Ecuaciones diferenciales y periodicidad

Jorge Garza

Departamento de Química
Área de Fisicoquímica Teórica
Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa

28 de agosto de 2018

Casa abierta al tiempo

Periodicidad en una ecuación diferencial

En el caso de una dimensión sabemos que la ecuación de Schrödinger toma la forma

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}+V(x)\right)\psi(x)=E\psi(x). \tag{1}$$

Vamos a considerar $V(x+a)=V(x)$ (Simetría traslacional).
También se puede escribir como

$$\frac{d^2\psi(x)}{dx^2}+\frac{2m}{\hbar^2}(E-V(x))\psi(x)=0, \tag{2}$$

¿Qué tipo de ecuación diferencial se tiene?
Ecuación diferencial lineal de segundo orden con coeficientes periódicos.

Periodicidad en una ecuación diferencial

En el caso de una dimensión sabemos que la ecuación de Schrödinger toma la forma

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}+V(x)\right)\psi(x)=E\psi(x). \tag{1}$$

Vamos a considerar $V(x+a)=V(x)$ (Simetría traslacional).
También se puede escribir como

$$\frac{d^2\psi(x)}{dx^2}+\frac{2m}{\hbar^2}(E-V(x))\psi(x)=0, \tag{2}$$

¿Qué tipo de ecuación diferencial se tiene?
Ecuación diferencial lineal de segundo orden con coeficientes periódicos.

Periodicidad en una ecuación diferencial

En el caso de una dimensión sabemos que la ecuación de Schrödinger toma la forma

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}+V(x)\right)\psi(x)=E\psi(x). \tag{1}$$

Vamos a considerar $V(x+a)=V(x)$ (Simetría traslacional).
También se puede escribir como

$$\frac{d^2\psi(x)}{dx^2}+\frac{2m}{\hbar^2}(E-V(x))\psi(x)=0, \tag{2}$$

¿Qué tipo de ecuación diferencial se tiene?
Ecuación diferencial lineal de segundo orden con coeficientes periódicos.

En el caso de una dimensión sabemos que la ecuación de Schrödinger toma la forma

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}+V(x)\right)\psi(x)=E\psi(x). \tag{1}$$

Vamos a considerar $V(x+a)=V(x)$ (Simetría traslacional).
También se puede escribir como

$$\frac{d^2\psi(x)}{dx^2}+\frac{2m}{\hbar^2}(E-V(x))\psi(x)=0, \tag{2}$$

¿Qué tipo de ecuación diferencial se tiene?
Ecuación diferencial lineal de segundo orden con coeficientes periódicos.

Periodicidad en una ecuación diferencial

En 1883, Floquet trabajó sobre la existencia y unicidad de la solución a ecuaciones del tipo 2 y encontró que una solución a esta ecuación diferencial cumple con

$$\chi(x+a) = \epsilon\chi(x). \tag{3}$$

Si no existe amplificación o atenuación entonces $|\epsilon| = 1$, con lo que

$$\epsilon = e^{ika}, \tag{4}$$

con $-\pi/a \leq k \leq \pi/a$.

Periodicidad en una ecuación diferencial

Así, la solución a la ecuación diferencial con coeficientes periódicos tiene la forma

$$\chi(x+a) = e^{ika}\chi(x). \tag{5}$$

Otra forma de ver este teorema es de la siguiente forma

$$\chi(x) = e^{ikx}u(x), \tag{6}$$

donde $u(x)$ es una función periódica.

Periodicidad en una ecuación diferencial

En tres dimensiones se tiene

$$\chi(\vec{r}+\vec{R}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}}\chi(\vec{r}), \tag{7}$$

y

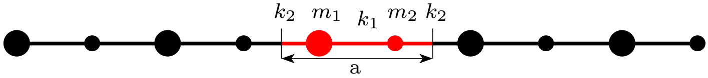
$$\chi(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}u(\vec{r}). \tag{8}$$

A este resultado se le conoce como el teorema de Floquet-Bloch. Válido para cualquier onda propagándose sobre un potencial periódico:

1. función de onda
2. vibraciones en mallas
3. ondas ópticas
4. ondas acústicas
5. cualquier onda propagándose en un sistema periódico.

Relación de dispersión

Dos partículas con diferentes masas unidas por resortes con constantes de fuerza k_1 y k_2 dentro de un arreglo periódico undimensional



las ecuaciones de movimiento en la celda n son

$$m_1 \frac{d^2 \Delta x_1^{(n)}}{dt^2} = -k_1 \Delta x_1^{(n)} - k_2 \Delta x_1^{(n)} + k_1 \Delta x_2^{(n)} + k_2 \Delta x_2^{(n-1)},$$
$$m_2 \frac{d^2 \Delta x_2^{(n)}}{dt^2} = -k_1 \Delta x_2^{(n)} - k_2 \Delta x_2^{(n)} + k_1 \Delta x_1^{(n)} + k_2 \Delta x_1^{(n+1)}. \qquad (9)$$

Proponiendo como solución

$$\Delta x_j^{(n)} = C_j e^{i\omega t} e^{-iqna} = C_j e^{i(\omega t - qna)} \tag{10}$$

se tiene

$$\begin{aligned} -m_1\omega^2 \Delta x_1^{(n)} &= -k_1 \Delta x_1^{(n)} - k_2 \Delta x_1^{(n)} + k_1 \Delta x_2^{(n)} + k_2 \Delta x_2^{(n)} e^{iqa}, \\ -m_2\omega^2 \Delta x_2^{(n)} &= -k_1 \Delta x_2^{(n)} - k_2 \Delta x_2^{(n)} + k_1 \Delta x_1^{(n)} + k_2 \Delta x_1^{(n)} e^{-iqa}. \end{aligned} \tag{11}$$

$$\begin{pmatrix} -m_1\omega^2 + k_1 + k_2 & -k_1 - k_2 e^{iqa} \\ -k_1 - k_2 e^{-iqa} & -m_2\omega^2 + k_1 + k_2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \Delta x_1^{(n)} \\ \Delta x_2^{(n)} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \end{pmatrix} \tag{12}$$

Se tiene una solución diferente a la trivial si

$$\omega^2 = \frac{(k_1 + k_2)}{2\mu} \pm \frac{1}{2\mu}\sqrt{(k_1 + k_2)^2 + 8k_1k_2\frac{\mu}{M}\left(\cos(qa) - 1\right)}, \tag{13}$$

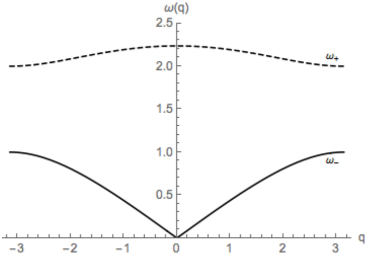
con

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{M}, \tag{14}$$

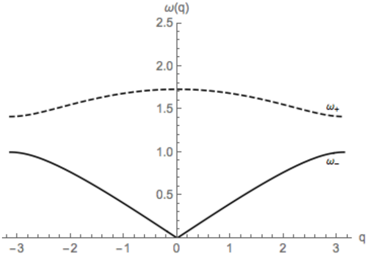
y

$$M = m_1 + m_2. \tag{15}$$

Relación de dispersión para un arreglo periódico de dos partículas con diferentes masas



(a) $m_2 = \frac{1}{4}m_1$



(b) $m_2 = \frac{2}{4}m_1$

onda acústica (ω_-) y onda óptica (ω_+).

Relación de dispersión

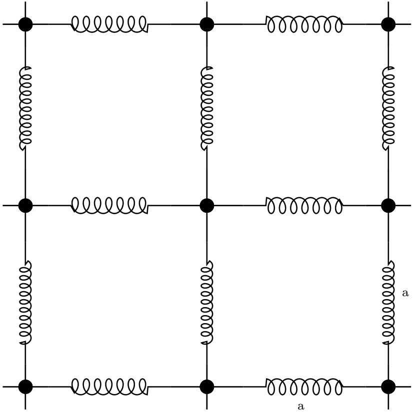


Figura: Arreglo bidimensional de partículas conectadas por resortes con constantes de fuerza k_x y k_y. La malla es cuadrada con lado a.

$$\Delta x_n = C_x e^{i\omega t} e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{R}_{(n_x,n_y)}} = C_x e^{i(\omega t - \mathbf{q}\cdot\mathbf{R}_{(n_x,n_y)})} \quad (16)$$

$$\Delta y_n = C_y e^{i\omega t} e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{R}_{(n_x,n_y)}} = C_y e^{i(\omega t - \mathbf{q}\cdot\mathbf{R}_{(n_x,n_y)})} \quad (17)$$

Con $\mathbf{q} = q_x\hat{x} + q_y\hat{y}$ y $\mathbf{R} = n_x a\hat{x} + n_y a\hat{y}$.

$$\Delta \mathbf{r}_n = \mathbf{C} e^{i\omega t} e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{R_n}} \quad (18)$$

Relación de dispersión

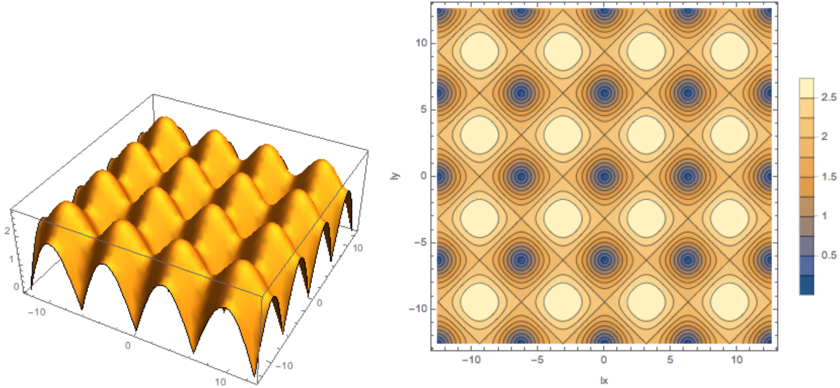


Figura: Relación de dispersión con $k_y = k_x = k$ y $k/m = 1$. (a) Gráfica en tres dimensiones. (b) Curvas de nivel.

Relación de dispersión

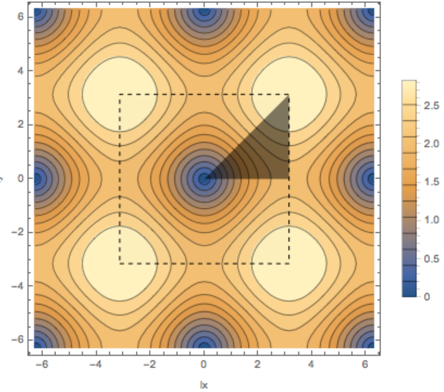


Figura: Relación de dispersión con $k_y = k_x = k$ y $k/m = 1$. El área definida por las líneas punteadas representa la primer zona de Brillouin. El triángulo representa la zona irreducible de Brillouin.

Relación de dispersión

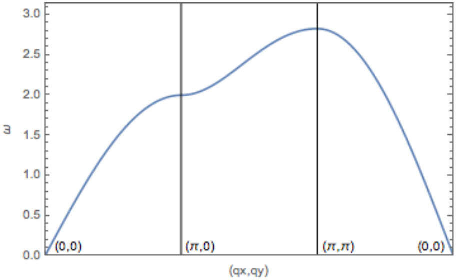


Figura: Relación de dispersión con $k_y = k_x = k$ y $k/m = 1$ para las trayectorias de $\mathbf{q}$: $(0,0) \to (\pi,0)$, $(\pi,0) \to (\pi,\pi)$ y $(\pi,\pi) \to (0,0)$.

Relación de dispersión

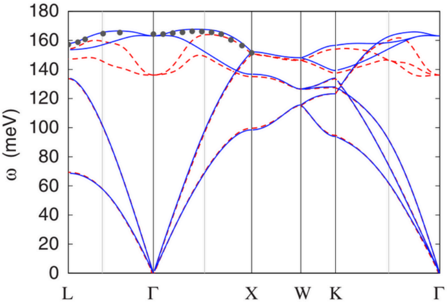
phonos significa sonido en griego.

¿Han escuchado palabras con esta raíz?

Relación de dispersión

phonos significa sonido en griego.
¿Han escuchado palabras con esta raíz?

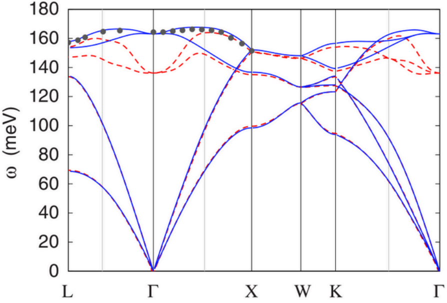
Relación de dispersión: Fonones



Relación de dispersión de fonones para el diamante pristina (líneas sólidas) y para el diamante dopado (líneas punteadas).

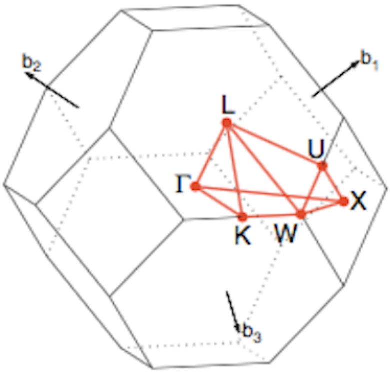
¿Qué representan L, Γ, X..?

Relación de dispersión: Fonones



Relación de dispersión de fonones para el diamante pristina (líneas sólidas) y para el diamante dopado (líneas punteadas).

¿Qué representan L, Γ, X..?



Primera zona de Brillouin de una celda fcc

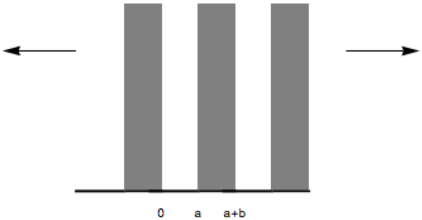
Ahora tratemos a la función de onda en un medio cristalino

Recordemos que deseamos resolver

$$\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2}(E - V(x))\psi(x) = 0 \tag{19}$$

En este ejemplo trataremos

$$V(x) = \begin{cases} V0 & -b \leq x \leq 0 \\ 0 & 0 < x < a \end{cases}$$



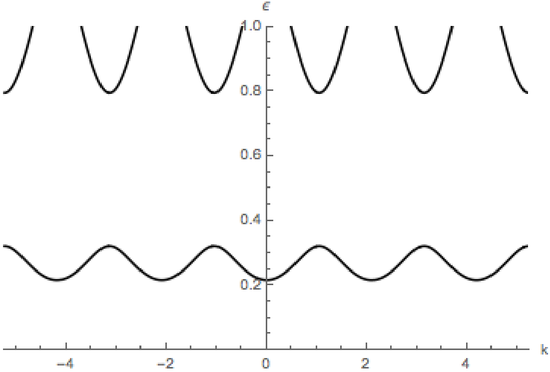
Relación de dispersión

Sabemos que la función de onda debe de cumplir con el teorema de Floquet-Bloch

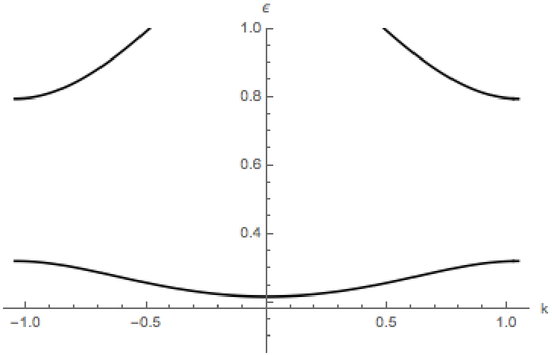
$$\psi(x + L) = e^{ikL}\psi(x), \tag{20}$$

Lo cual nos lleva a tener una relación de dispersión entre k (frente de onda) y ϵ (energía).

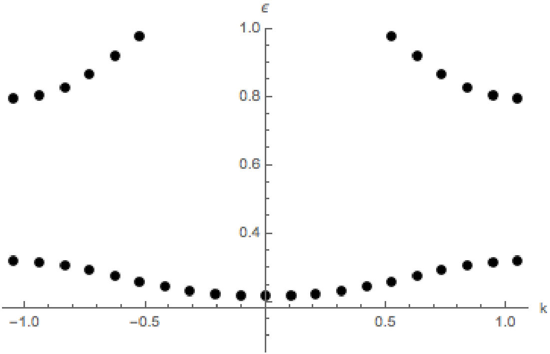
Relación de dispersión



Relación de dispersión ϵ vs k

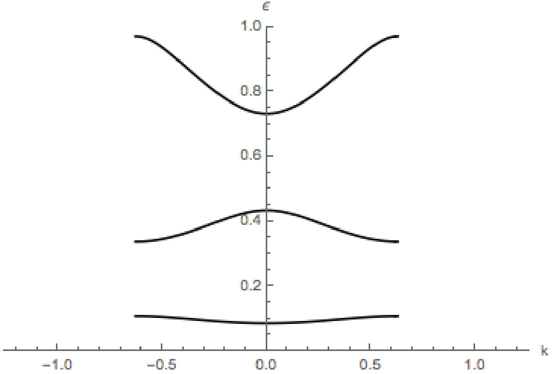


Relación de dispersión ϵ vs k



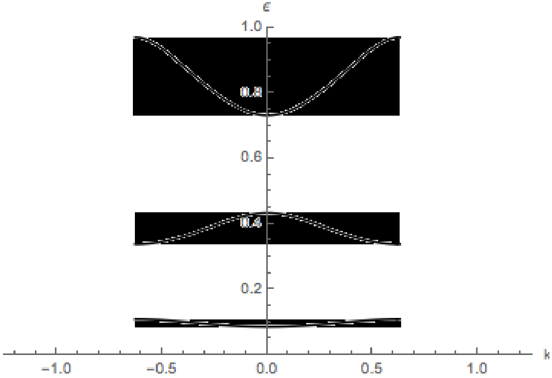
Relación de dispersión ϵ vs k

Relación de dispersión



Relación de dispersión ϵ vs k

Relación de dispersión



Relación de dispersión ϵ vs k

Ahora tratemos Hartree-Fock o Kohn-Sham

$$\nabla^2\psi(\vec{r}) + \frac{2m}{\hbar^2}(\epsilon - V_{efec}(\vec{r}))\psi(\vec{r}) = 0 \tag{21}$$

con

$$V_{efec}(\vec{r}) = v(\vec{r}) + \begin{cases} v_{HF}(\vec{r}) \\ v_{KS}(\vec{r}) \end{cases} \tag{22}$$

siendo $v(\vec{r})$ periódico. Esto significa que

$$\psi(\vec{r}+\vec{R}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}\psi(\vec{r}) \tag{23}$$

y por lo tanto cada orbital dependerá del vector de onda $\vec{k}$, esto es $\psi_{\vec{k}}(\vec{r})$ y $\epsilon_{\vec{k}}$.

Ahora tratemos Hartree-Fock o Kohn-Sham

$$\nabla^2\psi(\vec{r}) + \frac{2m}{\hbar^2}(\epsilon - V_{efec}(\vec{r}))\psi(\vec{r}) = 0 \tag{21}$$

con

$$V_{efec}(\vec{r}) = v(\vec{r}) + \begin{cases} v_{HF}(\vec{r}) \\ v_{KS}(\vec{r}) \end{cases} \tag{22}$$

siendo $v(\vec{r})$ periódico.Esto significa que

$$\psi(\vec{r} + \vec{R}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}\psi(\vec{r}) \tag{23}$$

y por lo tanto cada orbital dependerá del vector de onda $\vec{k}$, esto es $\psi_{\vec{k}}(\vec{r})$ y $\epsilon_{\vec{k}}$.

Recordemos que

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^{N} \psi_i^*(\vec{r})\psi_i(\vec{r}) \tag{24}$$

pero ahora

$$\rho(\vec{r}) = \int_{PZB} d\vec{k} \sum_{i=1}^{N} \psi_{i,\vec{k}}^*(\vec{r})\psi_{i,\vec{k}}(\vec{r}) \tag{25}$$

En principio se requiere un número infinito de puntos $\vec{k}$ para evaluar la integral. En lugar de eso se hace un muestro de estos puntos para tener una suma en lugar de una integral.

$$\int_{PZB} d\vec{k} F(\vec{k}) \to \sum_{\vec{k}} w_{\vec{k}} F(\vec{k}) \tag{26}$$

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\alpha=1}^{M} \sum_{\mu=1}^{N_\alpha} c^{\alpha}_{\mu,\mathbf{k}} \Phi_{\mu,\mathbf{k}}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_\alpha). \tag{27}$$

Para satisfacer el teorema de Bloch las funciones localizadas son escritas como

$$\Phi_{\mu\in\alpha,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{g}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{g}} \chi_\mu(\mathbf{r} - \mathbf{r}_\alpha - \mathbf{g}). \tag{28}$$

Funciones localizadas

$$\mathbf{H}^{(\mathbf{k})}\mathbf{c}_{\mathbf{k}} = \epsilon_{\mathbf{k}}\mathbf{S}^{(\mathbf{k})}\mathbf{c}_{\mathbf{k}}. \tag{29}$$

con

$$(\mathbf{S})^{(\mathbf{k})}_{\nu\in\beta,\mu\in\alpha} = \sum_{\mathbf{m}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{m}} \int d\mathbf{r}\chi^*_\nu(\mathbf{r}-\mathbf{r}_\beta)\chi_\mu(\mathbf{r}-\mathbf{r}_\alpha-\mathbf{m}). \tag{30}$$

y

$$(\mathbf{H})^{(\mathbf{k})}_{\nu\in\beta,\mu\in\alpha} = \sum_{\mathbf{m}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{m}} \int d\mathbf{r}\chi^*_\nu(\mathbf{r}-\mathbf{r}_\beta)\hat{h}\chi_\mu(\mathbf{r}-\mathbf{r}_\alpha-\mathbf{m}). \tag{31}$$

$$\hat{h} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + v_{ef}(\mathbf{r}) \tag{32}$$