel caso di reticolo sc, l'integrale su $(0, \epsilon)$ che compare U_{11} e che abbiamo chiamato A :

$$\begin{aligned} A &= \int_0^\epsilon t^{-\frac{1}{2}} \left[\sum \exp(-tl^2) \right]^3 dt \\ &= \int_0^\epsilon \frac{\pi^{\frac{3}{2}}}{t^2} \left[\sum' \exp(-tl^2) \right]^3 dt + \int_0^\epsilon \frac{\pi^{\frac{3}{2}}}{t^2} dt \\ &= \int_1^\infty \frac{\pi^{\frac{3}{2}}}{\epsilon} \left[\sum' \exp\left(-\pi^2 \frac{y}{\epsilon} l^2\right) \right]^3 dy + \int_0^\epsilon \frac{\pi^{\frac{3}{2}}}{t^2} dt \\ &= \frac{\pi^{\frac{3}{2}}}{\epsilon} \sum'_{\mathbf{l} \in \mathbb{Z}^3} \phi_0\left(\frac{\pi^2}{\epsilon} \mathbf{l}\right) + \pi^{\frac{3}{2}} \int_0^\epsilon \frac{1}{t^2} dt \end{aligned}$$

L'ultimo termine diverge e il suo significato è formale oppure possiamo fare finta che l'estremo inferiore di integrazione sia prossimo a zero. Siamo riusciti però a quantificare il carattere della divergenza. La serie invece contiene solo termini positivi e converge velocemente in quanto $\phi_0(x) = e^{-x}/x$ e il punto

zero è escluso. In definitiva abbiamo riscritto U_{12} per il reticolo sc ($b = 1$ e per comodità si sceglie $\epsilon = \pi$) come

$$U_{12} = -2\frac{e^2}{a} + \frac{e^2}{a} \sum'_{\mathbf{l} \in \mathbb{Z}^3} \phi_0(\pi \mathbf{l}) + \pi \frac{e^2}{a} \int_0^{\epsilon=\pi} \frac{1}{t^2} dt, \quad (\text{B.2})$$

dove il primo termine costante è B .

Dobbiamo ora trovare una scrittura per U_2 che ci permetta il confronto degli infiniti. Operando il riscaldamento delle variabili di integrazione $(x, y, z) = (a/b)(u, v, w)$ e utilizzando di nuovo il trucco della gamma di Eulero,

$$U_2 = -\frac{ne^2}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{a}{b}\right)^2 \int du dv dw \int_0^\infty t^{-\frac{1}{2}} \exp[-t(u^2 + v^2 + w^2)] dt.$$

Scambiamo l'ordine di integrazione ed eseguiamo l'integrale gaussiano sul volume infinito del cristallo:

$$U_2 = -ne^2\pi \left(\frac{a}{b}\right)^2 \int_0^\infty \frac{1}{t^2} dt, \quad (\text{B.3})$$

che, ricordando $n = \alpha/a^3$ con α pari al numero di elettroni presenti nella cella cubica del reticolo considerato (per sc e bcc $\alpha = b$), cancella il termine divergente di U_{12} . Infine, considerando tutti i contributi calcolati (B.1)+(B.2)+(B.3), si ottiene per il reticolo sc:

$$\begin{aligned} U_{\text{sc}} &= U_{11} - 2\frac{e^2}{a} + \frac{e^2}{a} \sum'_{\mathbf{l} \in \mathbb{Z}^3} \phi_0(\pi \mathbf{l}) - \pi \frac{e^2}{a} \int_\pi^\infty \frac{1}{t^2} dt \\ &= \frac{e^2}{a} \left[\sum'_{\mathbf{l} \in \mathbb{Z}^3} \phi_{-\frac{1}{2}}(\pi \mathbf{l}) + \sum'_{\mathbf{l} \in \mathbb{Z}^3} \phi_0(\pi \mathbf{l}) - 3 \right]. \end{aligned}$$

A questo punto le serie non presentano più le difficoltà accennate, per x grandi il comportamento asintotico di ϕ_m è

$$\phi_m(x) \sim e^{-x}/x \quad \forall m,$$

come ci si può convincere integrando ϕ_m per parti. Similmente a quanto visto per il reticolo sc, anche per i reticoli fcc e bcc si giunge a un'espressione simile. Le somme sono quindi valutate numericamente, in particolare gli autori si

rifanno all'uso di valori di ϕ_m precedentemente tabulati. Trovati i risultati numerici, mettiamo in luce la dipendenza dal parametro r_s semplicemente grazie a $n^{-1} = a^3/\alpha = (4\pi/3)(r_s a_o)^3$ con α numero di punti del reticolo nella cella cubica di lato a . Per i tre reticoli i valori calcolati sono:

$$\begin{aligned} U_{\text{sc}} &= -(2e^2/a)(1.4186\dots) = -2(1.7601\dots)(1/r_s) \text{ Ry}, & \alpha &= 1 \\ U_{\text{fcc}} &= -(2e^2/a)(2.2924\dots) = -2(1.7917\dots)(1/r_s) \text{ Ry}, & \alpha &= 4 \\ U_{\text{bcc}} &= -(2e^2/a)(1.8196\dots) = -2(1.7919\dots)(1/r_s) \text{ Ry}, & \alpha &= 2 \end{aligned}$$

Si sono trovate le energie U di interazione di un elettrone con tutti gli altri e con il background, l'energia potenziale per elettrone risulta essere esattamente la metà di questa quantità, come spiegato nel secondo capitolo: per questo è stato raccolto un fattore 2. A giudicare dai valori molto vicini ad 1.8, l'approssimazione a celle sferiche sembra cogliere più di quanto ci si aspetti. Risultano confermati anche i risultati di Fuchs e la piccola differenza energetica tra il reticolo bcc e fcc.

Appendice C

Breve descrizione dei metodi QMC

Nelle pagine precedenti sono stati citati alcuni importanti risultati sul cristallo di Wigner e sul diagramma di fase del gas di elettroni che sono stati ottenuti grazie a metodi numerici QMC (*Quantum Monte Carlo*), anche più brevemente detti *MC*, ovvero metodi che permettono il calcolo di integrali multidimensionali attraverso algoritmi di campionamento di densità di probabilità. Questi si dividono in una gamma di tecniche stocastiche molto potenti, oggi largamente usate nei problemi a molti corpi e che, per principi di funzionamento, si dividono in alcune sottocategorie quali *Path Integral*, *Diffusion*, *Green function*, *Reptation*, *Variational* e altre. Per la sua relativa semplicità concettuale rispetto agli altri si descrive di seguito il funzionamento del metodo variazionale VMC.

C.1 Il metodo VMC

In accordo con il principio variazionale possiamo ottimizzare il limite superiore all'energia di ground-state E_{GS} di un sistema di N particelle la cui dinamica dipende dall'hamiltoniana H , proponendo una funzione d'onda (che deve essere normalizzata) di prova $\psi_T(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$ della giusta simmetria rispetto alla permutazione degli indici di particella e calcolando

$$\frac{\langle \psi_T | H | \psi_T \rangle}{\langle \psi_T | \psi_T \rangle} \geq E_{GS}.$$

Abbiamo appena visto come a questo problema risponde la teoria di H-F, che ci dice come variare la funzione di prova. Dato un integrale, che per semplicità per ora si può pensare monodimensionale, un metodo non analitico

di calcolarne il valore è quello di generare punti casuali x_i nel dominio di integrazione I tramite una distribuzione di probabilità uniforme:

$$\int_I f(x) d\mu(x) \approx \frac{\mu(I)}{n} \sum_i^n f(x_i).$$

Così facendo il numero n di punti risulta, quasi sempre, essere troppo grande se si desidera raggiungere una certa precisione, ovvero far sì che la fluttuazione del risultato sia più piccola di un valore che abbiamo prefissato. Si può ottimizzare il numero di punti necessari generandoli secondo una distribuzione differente da quella uniforme. Ad esempio, considerando le uscite x_i come generate dalla distribuzione $p(x)$ propriamente normalizzata su I e ivi positiva, possiamo scrivere

$$\int_I \frac{f(x)}{p(x)} p(x) d\mu(x) \approx \frac{1}{n} \sum_i^n \frac{f(x_i)}{p(x_i)}.$$

La scelta migliore sarebbe prendere come densità di probabilità $p(x) = |f(x)|/X$, ma si tratta di un caso limite che non risulta essere utile ai nostri scopi (calcolare l'integrale di $f(x)$ sul dominio dato) in quanto per trovare il fattore di normalizzazione X dovrei conoscere proprio il valore dell'integrale di $|f|$.

Tornando al problema di valutare il valor medio dell'hamiltoniana sullo stato corrispondente alla nostra funzione di prova (nel caso normalizzata tramite il fattore $Z^{-1/2}$) e detto \mathbf{R} l'insieme delle variabili per le N particelle del sistema (generalmente $3N$ dimensionale se ci si limita a considerarne la posizione in \mathbb{R}^3), dobbiamo valutare

$$\begin{aligned} \frac{\langle \psi_T | H | \psi_T \rangle}{\langle \psi_T | \psi_T \rangle} &= \frac{1}{Z} \int \frac{|\psi_T(\mathbf{R})|^2}{\psi_T(\mathbf{R})} H \psi_T(\mathbf{R}) d\mathbf{R} = \\ &= \int \frac{|\psi_T(\mathbf{R})|^2}{Z} \frac{H \psi_T(\mathbf{R})}{\psi_T(\mathbf{R})} d\mathbf{R} \approx \frac{1}{n} \sum_i^n \frac{H \psi_T(\mathbf{R}_i)}{\psi_T(\mathbf{R}_i)} =: \langle E_{\text{loc.}} \rangle. \end{aligned}$$

I punti \mathbf{R}_i sono detti *configurazioni* e devono essere distribuiti secondo la densità di probabilità $|\psi(\mathbf{R})|^2/Z$: devono costituire un buon campionamento. La quantità $[(H\psi_T)/\psi_T](\mathbf{R})$ presente nella somma è invece chiamata, secondo ad esempio [18], *energia locale*.

L'energia locale media $\langle E_{\text{loc.}} \rangle$ costituisce un limite superiore all'energia di ground-state, mentre l'errore associato a questa stima sarà molto vicino alla deviazione standard dell'energia locale $\sigma_{(\text{en. loc.})}$ diviso $\sqrt{n-1}$ (che è quello

che ci aspetterebbe se il metodo fosse immune da correlazioni statistiche non banali).

Anzichè minimizzare direttamente $\langle E_{\text{loc.}} \rangle$, così da avvicinarsi a E_{GS} , si preferisce minimizzare $\sigma_{(\text{en. loc.})}$ che è data da

$$\sigma_{(\text{en. loc.})}^2 = \frac{1}{n} \sum_i^n \left\{ \left[\frac{H\psi_T}{\psi_T} \right](\mathbf{R}_i) - \langle E_{\text{loc.}} \rangle \right\}^2.$$

Uno dei motivi di questa scelta è che l'energia locale associata alla funzione d'onda del ground-state è una costante, come si capisce subito dal fatto che soddisfa l'equazione agli autovalori

$$H \psi_{GS} = E_{GS} \psi_{GS},$$

e quindi la sua deviazione standard è nulla. Se infatti l'energia minima E_{GS} non è conosciuta, al contrario la deviazione standard minima si sa che è zero: possiamo così farci un'idea migliore di quanto vicini siamo al ground state. In questo senso, un'altra possibile scelta è quella fatta da Ceperley [22] che minimizza l'energia variazionale rispetto all'energia di correlazione (anch'essa nulla per definizione quando si raggiunge l'energia di ground state).

Bisogna adesso trovare un modo di generare un *insieme di configurazioni campione* della densità costruita a partire dal modulo quadro della funzione di prova ψ_T e di calcolare l'energia locale per ciascun elemento del detto insieme: il problema è che la funzione di prova ψ_T può essere molto complicata e (aspetto importante) non se ne conosce la normalizzazione.

Per la generazione delle configurazioni si può ricorrere all'*algoritmo di Metropolis* (si vedano ad esempio [22] e [23]): si parte da una configurazione \mathbf{R} che viene scelta come punto iniziale di un cammino random nello spazio delle configurazioni. Da \mathbf{R} si può transire in un altro punto \mathbf{R}' , secondo una certa densità di probabilità $K(\mathbf{R} \rightarrow \mathbf{R}')$, come si denota generalmente in letteratura (da kernel, dato che ad un livello più approfondito della teoria questa risulta essere il nucleo di un operatore integrale).

Ciò che ci interessa è che le configurazioni ottenute tramite l'algoritmo campionino $P(\mathbf{R}) = |\psi_T(\mathbf{R})|^2/Z$. Questo accade se è soddisfatta la relazione, detta del *bilancio dettagliato*,

$$\frac{K(\mathbf{R} \rightarrow \mathbf{R}')}{K(\mathbf{R}' \rightarrow \mathbf{R})} = \frac{P(\mathbf{R}')}{P(\mathbf{R})}, \quad (\text{C.1})$$

la cui interpretazione è intuitiva: la probabilità complessiva di essere in \mathbf{R} e andare in \mathbf{R}' è la stessa che trovarsi in \mathbf{R}' e finire in \mathbf{R} . Possiamo considerare

la probabilità di andare da \mathbf{R} in \mathbf{R}' come il prodotto di una probabilità detta di prova e una di accettazione/scarto della mossa:

$$K(\mathbf{R} \rightarrow \mathbf{R}') = K_{\text{prova}}(\mathbf{R} \rightarrow \mathbf{R}') K_{\text{acc}}(\mathbf{R} \rightarrow \mathbf{R}')$$

con la probabilità di prova che può essere scelta simmetrica nello scambio punto di partenza/arrivo. Quindi (C.1) diventa

$$\frac{K_{\text{acc}}(\mathbf{R} \rightarrow \mathbf{R}')}{K_{\text{acc}}(\mathbf{R}' \rightarrow \mathbf{R})} = \frac{P(\mathbf{R}')}{P(\mathbf{R})}$$

Una forma semplice (tra le molte possibili) per K_{acc} affinché sia soddisfatta questa relazione è

$$P_{\text{acc}}(\mathbf{R} \rightarrow \mathbf{R}') = \min \left\{ 1, \frac{P(\mathbf{R}')}{P(\mathbf{R})} \right\}$$

che risulta essere anche la più efficiente e costituisce l'essenza stessa dell'algoritmo di Metropolis. Infatti non conosciamo la normalizzazione di $|\psi_T|^2$ ma nel rapporto il fattore Z si semplifica e a noi basta conoscere i valori puntuali di ψ_T .

In realtà questo algoritmo campiona P solo asintoticamente ma la convergenza risulta essere molto rapida: all'inizio (per un numero iniziale di mosse che varia a seconda del numero di particelle che compongono il sistema, della configurazione iniziale e della scelta di K) i punti \mathbf{R} generati in questo modo non riflettono la densità $P(\mathbf{R})$ di cui si vuole il sampling, ma bisogna aspettare che il cammino random raggiunga l'equilibrio.

Inoltre è importante scartare le configurazioni statisticamente correlate: questo si può fare prendendone per buona solo una ogni N_{corr} numero di mosse. Si può minimizzare N_{corr} scegliendo adeguatamente K_{prova} . Chiaramente così facendo l'efficienza del metodo scema parecchio dato che si tengono per buone solo n/N_{corr} configurazioni. Alternativamente, tralasciando le soluzioni più sofisticate e tecniche, si può ricorrere ad un processo di *data blocking*, ovvero scegliere accuratamente un numero N_b di configurazioni successive (quindi un blocco di N_b punti correlati) su cui fare una media parziale dell'energia locale: queste n/N_b medie parziali risutano essere tra loro praticamente scorrelate e vengono poi usate per trovare la media finale $\langle E_{\text{loc.}} \rangle$.

C.2 Altri metodi Monte Carlo

Vengono velocemente citati, solo per stimolo di curiosità, i principi fondativi di altre due categorie di metodi Monte Carlo. Diversamente dal VMC che si applica all'energia di ground-state, il metodo PIMC (Path Integral Monte Carlo) viene usato per sistemi a temperatura finita per calcolare medie termiche tramite il sampling della matrice densità ρ , grazie alla quale il valor medio di un'osservabile O si può esprimere come

$$\langle O \rangle = \text{Tr}(\rho O) \stackrel{(\text{ins.} = \text{can.})}{=} \text{Tr} \left(\frac{e^{-\beta H}}{Z} O \right) = \int dR \langle R | \frac{e^{-\beta H}}{Z} O | R \rangle ,$$

dove $R = \{\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N\}$ è il set di coordinate di tutte le particelle. Se l'osservabile è diagonale nella base delle coordinate allora possiamo tirarla fuori dal valor medio, altrimenti bisogna comunque cercare di rifarsi ad una situazione per cui si debba valutare

$$\int dR \langle R | \frac{e^{-\beta H}}{Z} | R \rangle \tilde{O}(R) .$$

Dato che l'operatore hamiltoniano H commuta con se stesso, possiamo scrivere senza problemi

$$e^{-\beta H} = \prod_{i=1}^M e^{-\frac{\beta}{M} H}$$

per cui, introdotte $M - 1$ risoluzioni dell'identità e rinominata la variabile di integrazione muta R come R_1 , otteniamo

$$\int \prod_{i=1}^M dR_i \langle R_1 | e^{-\frac{\beta}{M} H} | R_2 \rangle \langle R_2 | e^{-\frac{\beta}{M} H} | R_3 \rangle \dots \langle R_M | e^{-\frac{\beta}{M} H} | R_1 \rangle \tilde{O}(R_1)$$

Questa scrittura è conveniente se M è grande, per cui

$$e^{-\frac{\beta}{M} H} \approx e^{-\frac{\beta}{M} T} e^{-\frac{\beta}{M} V} ,$$

in quanto il primo termine che dovrebbe tener conto della non commutatività tra l'operatore cinetico con quello potenziale, secondo la nota formula di

Baker, è di ordine $1/M^2$ e quindi esponenziato è prossimo all'identità. L'esponenziale del potenziale è immediatamente calcolato sugli autostati della posizione.

DMC (*Diffusion*) e GFMC (*Green function*) sono invece metodi proiettivi, ovvero si migliora la funzione d'onda di prova ψ_T tramite l'applicazione di un operatore di proiezione che la pulisce, facendola tendere alla funzione d'onda ψ_o del ground-state, che rimane però ignota. L'idea è quella di trattare l'equazione di Schroedinger dipendente dal tempo come un'equazione di diffusione (quindi formalmente non diversa dall'equazione del calore) considerando il parametro temporale non reale ma immaginario. Quello che era l'operatore unitario di evoluzione temporale diventa in questo caso l'operatore che usiamo per migliorare lo stato di prova:

$$\psi_T \rightarrow e^{-\tau H} \psi_T \approx \psi_o.$$

Il metodo della proiezione può essere usato anche in relazione alla teoria di Hartree-Fock. Ad esempio in un recente lavoro [4] di Zhang e Ceperley, si cerca il ground state del gas di elettroni non polarizzato ($N^+ = N^- = N/2$). Detta σ la proiezione lungo un asse dello spin dell'elettrone, la funzione d'onda è, come nello schema di H-F, presa inizialmente della forma di determinante di Slater costituito da orbitali di singola particella ϕ_i^σ :

$$|\psi_T^{(0)}\rangle = \text{Slater} \left(|\phi_1^+, \phi_2^+, \dots, \phi_{N/2}^+, \phi_1^-, \phi_2^-, \dots, \phi_{N/2}^-\rangle \right),$$

con $|\phi_i^\sigma\rangle = \sum_{\mathbf{k}} c_i(\mathbf{k}, \sigma) |\mathbf{k}\rangle$, essendo $|\mathbf{k}\rangle$ il solito sistema ortonormale di onde piane. Secondo il metodo di Hartree-Fock ristretto (RHF), si pone il vincolo $\phi_i^+ = \phi_i^- \forall i$, per cui ad alta densità si crea la situazione già analizzata della sfera di Fermi: tutte le onde piane, sotto un certo valore del modulo del vettore d'onda, sono doppiamente occupate. Nello schema di H-F *unrestricted* (UHF), ϕ_i^+ e ϕ_i^- sono indipendenti. Per trovare le soluzioni UHF, Shiwei e Ceperley utilizzano una proiezione iterativa (partendo da $\psi_T^{(0)}$):

$$|\psi_T^{(m+1)}\rangle = e^{-\tau H_{HF}(\psi_T^{(m)})} |\psi_T^{(m)}\rangle. \quad (\text{C.2})$$

Qui $H_{HF}(\psi_T^{(m)})$ è l'approssimazione di campo medio dell'hamiltoniana completa H del sistema (1.1) data da (A.2) e in cui il potenziale di Hartree-Fock v_{HF} è costruito tramite gli stati $\phi_i^{(m)\sigma}$. Nell'applicare l'operatore di proiezione la natura di singolo determinante di Slater della funzione d'onda non

cambia.

Se τ è sufficientemente piccolo, l'energia decrescerà ad ogni passo e la proiezione convergerà ad una soluzione H-F (ovvero ad un singolo determinante di Slater ottimale) per $m \rightarrow \infty$. Si può verificare che la soluzione corrisponda effettivamente ad un minimo assoluto dell'energia di Hartree-Fock scegliendo vari stati di partenza $|\psi_T^{(0)}\rangle$ random e verificare che si sia raggiunto la stessa energia finale.

Si raggiunge la convergenza quando

$$\frac{\langle \psi_T^{(m+1)} | H | \psi_T^{(m+1)} \rangle}{\langle \psi_T^{(m+1)} | \psi_T^{(m+1)} \rangle} = \frac{\langle \psi_T^{(m)} | H | \psi_T^{(m)} \rangle}{\langle \psi_T^{(m)} | \psi_T^{(m)} \rangle},$$

ovvero l'energia variazionale non migliora: allora $|\psi_T^{(m)}\rangle$ è un' autostato di H_{HF} , come si evince proprio da (C.2). Quindi il metodo della proiezione, in linea teorica, produce una soluzione vera dell'hamiltoniana (A.2), non semplicemente un determinante di Slater corrispondente ad un'energia variazionale più bassa rispetto a quella RHF.

Bibliografia

- [1] E. Wigner. On the interaction of electrons in metals. *Phys. Rev.*, 46:1002, 1934.
- [2] E. Wigner and B. Huntington. On the possibility of a metallic modification of hydrogen. *Jour. Chem. Phys.*, 3:764, 1935.
- [3] M. Gell-Mann and K. A. Brueckner. Correlation energy of an electron gas at high density. *Phys. Rev.*, 106:364, 1957.
- [4] S. Zang and D. M. Ceperley. Hartree-Fock ground state of the three-dimensional electron gas. *Phys. Rev. Lett.*, 100:236404–1, 2008.
- [5] P. Nozières and D. Pines. Correlation energy of a free electron gas. *Phys. Rev.*, 111:442, 1958.
- [6] N. H. March. Kinetic and potential energies of an electron gas. *Phys. Rev.*, 110:604, 1958.
- [7] T. Endo, M. Horiuci, Y. Takada, and H. Yasuhara. High-density expansion of correlation energy and its extrapolation to the metallic density region. *Phys. Rev. B*, 59:7367, 1999.
- [8] G. D. Mahan. *Many-particle Physics*. Plenum Press, 1981.
- [9] E. Wigner. Effects of the electron interaction on the energy levels of electrons in metals. *Trans. Farad. Soc.*, 34:678, 1938.
- [10] Jr. W. J. Carr. Energy, specific heat, and magnetic properties of the low-density electron gas. *Phys. Rev.*, 122:1437, 1961.
- [11] F. W. de Wette. Note on the electron lattice. *Phys. Rev.*, 135:A287, 1964.
- [12] F. W. De Wette. Comments on the electrostatic energy of a Wigner solid. *Phys. Rev. B*, 21:3751, 1979.

-
- [13] K. Fuchs and H. H. Willis. A quantum mechanical investigation of the cohesive forces of metallic copper. *Proc. Roy. Soc. (London)*, A151:585, 1935.
- [14] C. M. Care and N. H. March. Electron crystallization. *Adv. Phys.*, 24:101, 1975.
- [15] R. A. Coldwell-Horsfall and A. Maradudin. Zero-point energy of an electron lattice. *J. Math. Phys.*, 1:345, 1960.
- [16] W. J. Carr Jr., R. A. Coldwell-Horsfall, and A. E. Fein. Anharmonic contribution to the energy of a dilute electron gas - Interpolation for the correlation energy. *Phys. Rev.*, 124:747, 1961.
- [17] N. D. Drummond, Z. Radnai, J. R. Trail, M. D. Towler, and R. J. Needs. Diffusion quantum Monte Carlo study of three-dimensional Wigner crystals. *Phys. Rev. B*, 69:051116, 2004.
- [18] D. M. Ceperley and B. J. Alder. Ground state of the electron gas by a stochastic method. *Phys. Rev. Lett.*, 45:566, 1980.
- [19] G. F. Giuliani and G. Vignale. *Quantum Theory of the Electron Liquid*. Cambridge University Press, Cambridge, 2005.
- [20] C. B. Clark. Coulomb interactions in the uniform-background lattice model. *Phys. Rev.*, 109:1133, 1958.
- [21] A. Bagchi. Dielectric properties of the Wigner and related dipole lattices. *Phys. Rev.*, 178:707, 1969.
- [22] D. Ceperley. Ground state of the fermion one-component plasma: a Monte Carlo study in two and three dimensions. *Phys. Rev. B*, 18:3126, 1978.
- [23] B. Tanatar and D. Ceperley. Ground state of the two-dimensional electron gas. *Phys. Rev. B*, 39:5005, 1989.
- [24] J. R. Trail, M. D. Towler, and R. J. Needs. Unrestricted Hartree-Fock theory of Wigner Crystal. *Phys. Rev. B*, 68:045107, 2003.
- [25] N. D. Drummond and R. J. Needs. Phase diagram of the low-density two-dimensional homogeneous electron gas. *Phys. Rev. Lett.*, 94:046801, 2005.

-
- [26] J. Yoon, C. C. Li, D. Shahar, D. C. Tsui, and M. Shayegan. Wigner crystallization and metal-insulator transition of two-dimensional holes in GaAs at $B=0$. *Phys. Rev. Lett.*, 82:1744, 1999.
- [27] C. C. Grimes and G. Adams. Evidence for a liquid-to-crystal phase transition in a classical, two-dimensional sheet of electrons. *Phys. Rev. Lett.*, 42:795, 1979.
- [28] P. M. Platzman and H. Fukuyama. Phase diagram of the two-dimensional electron liquid. *Phys. Rev. B*, 10:3150, 1974.
- [29] J. A. R. da Cunha and L. Candido. Melting temperature of screened Wigner crystal on helium films by molecular dynamics. *Phys. Rev. B*, 71:0734303, 2005.
- [30] J. A. R. da Cunha and L. Candido. Ground state of the two-dimensional electron gas. *Braz. Journal of Phys.*, 36:682, 2006.
- [31] L. Bonsall and A. A. Maradudin. Some static and dynamical properties of a two-dimensional Wigner crystal. *Phys. Rev. B*, 15:1959, 1977.
- [32] C. A. Sholl. The calculation of electrostatic energies of metals by plane wise summation. *Proc. Phys. Soc. (London)*, 92:434, 1967.
- [33] C. Kittel. *Introduction to Solid State Physics, seventh edition*. John Wiley Sons, New York, 1996.
- [34] G. L. Hall. Correction to Fuchs' calculation of the electrostatic energy of a Wigner solid. *Phys. Rev. B*, 19:3921, 1979.
- [35] G. L. Hall and T. R. Rice. Wigner solids, classical Coulomb lattices, and invariant average potential. *Phys. Rev. B*, 21:3757, 1980.