

UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI TRIESTE
DIPARTIMENTO DI FISICA TEORICA

DIAGRAMMA DI FASE
DI ELETTRONI
IN PIANI ACCOPPIATI

Francesco Rapisarda ¹⁶⁷

en

Tutore

Senatore

Prof. Gaetano Senatore

Univ. di Trieste

Coordinatore

Prof. Paolo Schiavon

Univ. di Trieste

Paolo Schiavon

Novembre 1995

DOTTORATO DI RICERCA IN FISICA

VIII CICLO - A.A. 1992-95

Indice

Indice	3
Introduzione	5
1 Il Metodo Monte Carlo	9
1.1 Metodi Monte Carlo quantistici	10
1.2 L'integrazione Monte Carlo	10
1.2.1 Il Monte Carlo Variazionale (VMC)	12
1.3 Il Monte Carlo quantistico di Diffusione (DMC)	13
1.3.1 Il campionamento d'importanza applicato al caso DMC	15
1.3.2 Il calcolo delle medie nel DMC	17
1.4 Termalizzazione e calcolo dell'errore statistico	18
1.5 La struttura nodale fermionica	20
1.6 L'ottimizzazione delle funzioni d'onda col metodo VMC	21
2 L'harmonium	25
2.1 Gli autostati esatti	26
2.2 La struttura nodale del tripletto S in campo centrale	28
2.3 L'ottimizzazione della funzione d'onda S del tripletto	30
3 Il gas di elettroni bidimensionale	33
3.1 Gli ingredienti del calcolo	34
3.1.1 La funzione d'onda per le fasi fluide omogenee	35
3.1.2 La funzione d'onda per la fase cristallina	38
3.2 Le condizioni periodiche al contorno e la procedura di Ewald	40
3.3 L'energia di stato fondamentale e il diagramma di fase	45
3.4 Proprietà strutturali	48
4 Il doppio strato elettronico	51
4.1 La funzione d'onda	52
4.2 L'energia di stato fondamentale dei piani elettronici accoppiati	53
4.3 L'inclusione di una quarta fase	53
4.4 Il diagramma di fase	54
4.5 Proprietà strutturali	63
Conclusioni	71

Ringraziamenti	75
A Le energie del gas di elettroni bidimensionale calcolate con il Monte Carlo quantistico	77
B Pseudopotenziali RPA per il sistema di piani accoppiati	81
6.1 La funzione d'onda per le fasi fluide omogenee	81
6.2 La funzione d'onda per il cristallo	84
C Le energie del doppio strato elettronico calcolate con il Monte Carlo quantistico	87
Bibliografia	101

Introduzione

Questa tesi è dedicata allo studio di alcuni sistemi fisici costituiti da elettroni svolto attraverso l'applicazione dei cosiddetti metodi Monte Carlo quantistici. Questi, basandosi su tecniche stocastiche permettono di ottenere informazioni estremamente affidabili sui sistemi in oggetto (in linea di principio esatte nel caso particolare del metodo Monte Carlo quantistico di Diffusione).

Per quanto i metodi Monte Carlo abbiano origine che va molto addietro nel tempo [1] e si fa risalire a Fermi, solo l'avvento dei moderni calcolatori ad alta velocità ha messo in risalto la loro applicabilità allo studio di sistemi quali atomi, molecole, o solidi. E accanto all'applicabilità, anche il fatto che essi sono un'alternativa ormai praticabile ai tradizionali metodi che riducono la complessità dei problemi affrontati mediante approssimazioni a singola particella. Inoltre il fatto che essi non si basino su approssimazioni di questo tipo conferisce loro il ruolo privilegiato di “banchi di prova” per il controllo della validità di teorie approssimate. In tutto questo però occorre tener presente l'avvertenza di Sokal [21]: “Il Monte Carlo è un metodo estremamente *cattivo*; esso va usato solo quando tutti i metodi alternativi sono peggiori”. Intendendo con ciò che il Monte Carlo (inteso come l'insieme di metodi stocastici) è in primo luogo un metodo numerico, e i metodi numerici offrono maggiori possibilità di errore; inoltre, è un metodo assai poco efficiente, e pertanto va usato solo allorchè gli altri metodi sono meno efficienti, o quando si desiderano informazioni realmente precise.

I metodi Monte Carlo di cui si è fatto uso nel corso di questo lavoro sono il Monte Carlo Variazionale, in essenza applicazione in ambito quantistico di un metodo generale di calcolo di integrali multidimensionali, e il Monte Carlo di Diffusione, intrinsecamente quantistico, in quanto fondato sul fatto che, riscrivendo l'equazione di Schrödinger in tempo immaginario, essa risulta simile ad un'equazione che regola il processo di evoluzione di una popolazione fittizia di entità nello spazio delle configurazioni del sistema. Il metodo Monte Carlo Variazionale (VMC) è descritto nella sez. 2.2; il Monte Carlo di Diffusione (DMC) in sez. 2.3. Nelle sezioni rimanenti del secondo capitolo si descrivono alcuni aspetti tecnici di entrambi i metodi, e il problema della struttura nodale delle funzioni d'onda per molti fermioni.

Il Capitolo 2 descrive l'applicazione di questi metodi ad un particolare sistema, il cosiddetto “harmonium” o “atomo di Hooke”. Esso è costituito da una coppia di elettroni in tre dimensioni, interagenti secondo l'ordinario potenziale coulombiano, e soggetti ad una forza di richiamo di tipo armonico. È stato dimostrato che per un insieme discreto e infinito di valori della costante elastica se ne possono determinare alcuni autostati [46, 47, 48, 49]. La conoscenza di proprietà esatte del sistema lo rende un ottimo banco di prova per il controllo

di teorie approssimate [48, 49] e per acquisire familiarità con metodi di calcolo come i metodi Monte Carlo. La rilevanza di questo sistema consiste anche nel fatto che un modello suggerito da alcuni autori [45] per descrivere una fase del gas di elettroni (*jellium*) tridimensionale consiste in una coppia di elettroni in una sfera neutralizzante di carica positiva. Il potenziale generato da una siffatta distribuzione di carica positiva è armonico all'interno della sfera. Nell'ipotesi che la funzione d'onda elettronica sia fortemente localizzata all'interno della sfera, l'hamiltoniana è in tutto assimilabile a quella dell'harmonium.

Nei capitoli successivi si descrivono i sistemi studiati. Essi hanno due aspetti comuni: in primo luogo sono sistemi costituiti da elettroni; essi sono inoltre *modelli* di sistemi realizzati in materiali ormai di uso comune in elettronica; l'aspetto modellistico comune sta nel fatto che anziché trattarsi di aggregazioni di atomi con nuclei quasi puntiformi, la carica nucleare è distribuita in modo uniforme nello spazio, così da assicurare la neutralità elettrica.

Il primo sistema (Cap. 4) è il gas elettronico bidimensionale. Questo è un modello rilevante per l'interfaccia semiconduttore/seminconduttore, o metallo/ossido/semiconduttore, o anche per elettroni sulla superficie dell'elio liquido. Il sistema è stato ed è tuttora oggetto di continuo studio per l'estremo interesse che rivestono i sistemi elettronici di dimensionalità ridotta. Essi infatti mostrano effetti di correlazione molto maggiori di quelli che si osservano in sistemi tridimensionali, per via del minore ruolo giocato dall'energia cinetica in sistemi con due soli gradi di libertà spaziali [20]. Il diagramma di fase per questo sistema è in prima approssimazione risultante dalla competizione tra tre fasi, due fasi fluide omogenee (la fase completamente polarizzata e quella completamente spolarizzata) e una fase cristallina (triangolare). Il regime di densità studiato è $5 \leq r_s \leq 75$ (r_s è legato alla densità media n_0 dalla formula $r_s a_B = 1/\sqrt{\pi n_0}$ con a_B raggio di Bohr). Come predetto sulla base di approcci approssimati [32, 33] il diagramma di fase di questo sistema è caratterizzato dalle seguenti transizioni di fase, al diminuire della densità (cioè al crescere di r_s): fluido spolarizzato–fluido polarizzato–cristallo triangolare. La prima transizione avviene a $r_s = 20 \pm 2$, la seconda a $r_s = 34 \pm 4$. Si è anche introdotta una funzione approssimante l'energia di correlazione delle fasi fluide che, riproducendo la corretta struttura dell'espansione dell'energia di correlazione ai termini dominanti in r_s , è di qualità migliore di quelle usate in precedenza.

Il *jellium* bidimensionale inoltre è da considerarsi come un caso limite del sistema riportato nel seguito della tesi, quello cioè di *due* gas elettronici bidimensionali accoppiati. Allorché i due gas elettronici si trovano a distanza infinita, infatti, ciascuno di essi è equivalente ad un *jellium* isolato; così pure allorché i due gas si trovano a distanza nulla. Quest'ultimo sistema è descritto nel Capitolo 5. Esso è stato studiato nell'approssimazione che sia inibito il *tunneling* da un piano all'altro. Questo curioso ibrido tra un sistema bidimensionale ed uno pienamente tridimensionale mostra effetti di correlazione ancora maggiori del precedente, per via del fatto che due elettroni su uno stesso piano sentono l'altro piano elettronico come una sorta di substrato polarizzabile, e questo cambia molto la natura della correlazione esistente tra loro [53]. L'effetto di ciò è quello di cambiare il diagramma di fase di sistemi accoppiati di questo tipo rispetto al corrispondente sistema isolato: il fenomeno della cristallizzazione avviene a densità maggiori che in un piano isolato. Inoltre altre fasi (oltre alle tre coinvolte nel caso del gas elettronico isolato) entrano in competizione, ad esempio la fase cristallina quadrata. Essa infatti minimizza l'energia di Madelung per cristalli bidimensionali accoppiati e distanze interpiano minori di quella in-piano.

Infine, un altro sistema ibrido che si presta ad uno studio simile a quello condotto nel caso del doppio strato elettronico è il sistema di uno strato di elettroni ed uno di lacune.

Negli ultimi anni questo tipo di sistemi è oggetto di indagine sia teorica che sperimentale, ed è nostra intenzione condurne uno studio approfondito mediante le tecniche di cui sopra.

1 Il Metodo Monte Carlo

La maggioranza dei sistemi fisici di interesse contiene un gran numero di gradi di libertà associati alla presenza di molte particelle, come gli elettroni di un atomo isolato, gli elettroni e gli ioni in una molecola, gli atomi di un sistema condensato. La descrizione delle proprietà di questi sistemi implica il calcolo di integrali multidimensionali, sia in regime classico che quantistico. Per un sistema classico la funzione di partizione di un gas di N atomi a temperatura T , interagenti secondo un potenziale di coppia V , è proporzionale all'integrale

$$Z = \int d\mathbf{R} \exp \left(-\frac{1}{k_B T} \sum_{i < j} V(r_{ij}) \right), \quad (1.1)$$

indicando con $\mathbf{R} = (\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$ l'insieme dei vettori posizione delle particelle. Così in regime quantistico sono ricorrenti integrali del tipo

$$\int \Psi(\mathbf{R})^* O \Psi(\mathbf{R}) d\mathbf{R} \quad (1.2)$$

dove O è l'operatore hermitiano rappresentante una generica osservabile.

La valutazione analitica di simili integrali è quasi sempre impossibile e l'applicazione delle usuali formule di quadratura con uso di suddivisioni più o meno regolari dell'insieme di integrazione è utile solo per basse dimensionalità dell'insieme stesso. Se infatti ϵ rappresenta l'accuratezza richiesta nel calcolo dell'integrale, d la dimensionalità dello spazio di integrazione e h^α l'accuratezza della formula di quadratura con un numero di punti $N_p \sim h^{-d}$, è evidente che il tempo macchina necessario risulta proporzionale alla potenza $\epsilon^{-\frac{d}{\alpha}}$. Il numero α è un intero dell'ordine dell'unità dipendente dalla particolare formula di integrazione usata; in alcuni casi la spaziatura dell'insieme non è regolare per ragioni di convenienza – per esempio nel caso di elettroni legati a nuclei, dove la suddivisione è tipicamente scelta secondo una distribuzione logaritmica.

I metodi Monte Carlo permettono invece la stima di integrali multidimensionali in modo efficiente. Per essere espliciti, essi permettono di valutare tali integrali con uno sforzo computazionale proporzionale a $\left(\frac{1}{\epsilon}\right)^2$, indipendentemente dalla dimensionalità dell'intervallo. Questo li rende seriamente competitivi rispetto ai metodi di quadratura, almeno per alte dimensionalità della regione di integrazione. L'idea essenziale di questi metodi è di valutare la funzione integranda in punti che sono più densi laddove la funzione integranda è maggiormente apprezzabile: ciò è realizzato con l'uso di tecniche stocastiche.

1.1 Metodi Monte Carlo quantistici

Entrambi i metodi Monte Carlo di cui si è fatto uso in questa tesi si basano sul calcolo di valori medi di operatori hermitiani su una funzione d'onda a molti corpi con spin totale fissato. L'uso di funzioni d'onda a *molti* corpi li rende alternativi e complementari ad altri metodi largamente in uso nella fisica computazionale che fanno invece uso dell'approssimazione a particella singola, e quindi di potenziali che approssimano la vera interazione tra particelle.

Il metodo Monte Carlo Variazionale (VMC) [2] parte da una forma analitica della funzione d'onda, dipendente da un insieme di parametri, e il calcolo del valor medio di un'osservabile, rappresentata da un operatore hermitiano O , si riduce al calcolo dell'integrale

$$\langle O \rangle = \frac{\int \Psi(\mathbf{R})^* O \Psi(\mathbf{R}) d\mathbf{R}}{\int |\Psi(\mathbf{R})|^2 d\mathbf{R}} \quad (1.3)$$

con tutte le considerazioni sull'applicabilità di metodi numerici fatta riguardo all'equazione (1.1).

Il Monte Carlo di Diffusione (DMC) [2] si fonda invece sull'assimilazione dell'equazione di Schrödinger in tempo immaginario con un'equazione di diffusione/crescita di popolazione. Esso permette in generale (con alcune limitazioni per sistemi fermionici) di calcolare valori di aspettazione *esatti* di osservabili sullo stato fondamentale del sistema a molti corpi. Esso è stato ed è tuttora oggetto di continuo studio per migliorarne la realizzazione pratica e le approssimazioni necessarie nel caso fermionico. Ma la precisione del DMC richiede un prezzo da pagare. Esso si presenta sotto forma di simulazioni estremamente lunghe, e quindi di tempo-macchina spesso proibitivo, in particolare per sistemi estesi.

Finora i metodi Monte Carlo quantistici sono stati applicati con ottimi risultati ad un vasto insieme di sistemi fisici, che va dagli atomi isolati (per i quali lo sforzo computazionale scala come $Z^{5.5 \div 6.5}$) [3] alle molecole [4], da modelli di liquidi quantistici (come il *jellium* oggetto del presente studio) [5] a sistemi estesi realistici (ad esempio la grafite [6]). Nel seguito svolgeremo una breve trattazione di entrambi i metodi, il VMC ed il DMC.

1.2 L'integrazione Monte Carlo

Mostriamo adesso come sia possibile calcolare integrali multidimensionali con sforzo computazionale indipendente dalla dimensionalità. Supponiamo di voler calcolare

$$I = \int_V f(\mathbf{R}) d\mathbf{R}, \quad (1.4)$$

dove V è un volume in uno spazio d -dimensionale. Considerata una qualsiasi funzione di probabilità $w(\mathbf{R})$ ($w(\mathbf{R}) \geq 0$),

$$\int_V w(\mathbf{R}) d\mathbf{R} = 1, \quad (1.5)$$

per il teorema del limite centrale si può scrivere

$$I = \int_V w(\mathbf{R}) \frac{f(\mathbf{R})}{w(\mathbf{R})} d\mathbf{R} \simeq \frac{1}{M} \sum_{i=1}^M \frac{f(\mathbf{R}_i)}{w(\mathbf{R}_i)}, \quad (1.6)$$

dove i punti $\{\mathbf{R}_i\}$ costituiscono un campione statistico distribuito con probabilità w . L'eguaglianza approssimata (1.6) vale entro un'incertezza di natura statistica dovuta alla finitezza del

campionamento $\{\mathbf{R}_i\}$ e proporzionale a $1/\sqrt{M}$, e quindi il tempo-macchina per la stima dell'integrale è proporzionale a $1/\epsilon^2$, se ϵ è la precisione desiderata.

La procedura con cui si produce l'insieme $\{\mathbf{R}_i\}$ distribuito secondo la w prende il nome di "campionamento d'importanza". L'algoritmo classico di Metropolis [7] realizza il campionamento d'importanza. Esso viene formulato come segue. Scelto un vettore \mathbf{R}_0 iniziale, se ne fa uno spostamento in una nuova posizione $\mathbf{R}_0 \rightarrow \mathbf{R}_1 = \mathbf{R}_0 + \vec{\xi}$, dove $\vec{\xi}$ è una variabile casuale d -dimensionale. Tipicamente $\vec{\xi}$ è distribuita in modo uniforme in un ipercubo di lato Δ . La nuova posizione viene quindi accettata con probabilità

$$A(\mathbf{R}_0, \mathbf{R}_1) = \min \left[1, \frac{w(\mathbf{R}_1)}{w(\mathbf{R}_0)} \right]. \quad (1.7)$$

A partire da questa posizione (che può essere differente o uguale alla prima, a seconda della probabilità di accettazione) si compie un altro spostamento di prova del tipo $\mathbf{R}_1 \rightarrow \mathbf{R}_2 = \mathbf{R}_1 + \vec{\xi}$, e si accetta la mossa di prova secondo la (1.7). In questo modo l'algoritmo genera una successione di punti $\mathbf{R}_0 \dots \mathbf{R}_M$ distribuiti secondo la probabilità w . Il punto \mathbf{R} che "assume" ad ogni passo della procedura i valori $\{\mathbf{R}_i\}$ viene chiamato convenzionalmente *walker*.

Per dimostrare che l'algoritmo basato sul processo di accettazione/rifiuto (1.7) genera configurazioni distribuite secondo w basta considerare il caso di un gran numero di *walkers* che partono da punti iniziali differenti e si muovono in maniera indipendente nello spazio delle configurazioni [8]. Indicando con $N_n(\mathbf{R})$ la loro densità nel punto \mathbf{R} dopo n passi di simulazione e con $P(\mathbf{R}, \mathbf{R}')$ quella che compiano lo spostamento $\mathbf{R} \rightarrow \mathbf{R}'$, il numero di *walkers* che si spostano da \mathbf{R} a \mathbf{R}' al $(n+1)$ -mo passo sarà dato da

$$\Delta N(\mathbf{R}) = N_n(\mathbf{R})P(\mathbf{R}, \mathbf{R}') - N_n(\mathbf{R}')P(\mathbf{R}', \mathbf{R}) = N_n(\mathbf{R}')P(\mathbf{R}, \mathbf{R}') \left(\frac{N_n(\mathbf{R})}{N_n(\mathbf{R}')} - \frac{P(\mathbf{R}', \mathbf{R})}{P(\mathbf{R}, \mathbf{R}')} \right). \quad (1.8)$$

All'equilibrio di popolazione $\Delta N(\mathbf{R}) = 0$ e quindi è verificata la *condizione di bilancio dettagliato*

$$\frac{N_n(\mathbf{R})}{N_n(\mathbf{R}')} = \frac{P(\mathbf{R}', \mathbf{R})}{P(\mathbf{R}, \mathbf{R}')} \quad (1.9)$$

D'altronde, la probabilità di compiere uno spostamento $\mathbf{R} \rightarrow \mathbf{R}'$ può essere scritta nella forma

$$P(\mathbf{R}, \mathbf{R}') = T(\mathbf{R}, \mathbf{R}')A(\mathbf{R}, \mathbf{R}') \quad (1.10)$$

con $T(\mathbf{R}, \mathbf{R}')$ che rappresenta la probabilità di proporre la mossa $\mathbf{R} \rightarrow \mathbf{R}'$ e $A(\mathbf{R}, \mathbf{R}')$ data dalla (1.7). Nel caso in cui l'algoritmo proposto sia tale da verificare l'uguaglianza

$$T(\mathbf{R}, \mathbf{R}') = T(\mathbf{R}', \mathbf{R}) \quad (1.11)$$

cioè la probabilità di fare una mossa sia pari a quella di fare la mossa inversa, all'equilibrio

$$\frac{N_n(\mathbf{R})}{N_n(\mathbf{R}')} = \frac{A(\mathbf{R}', \mathbf{R})}{A(\mathbf{R}, \mathbf{R}')} \quad (1.12)$$

Se $w(\mathbf{R}) \geq w(\mathbf{R}')$ allora $A(\mathbf{R}', \mathbf{R}) = 1$ e quindi

$$A(\mathbf{R}, \mathbf{R}') = \frac{w(\mathbf{R}')}{w(\mathbf{R})} \quad (1.13)$$

altrimenti

$$A(\mathbf{R}', \mathbf{R}) = \frac{w(\mathbf{R})}{w(\mathbf{R}')}. \quad (1.14)$$

In entrambi i casi la popolazione all'equilibrio è tale da soddisfare¹

$$\frac{N_n(\mathbf{R})}{N_n(\mathbf{R}')} = \frac{w(\mathbf{R})}{w(\mathbf{R}')} \quad (1.16)$$

e quindi i *walkers* seguono la distribuzione di probabilità w .

L'algoritmo di Metropolis nella formulazione classica ha il difetto che i punti $\{\mathbf{R}_i\}$ campionati in successione sono correlati, con conseguente perdita di efficienza computazionale. Il punto \mathbf{R}_{i+1} sarà infatti prossimo a \mathbf{R}_i , e conseguentemente i valori $f(\mathbf{R}_i)/w(\mathbf{R}_i)$ saranno molto simili. Indicando con T_{corr} il tempo caratteristico con cui i valori $f(\mathbf{R}_i)/w(\mathbf{R}_i)$ in configurazioni successive perdono la correlazione, il numero di osservazioni statisticamente indipendenti è solo M/T_{corr} . È quindi utile ridurre al massimo il tempo di correlazione; per far ciò, occorre essere in grado di fare mosse di grande ampiezza, pur mantenendo un'elevata probabilità di accettazione. A questo scopo sono stati sviluppati algoritmi che propongono mosse secondo funzioni $T(\mathbf{R}, \mathbf{R}')$ in cui \mathbf{R}' dipenda parametricamente da \mathbf{R} [9].

1.2.1 Il Monte Carlo Variazionale (VMC)

Come detto in precedenza, questo metodo si riduce al calcolo numerico di integrali che forniscono il valore di aspettazione delle osservabili quantistiche sulla funzione d'onda. Un particolare ruolo è ovviamente svolto dall'osservabile energia, rappresentato dall'operatore hamiltoniano: il principio variazionale stabilisce che il valore di aspettazione dell'hamiltoniano su qualsiasi funzione d'onda è sempre maggiore o al più uguale all'energia di stato fondamentale. Questa proprietà è sfruttata nella procedura di ottimizzazione della funzione d'onda: partendo da una sua forma analitica dipendente da un insieme di parametri, il valore di aspettazione dell'hamiltoniano è esso stesso funzione dei parametri, e può quindi essere minimizzato al fine di trovare lo stato fondamentale del sistema – nel caso rarissimo in cui esso sia rappresentabile nella forma analitica scelta – o più di frequente una sua buona approssimazione.

L'espressione "Monte Carlo Variazionale" viene spesso impropriamente usata nel gergo per designare la semplice procedura di calcolo del valore di aspettazione di osservabili fisiche su una funzione d'onda fissata, senza peraltro ottimizzarne la dipendenza parametrica. Nel seguito faremo spesso uso di tale espressione in questo senso.

La spiegazione del metodo in esame è presto detta: data una funzione d'onda di prova a norma finita Ψ_T (supposta lecitamente reale, per via dell'invarianza per inversione temporale dell'equazione di Schrödinger [10]) il valore di aspettazione di qualunque osservabile O è dato da

$$\langle O \rangle = \frac{\langle \Psi_T | O | \Psi_T \rangle}{\langle \Psi_T | \Psi_T \rangle}. \quad (1.17)$$

¹È facile verificare che se $T(\mathbf{R}, \mathbf{R}') \neq T(\mathbf{R}', \mathbf{R})$ è sufficiente rimpiazzare la (1.7) con

$$A(\mathbf{R}, \mathbf{R}') = \min \left[1, \frac{T(\mathbf{R}, \mathbf{R}')w(\mathbf{R}')}{T(\mathbf{R}', \mathbf{R})w(\mathbf{R})} \right] \quad (1.15)$$

affinchè la (1.16) sia ancora soddisfatta.

Indicando con \mathbf{R} il vettore posizione dell'insieme di N particelle si può scrivere

$$\langle O \rangle = \frac{\int \Psi_T(\mathbf{R}) O \Psi_T(\mathbf{R}) d\mathbf{R}}{\int \Psi_T(\mathbf{R})^2 d\mathbf{R}} = \frac{\int \Psi_T(\mathbf{R})^2 \frac{O \Psi_T(\mathbf{R})}{\Psi_T(\mathbf{R})} d\mathbf{R}}{\int \Psi_T(\mathbf{R})^2 d\mathbf{R}}. \quad (1.18)$$

È chiaro quindi come l'algoritmo di Metropolis possa essere usato in modo efficiente per calcolare questo tipo di integrali: l'assimilazione

$$w(\mathbf{R}) = \frac{\Psi_T(\mathbf{R})^2}{\int \Psi_T(\mathbf{R})^2 d\mathbf{R}}, \quad (1.19)$$

$$f(\mathbf{R}) = \frac{O \Psi_T(\mathbf{R})}{\Psi_T(\mathbf{R})} = O_{loc}(\mathbf{R}),$$

riporta infatti alle considerazioni fatte in precedenza sull'efficienza dell'integrazione con il metodo di Metropolis. $O_{loc}(\mathbf{R})$ viene chiamato "operatore locale".

Il vettore iniziale \mathbf{R}_0 della procedura di Metropolis è scelto arbitrariamente. Solitamente esso corrisponde a posizioni casuali delle particelle; nel caso delle simulazioni per il gas di elettroni le particelle sono inizialmente disposte in prossimità dei siti di un reticolo cristallino. In generale quindi il vettore di partenza si potrà trovare in una regione in cui la distribuzione di probabilità Ψ_T^2 è piccola. Si rende quindi necessario un processo preliminare di simulazione con l'algoritmo di Metropolis (eventualmente modificato per maggiore efficienza) alla fine del quale il *walker* perda memoria della propria posizione iniziale.

Per quanto detto in precedenza la successione delle configurazioni $\{\mathbf{R}_i\}$ realizzata con questa procedura per mezzo di un calcolo sufficientemente lungo è un campione statistico distribuito nello spazio delle configurazioni secondo la distribuzione di probabilità

$$\frac{\Psi_T(\mathbf{R})^2}{\int \Psi_T(\mathbf{R})^2 d\mathbf{R}}. \quad (1.20)$$

L'eventuale presenza di nodi nella funzione d'onda (quali, ad esempio, quelli derivanti dalla statistica fermionica delle particelle) non è tale da compromettere l'ergodicità del processo di cammino casuale: per assicurare ciò è sufficiente che l'estensione massima delle mosse Δ sia sufficientemente grande da permettere di oltrepassare la superficie nodale [11].

1.3 Il Monte Carlo quantistico di Diffusione (DMC)

Come detto in precedenza, questo metodo consiste nello sfruttare l'analogia esistente tra l'equazione di Schrödinger scritta nella variabile tempo immaginario ($\tau = it$) ed un'equazione che regola l'evoluzione di una popolazione soggetta a processo di evoluzione (nascita/morte) e di diffusione. L'esempio più citato e calzante è quello dell'evoluzione di una popolazione di batteri non interagenti posti in un recipiente costituito dallo spazio delle configurazioni del sistema fisico in esame. L'equazione di Schrödinger per un sistema di N particelle soggette al potenziale V , inizialmente scritta in tempo reale come

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 \Psi + V(\mathbf{R}) \Psi \quad (1.21)$$

in seguito alla trasformazione $t \rightarrow it$ diviene

$$-\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 \Psi + V(\mathbf{R})\Psi. \quad (1.22)$$

Ridefinendo lo zero dell'energia tramite un'energia "di prova" E_T la precedente equazione diviene

$$-\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 \Psi + (V(\mathbf{R}) - E_T)\Psi. \quad (1.23)$$

L'obiettivo è quello di raggiungere la soluzione dell'equazione di Schrödinger indipendente dal tempo. Essa può essere raggiunta come soluzione stazionaria della precedente. Infatti, operando uno sviluppo della funzione Ψ sulla base $\{\phi_j\}$ di autostati dell'hamiltoniano H

$$\Psi(\mathbf{R}, t) = \sum_j c_j \exp(-(E_j - E_T)t) \phi_j(\mathbf{R}), \quad (1.24)$$

per tempi sufficientemente lunghi solo il termine di più bassa energia E_0 sopravvive. Pertanto, se Ψ non è ortogonale allo stato fondamentale ϕ_0 di H , la soluzione asintotica sarà

$$\Psi(\mathbf{R}, t) = c_0 \exp(-(E_0 - E_T)t) \phi_0(\mathbf{R}) \quad (1.25)$$

per cui se E_T coincide con l'energia del fondamentale E_0 la funzione asintotica è una soluzione stazionaria dell'equazione (1.23). Viceversa, allorchè, modificando opportunamente E_T , si raggiunge uno stato stazionario, il valore di E_T che rende stazionaria la soluzione è l'energia dello stato fondamentale.

Nell'ipotesi in cui la funzione Ψ sia non negativa, cioè nel caso di bosoni o di particelle distinguibili nello stato fondamentale, essa (e non il suo modulo quadro) può essere vista come una densità di probabilità. In assenza di potenziale la (1.23) sarebbe identica ad un'equazione della diffusione nello spazio delle configurazioni,

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = D \nabla^2 \rho \quad (1.26)$$

(dove $D = \frac{\hbar}{2m}$ è la costante di diffusione) il cui propagatore è notoriamente [12] dato dalla funzione

$$G(\mathbf{R} \rightarrow \mathbf{R}', \tau) = \frac{1}{(4\pi D\tau)^{\frac{d}{2}}} \exp\left(\frac{-(\mathbf{R}' - \mathbf{R})^2}{4D\tau}\right), \quad (1.27)$$

con d dimensione dello spazio in cui avviene il processo di diffusione, τ passo temporale di propagazione.

D'altra parte, se il laplaciano al secondo membro della (1.23) fosse assente, essa sarebbe invece un'equazione di crescita, che descrive processi di moltiplicazione come per esempio il decadimento radioattivo o i processi di crescita e morte in una popolazione.

Pertanto, l'intera equazione può essere simulata nella forma di una combinazione di un processo di diffusione ed uno di crescita/morte (*branching*), in cui il numero di configurazioni diffuse (*walkers*) cresce o diminuisce in ogni punto dello spazio a seconda della densità degli altri *walkers*.

Il propagatore esatto per questo tipo di equazioni non è noto, ma una forma approssimata valida nel limite di τ piccoli è data dal prodotto dei propagatori dei processi individuali di diffusione e *branching* [13]

$$G(\mathbf{R} \rightarrow \mathbf{R}', \tau) = \frac{1}{(4\pi D\tau)^{\frac{d}{2}}} \exp\left(\frac{-(\mathbf{R}' - \mathbf{R})^2}{4D\tau}\right) \exp\left(-\tau \frac{\frac{1}{2}(V(\mathbf{R}') + V(\mathbf{R})) - E_T}{\hbar}\right) + O(\tau^2) \quad (1.28)$$

con un errore del secondo ordine in τ [4, 13].

La funzione di Green per il processo di diffusione/*branching* di eq. (1.23) essendo affetta da un errore di second'ordine in τ è esatta solo nel limite di passo temporale nullo. Pertanto, ogni valore di aspettazione calcolato mediante simulazioni a passo temporale τ finito è affetto da un errore sistematico. Esistono due metodi per la rimozione di tale errore sistematico: l'estrapolazione a passo temporale nullo e il calcolo con passo molto piccolo [4, 13]. Il primo consiste nello svolgere un insieme di simulazioni a passo temporale via via decrescente, e nel fare un'estrapolazione dei valori di aspettazione calcolati nelle simulazioni in funzione del passo di simulazione, secondo la legge

$$\langle O \rangle = O_0 + \sum_{i=1}^n a_i \tau^{\frac{i}{2}}. \quad (1.29)$$

In particolare, la legge di estrapolazione per l'energia è del tipo

$$\langle H \rangle = E_0 + \sum_{i=2}^n a_i \tau^{\frac{i}{2}} \quad (1.30)$$

dove la potenza $\tau^{\frac{1}{2}}$ dev'essere inclusa nel solo caso fermionico in algoritmi che prevedono l'eliminazione di *walkers* che attraversano superfici nodali.

Questa procedura è di fatto equivalente a quella di calcolo con passo temporale estremamente piccolo. Nel caso di simulazioni per gas elettronici bidimensionali isolati o accoppiati il limite inferiore alla probabilità di accettazione delle mosse è il 99.94% [4, 14], come risulta evidente dalla Fig. (1.1).

L'errore può altresì essere eliminato ricorrendo al metodo Monte Carlo con Funzione di Green [2].

1.3.1 Il campionamento d'importanza applicato al caso DMC

In sistemi in cui il potenziale V della (1.21) ha delle divergenze, ogniqualvolta V calcolato per una configurazione \mathbf{r} diviene molto minore di zero (come per esempio nel caso di sistemi atomici) il *walker* corrispondente si moltiplica molto, mentre quando V diviene molto maggiore di zero il *walker* ha bassa probabilità di sopravvivere. Questo comporta una grande instabilità nella popolazione di *walkers* e quindi grandi incertezze statistiche nella stima dei valori medi.

Nello sviluppo del DMC sono state inizialmente considerate soluzioni empiriche di questo problema, in particolare per sistemi coulombiani. Per esempio, per sistemi atomici e molecolari Anderson [15] usa un'energia potenziale media per elettroni prossimi ad un nucleo di

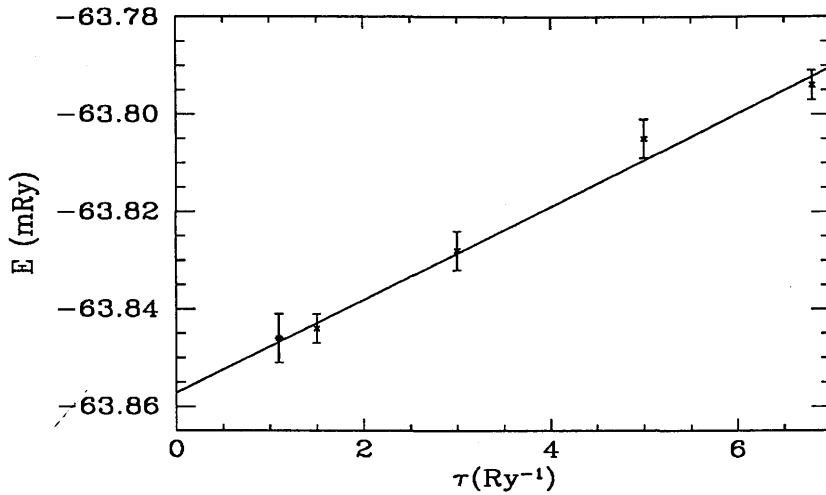


Figura 1.1: Estrapolazione al limite $\tau = 0$ dell'energia totale per particella secondo la legge $E_\tau = E_0 + \alpha\tau$ nel gas elettronico bidimensionale polarizzato al valore del parametro di densità $r_s = 30$ per un sistema di 57 particelle in condizioni periodiche al contorno. Qui $E_0 = -0.063857(4)$ Ry, $\alpha = 9.6 \cdot 10^{-6}$ Ry², con $\chi^2 = 1.73$. Il valore calcolato con probabilità di accettazione 99.94% è pari a $-0.063846(5)$ Ry (cfr. Tab (A.2)), rappresentato dal punto a $\tau = 1.1$.

carica Z data da

$$\langle V \rangle = -\frac{3}{2} \frac{Z}{r_Z} \quad (1.31)$$

dove r_Z , raggio della sfera in cui vale quest'approssimazione, è determinato dalla condizione che la molteplicità del *walker* non sia superiore a 1000.

La soluzione oggi maggiormente in uso, in quanto ha dato i risultati più soddisfacenti, è data dall'applicazione del campionamento d'importanza [4, 8, 13, 16]. Come detto in precedenza nel caso del VMC, esso permette di modificare la distribuzione di probabilità con cui si campiona lo spazio al fine di aumentare l'efficienza di campionamento. Esso consiste nel moltiplicare l'eq. (1.23) per una funzione d'onda di prova, Ψ_T , e nel riscriverla in termini di una nuova distribuzione di probabilità data da

$$f(\mathbf{R}, t) = \Psi(\mathbf{R}, t)\Psi_T(\mathbf{R}). \quad (1.32)$$

L'espressione che si ottiene è dunque

$$-\hbar \frac{\partial f(\mathbf{R}, t)}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 f + \left(\frac{H\Psi_T(\mathbf{R})}{\Psi_T(\mathbf{R})} - E_T \right) f + \frac{\hbar^2}{2m} \nabla \cdot (f\mathbf{F}_Q(\mathbf{R})) \quad (1.33)$$

con

$$\mathbf{F}_Q(\mathbf{R}) = \nabla \ln |\Psi_T(\mathbf{R})|^2. \quad (1.34)$$

L'equazione (1.33), che incorpora il campionamento d'importanza attraverso la funzione Ψ_T è un'equazione della diffusione per la densità $f(\mathbf{R}, t)$. Il termine di *branching* diviene ora proporzionale alla quantità $E_L(\mathbf{R}) - E_T$ con $E_L = H\Psi_T/\Psi_T$ "energia locale" definita a partire dall'espressione di operatore locale data in precedenza. È quindi chiaro come,

nel caso di buone funzioni d'onda di prova Ψ_T , l'energia locale tenda a non essere più singolare. In particolare, nel caso limite in cui Ψ_T coincida con la vera funzione d'onda dello stato fondamentale del sistema, il termine di *branching* sarà una costante eliminabile dall'equazione mediante un'opportuna scelta di E_T . In pratica, per eliminare un effetto di moltiplicazione selvaggia ed incontrollata dei *walkers*, occorre scegliere una funzione d'onda di prova tale da dare un'energia locale il più possibile costante. In particolare, la Ψ_T deve avere il corretto comportamento allorchè due particelle (siano esse due elettroni o un elettrone ed un nucleo, per sistemi atomici/molecolari) si avvicinano dando luogo alla divergenza coulombiana ("condizione di cuspidè", Eq. (3.4)) [17].

Nell'eq. (1.33) compare anche un altro termine, $\frac{\hbar^2}{2m} \nabla \cdot (f \mathbf{F}_Q(\mathbf{R}))$, che sostanzialmente aggiunge un processo di deriva (*drift*) a quello di pura diffusione. Esso viene generalmente indicato con il nome di "forza quantistica", per via del fatto che l'Eq. (1.33), in assenza del termine di *branching* richiama un'equazione di Fokker-Planck [18, 19], e quindi \mathbf{F}_Q dev'essere identificata con una forza esterna agente sui *walkers*. L'effetto della presenza del termine di *drift* è quello di spingere i *walkers* lontano dalle regioni di bassa probabilità, in particolare lontano dalle superfici nodali, e di far loro campionare maggiormente le regioni di massimo valore della $|\Psi_T|^2$.

Il propagatore per l'equazione della diffusione con campionamento d'importanza è anch'esso ignoto; un'approssimazione al second'ordine nell'incremento temporale τ è data da [4, 13]

$$G(\mathbf{R} \rightarrow \mathbf{R}', \tau) = \frac{1}{(4\pi D\tau)^{-\frac{d}{2}}} \exp\left(\frac{(-(\mathbf{R}' - \mathbf{R} - D\tau \mathbf{F}_Q(\mathbf{R}))^2)}{4D\tau}\right) \quad (1.35)$$

$$\exp\left(-\frac{(\frac{1}{2}(E_L(\mathbf{R}') + E_L(\mathbf{R})) - E_T)\tau}{\hbar}\right) + O(\tau^2). \quad (1.36)$$

La distribuzione di probabilità gaussiana ha un valor medio che si sposta con velocità di deriva $D\mathbf{F}_Q$ e un'ampiezza che cresce nel tempo come $\sqrt{\tau}$. Il fattore esponenziale dipendente dall'energia locale rappresenta una variazione nella normalizzazione e deriva dal termine di *branching*.

1.3.2 Il calcolo delle medie nel DMC

In pratica, nel DMC con campionamento d'importanza (d'ora in poi indicato semplicemente con DMC) un insieme iniziale di configurazioni $\{\mathbf{R}_i\}$ campionato da una densità di probabilità iniziale $f(\mathbf{R}, 0)$ (tipicamente coincidente con la $|\Psi_T(\mathbf{R})|^2$) viene fatto evolvere nel tempo secondo l'equazione della diffusione (1.33) e raggiunge la distribuzione di equilibrio per tempo sufficientemente lungo. Asintoticamente le configurazioni sono dunque campionate secondo la densità di probabilità *mista*

$$f(\mathbf{R}, \infty) = \frac{\phi_0(\mathbf{R})\Psi_T(\mathbf{R})}{\int d\mathbf{R}\phi_0(\mathbf{R})\Psi_T(\mathbf{R})} \quad (1.37)$$

e possono essere usate per calcolare l'*estimatore misto* dell'operatore O [2]

$$\langle O \rangle_{mix} = \frac{\int \phi_0(\mathbf{R}) O \Psi_T(\mathbf{R}) d\mathbf{R}}{\int \phi_0(\mathbf{R}) \Psi_T(\mathbf{R}) d\mathbf{R}} = \frac{\int \phi_0(\mathbf{R}) \Psi_T(\mathbf{R}) \frac{O \Psi_T(\mathbf{R})}{\Psi_T(\mathbf{R})} d\mathbf{R}}{\int \phi_0(\mathbf{R}) \Psi_T(\mathbf{R}) d\mathbf{R}} \simeq \frac{1}{M} \sum_{i=1}^M O_L(\mathbf{R}_i). \quad (1.38)$$

Solo nel caso di operatori commutanti con l'hamiltoniano l'estimatore misto coincide con il valore di aspettazione sullo stato fondamentale; in generale, quando tale proprietà di commutazione non sussista, l'errore che si commette nell'estimatore misto è del primo ordine nella differenza tra funzione d'onda di prova e vero stato fondamentale del sistema, ossia, scrivendo $|\phi_0\rangle = |\Psi_T\rangle + \delta|\Psi\rangle$,

$$\langle O \rangle_{mix} \simeq \frac{\langle \phi_0 | O | \phi_0 \rangle}{\langle \phi_0 | \phi_0 \rangle} + O(\delta). \quad (1.39)$$

Si possono migliorare le stime dei valori di aspettazione di operatori non commutanti con H mediante gli estimatori *estrapolati* che forniscono delle stime con errore del second'ordine in δ :

$$\langle O \rangle_{extr} = 2 \langle O \rangle_{mix} - \langle O \rangle_{VMC} \quad (1.40)$$

oppure

$$\langle O \rangle_{extr} = \frac{\langle O \rangle_{mix}^2}{\langle O \rangle_{VMC}} \quad (1.41)$$

con $\langle O \rangle_{VMC}$ valore di aspettazione calcolato con il VMC.

Alcuni estimatori esatti per calcolare valori di aspettazione sullo stato fondamentale sono stati proposti [20]; essi però inducono grandi errori statistici, e nel corso di questo lavoro non se ne è fatto uso.

1.4 Termalizzazione e calcolo dell'errore statistico

È necessario spendere qualche parola riguardante due problemi fondamentali da affrontare in queste simulazioni: il *bias* iniziale e l'autocorrelazione all'equilibrio [21, 22].

Data l'arbitrarietà della scelta iniziale di \mathbf{R} , la distribuzione di partenza non coincide con la distribuzione stazionaria desiderata ("transiente iniziale"). Si rende quindi necessario un processo preliminare di simulazione in cui il sistema perda progressivamente memoria della configurazione iniziale delle particelle (termalizzazione o "equilibratura"), altrimenti il calcolo delle medie (1.6) necessario per la stima dei valori di aspettazione sarà affetto da un errore sistematico (*bias*). Ma come fare per stimare il tempo di equilibratura? È costume determinarlo empiricamente esaminando il grafico della media cumulativa di alcune osservabili giudicate significative (energia totale, cinetica o potenziale, per fare alcuni esempi) nel corso della simulazione e osservando quando il transiente iniziale sembra scomparire. Chiaramente questa procedura non protegge dalla possibilità di *metastabilità*. In altri termini può apparire che l'equilibrio sia stato raggiunto ma in realtà il sistema può trovarsi in una regione dello spazio delle configurazioni ancora molto lontana dall'equilibrio e da cui ha poca probabilità di uscire. Empiricamente la maniera migliore per accertarsi di non essere incorsi in tale caso è quella di monitorare un gran numero di osservabili e di fare diverse simulazioni che differiscono per le condizioni iniziali controllando se le stime dei tempi di termalizzazione fatte nelle diverse simulazioni sono consistenti.

Veniamo al secondo problema: l'algoritmo di Metropolis nel campionamento di una distribuzione fornisce configurazioni successive \mathbf{R}_i non statisticamente indipendenti, per il modo stesso in cui sono state generate: \mathbf{R}_{i+1} sarà infatti in generale prossimo a \mathbf{R}_i . Pertanto, sebbene alla fine del processo di simulazione le configurazioni siano distribuite secondo la (1.20) o la (1.32), esse sono correlate, così come i corrispondenti valori degli operatori locali.

Bisogna quindi tenerne conto nella stima della varianza degli operatori locali [21, 22, 23]: l'espressione

$$\sigma^2(O) = \frac{1}{M} \left(\sum_{i=1}^M O_{loc}^2(\mathbf{R}_i) - \left(\frac{1}{M} \sum_{i=1}^M O_{loc}(\mathbf{R}_i) \right)^2 \right) \quad (1.42)$$

è valida solo nel caso di quantità statisticamente indipendenti; in caso contrario essa offre solo una sottostima della reale varianza e deve essere corretta con un fattore T_{corr} , rappresentante una stima del "tempo di correlazione" tra i dati $O_{loc}(\mathbf{R}_i)$. Se i dati presentano un tempo di correlazione T_{corr} la varianza reale sarà pari a $T_{corr}\sigma^2(O)$. L'errore statistico sulla stima dei valori (1.18) è dato dal rapporto $\frac{\sigma\sqrt{T_{corr}}}{\sqrt{M-1}}$.

Esistono vari modi per stimare il tempo di correlazione di grandezze non statisticamente indipendenti e l'errore statistico corrispondente: il primo è quello di calcolarlo direttamente a partire dalla funzione di autocorrelazione, definito per una generica funzione f dall'espressione [8, 21, 22]

$$C(k) = \frac{\langle f_i f_{i+k} \rangle - \langle f_i \rangle^2}{\langle f_i^2 \rangle - \langle f_i \rangle^2} \quad (1.43)$$

dove f_i è il valore della funzione all' i -ma mossa, e

$$\langle f_i f_{i+k} \rangle = \frac{1}{M-k} \sum_{i=1}^{M-k} f(\mathbf{R}_i) f(\mathbf{R}_{i+k}). \quad (1.44)$$

T_{corr} sarà allora dato dall'espressione

$$T_{corr} = \frac{1}{2} \sum_{k=-\infty}^{\infty} c(k). \quad (1.45)$$

Un'alternativa è offerta dalla stima a blocchi [22, 23]. Raggruppando i dati in N_b blocchi ciascuno di lunghezza n_b , si calcola il valor medio per ognuno di essi

$$\langle f \rangle_b = \frac{1}{n_b} \sum_{i=1}^{n_b} f(\mathbf{R}_i) \quad (1.46)$$

dove la somma corre solo sulle configurazioni del blocco b . Si stima poi la varianza delle medie di blocco

$$\sigma^2(\langle f \rangle_b) = \frac{1}{N_b} \sum_{b=1}^{N_b} (\langle f \rangle_b - \langle f \rangle_{run})^2 \quad (1.47)$$

($\langle f \rangle_{run}$ è la media calcolata lungo tutta la simulazione) e da un grafico della funzione

$$s(n_b) = n_b \frac{\sigma^2(\langle f \rangle_b)}{\sigma^2(f)} \quad (1.48)$$

in funzione di $\sqrt{n_b}$ si osserva quando viene raggiunta una saturazione della $s(n_b)$. Il valore di saturazione è il doppio del tempo di correlazione cercato.

La scelta del parametro Δ nel VMC (o del corrispondente step temporale τ del DMC) corrisponde a probabilità di accettazione differenti: più piccolo esso è, maggiore è la probabilità di accettare gli spostamenti di prova. Per converso, maggiore l'ampiezza delle mosse,

minore la probabilità di accettazione. Nel DMC la necessità di ridurre l'errore dovuto allo step temporale finito impone dei limiti superiori alla scelta di τ . Per quanto riguarda il VMC, invece, non ci sono limitazioni di principio alla scelta di Δ . Ad un primo sguardo può sembrare conveniente scegliere Δ piccolo, al fine di campionare lo spazio delle configurazioni con maggiore accettazione, tuttavia due considerazioni si oppongono a questa tesi: in primo luogo, occorrerà un gran numero di mosse "piccole" per campionare opportunamente tutta la regione significativa dello spazio delle configurazioni; inoltre due configurazioni che differiscono per un piccolo incremento $\vec{\xi}$ avranno valori dell'energia molto vicini, pertanto l'errore statistico sulla stima dell'integrale (1.18) aumenterà dato che il tempo di correlazione tra stime successive $A_{loc}(\mathbf{R}_i)$ crescerà corrispondentemente. È quindi necessario trovare un opportuno compromesso tra aumento dell'efficienza di campionamento e riduzione del tempo di correlazione. Una regola empirica stabilisce che il valore ottimale di Δ è tale da dare una probabilità di accettazione prossima al 50%.

1.5 La struttura nodale fermionica

Dall'analisi condotta finora sembra che il metodo DMC sia adattabile solo ai casi in cui la funzione d'onda è positiva ovunque (in generale, sia di segno definito, giacché una funzione d'onda sempre negativa può essere moltiplicata per un opportuno fattore di fase senza che le considerazioni fatte finora perdano generalità). In altri termini, il DMC sembra applicabile a sistemi bosonici o di particelle distinguibili, non al caso fermionico. Una funzione d'onda per molti fermioni identici, infatti, deve soddisfare il principio di Pauli, quindi deve verificare la proprietà

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_i, \dots, \mathbf{r}_j, \dots, \mathbf{r}_N) = -\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_j, \dots, \mathbf{r}_i, \dots, \mathbf{r}_N) \quad (1.49)$$

pertanto non ha segno definito e non può essere direttamente interpretata come una densità di probabilità. Questo apparentemente compromette l'applicazione del DMC al caso fermionico.

Un'approssimazione utile e potente è l'Approssimazione a Nodi Fissi (FN) [4, 24]. In essa si assume la piena conoscenza della struttura nodale dello stato fondamentale del sistema, cioè dell'insieme di punti nello spazio delle configurazioni in cui la funzione d'onda di stato fondamentale si annulla per effetto dell'antisimmetria. Indicando con Ψ_T una funzione d'onda di prova che riproduca i nodi dello stato fondamentale, si assume che, nell'equazione (1.33), valga $\phi_0(\mathbf{R}) = 0$ se $\Psi_T(\mathbf{R}) = 0$.

In questo modo, l'equazione della diffusione è risolta simulando il processo di diffusione entro ogni regione delimitata da una superficie nodale, inibendone l'attraversamento da parte dei *walkers*. Nelle prime implementazioni del DMC-FN [4, 15] allorchè un *walker* provava ad attraversare un nodo, esso veniva eliminato. In realtà [13] questa procedura porta ad un errore nella normalizzazione della funzione di Green che agisce come propagatore nell'equazione della diffusione. La maniera più corretta per realizzare la FN è quindi quella di rifiutare ogni mossa che porta un *walker* da una regione nodale ad un'altra.

Si dimostra che con l'approssimazione FN il DMC fornisce la migliore stima variazionale dell'energia consistente con la struttura nodale imposta. In altri termini, il DMC-FN fornisce il valore minimo dell'energia calcolata su funzioni d'onda appartenenti alla varietà delle funzioni con la struttura nodale data dalla Ψ_T . Quindi l'energia è corretta al second'ordine

nella differenza tra la struttura nodale della Ψ_T e quella dello stato fondamentale. Il limite superiore all'energia di stato fondamentale trovato in quest'approssimazione è spesso eccellente [24].

Purtroppo, in generale l'esatta struttura nodale non è nota. Solo in casi particolari come ad esempio quello della funzione d'onda S di due fermioni identici in presenza di un potenziale esterno a simmetria centrale essa può essere determinata a priori. Per tutti gli altri casi, si possono solo stabilire alcune proprietà fondamentali:

- la struttura nodale include i “piani di coincidenza” $\mathbf{r}_i = \mathbf{r}_j$
- la struttura nodale gode della proprietà di “ricoprimento” [24]: esiste un solo tipo di *cella nodale*, cioè di volume racchiuso dalla superficie nodale; tutte le celle nodali sono ottenute da un'unica cella fondamentale con l'applicazione di operatori di permutazione (cioè, con un riordinamento delle particelle).

La conseguenza di queste proprietà per i calcoli Monte Carlo è la seguente: un *walker* può rimanere entro una cella nodale, non uscendone mai, senza che ciò comprometta il calcolo dell'energia, dato che lo spazio delle fasi è identico in ogni altra cella nodale.

1.6 L'ottimizzazione delle funzioni d'onda col metodo VMC

Il teorema variazionale [25] stabilisce che il valore di aspettazione dell'hamiltoniana su una qualsiasi funzione d'onda è sempre maggiore o al più uguale all'energia di stato fondamentale. Questo può essere sfruttato, utilizzando le tecniche Monte Carlo per ottimizzare la funzione d'onda di prova.

Un problema presente nell'ottimizzazione di funzioni d'onda tramite il Monte Carlo risiede nel fatto che il calcolo dell'energia è affetto da un errore di natura statistica, che può facilmente mascherare l'effetto di piccole variazioni dei parametri variazionali. Questo problema può essere superato ricorrendo al cosiddetto “campionamento correlato”, o “ripesaggio”. Supponiamo di voler ottimizzare una funzione d'onda Ψ_α dipendente dall'insieme di parametri indicato brevemente con α . Fatta una scelta iniziale dei parametri α_0 , mediante una simulazione VMC si genera la successione di configurazioni $\{\mathbf{R}_i\}$ distribuite secondo la $|\Psi_{\alpha_0}|^2 / \int d\mathbf{R} |\Psi_{\alpha_0}|^2$. Per piccole variazioni dell'insieme dei parametri $\alpha_0 \rightarrow \alpha$ si può pensare che tale campionamento sia rappresentativo della distribuzione di probabilità data dalla nuova funzione Ψ_α , e quindi anziché generare un nuovo insieme di configurazioni si usano le vecchie configurazioni introducendo una correzione che tiene conto del cambiamento di probabilità [2]. In altri termini, per qualsiasi osservabile O , si ha [26]

$$\langle O \rangle = \frac{\int d\mathbf{R} |\Psi_\alpha(\mathbf{R})|^2 O_{loc}(\mathbf{R})}{\int d\mathbf{R} |\Psi_\alpha(\mathbf{R})|^2} = \frac{\int d\mathbf{R} w_{\alpha_0}(\mathbf{R}) r_\alpha(\mathbf{R}) O_{loc}(\mathbf{R})}{\int d\mathbf{R} w_{\alpha_0}(\mathbf{R}) r_\alpha(\mathbf{R})} \simeq \frac{\sum_{i=1}^N r_\alpha(\mathbf{R}_i) O_{loc}(\mathbf{R}_i)}{\sum_{i=1}^N r_\alpha(\mathbf{R}_i)} \quad (1.50)$$

con $w_{\alpha_0}(\mathbf{R}) = |\Psi_{\alpha_0}(\mathbf{R})|^2 / \int d\mathbf{R} |\Psi_{\alpha_0}(\mathbf{R})|^2$ e

$$r_\alpha(\mathbf{R}) = \frac{|\Psi_\alpha(\mathbf{R})|^2}{|\Psi_{\alpha_0}(\mathbf{R})|^2} \quad (1.51)$$

e gli $\{\mathbf{R}_i\}$ sono distribuiti secondo la w_{α_0} .

Naturalmente affinché tale procedura sia affidabile occorre che siano verificate due condizioni [2]: *i*) che ci sia un gran numero di configurazioni in modo tale da non avere *bias* nelle stime; *ii*) che i pesi $r_\alpha(\mathbf{R}_i)$ siano prossimi ad 1. Se quest'ultima condizione non è verificata, è probabile che non ci sia sufficiente *overlap* tra la funzione Ψ_{α_0} e la Ψ_α , quindi il campionamento della prima funzione d'onda non è più rappresentativo della seconda, e si rende necessario campionare la nuova funzione d'onda. Un criterio per verificare se si è incorsi in tale condizione è quello di calcolare il valore della quantità

$$A(\alpha_0, \alpha) = \frac{\left(\sum_{i=1}^N r_\alpha(\mathbf{R}_i)\right)^2}{\sum_{i=1}^N r_\alpha^2(\mathbf{R}_i)} \quad (1.52)$$

ad ogni cambiamento dell'insieme α . La quantità così definita è compresa tra 1 e N . Se i pesi r_α valgono sempre 1, allora essa è pari a N . Un tipico valore di soglia per la deviazione di A da N è, nei nostri calcoli, l'1%. Questa tecnica permette di calcolare i cambiamenti nel valore di aspettazione di osservabili quantistiche per effetto del cambiamento nei parametri di una funzione d'onda in modo molto più rapido e accurato di quello consistente nel fare un campionamento per ogni funzione d'onda [2].

In passato questa procedura è stata applicata principalmente nella minimizzazione del valore di aspettazione dell'energia [27]. Tuttavia in questo modo si è in grado di ottimizzare solo pochi parametri variazionali, dato che ogni calcolo di E richiede un tempo-macchina significativo, e occorre ripetere più volte la procedura di campionamento per trovare il valore ottimale dei parametri. Un nuovo metodo di ottimizzazione di funzioni d'onda è stato introdotto da Umrigar *et al.* [27]. Esso si basa sulla considerazione che, se Ψ è un'autofunzione dell'hamiltoniana, la varianza dell'energia calcolata su questo stato è nulla. Esplicitamente,

$$\sigma_\Psi^2(H) = \langle \Psi | (H - \langle H \rangle)^2 | \Psi \rangle = 0. \quad (1.53)$$

Viceversa, $\sigma_\Psi^2 \geq 0$ e l'uguaglianza vale solo per autostati di H . A differenza dell'energia, quindi, di cui non si conosce il minimo assoluto, la varianza dell'energia ha un minimo assoluto noto, zero. Il metodo di minimizzazione della varianza è quindi da considerarsi come un'alternativa alla minimizzazione dell'energia, con maggiore flessibilità, dato che permette di studiare stati diversi dal fondamentale.

Il metodo consiste quindi nel minimizzare la quantità

$$\sigma_\alpha^2(H) = \frac{\sum_{i=1}^N (E_{loc}(\mathbf{R}_i) - E_g)^2 r_\alpha(\mathbf{R}_i)}{\sum_{i=1}^N r_\alpha(\mathbf{R}_i)} \quad (1.54)$$

dove E_g è una scelta di prova per l'energia dello stato in cui si è interessati e la somma è sulle configurazioni campionate dalla funzione d'onda iniziale Ψ_{α_0} .

Nello studio di sistemi atomici [27] un migliaio di configurazioni sono sufficienti per ottimizzare fino a cinquanta parametri. Lo stesso numero di configurazioni è stato usato per l'ottimizzazione delle funzioni d'onda nel nostro studio dell'harmonium. Questo valore tipico è molto minore di quelli solitamente usati nella minimizzazione dell'energia (qualche decina di migliaia), e il motivo risiede nel fatto che il processo di minimizzazione della quantità (1.54) è assimilabile ad un processo di *fit*, non al calcolo di un integrale. Pertanto, nell'ipotesi che la funzione d'onda cercata sia rappresentabile nella forma parametrica scelta per la Ψ_α , se i parametri α sono in numero pari a n sono sufficienti n configurazioni per trovare la funzione d'onda ottimale.

I vantaggi della procedura di minimizzazione della varianza sono dunque [27]: *i*) la quantità minimizzata ha un valor minimo noto a priori, cioè zero; *ii*) la minimizzazione della varianza permette di cercare funzioni d'onda che approssimino sia lo stato fondamentale sia stati eccitati del sistema; *iii*) si possono calcolare le derivate prima e seconda della (1.54) al fine di applicare *routines standard* per la minimizzazione di funzioni di tipo χ^2 (per esempio le *routines* basate sul metodo di Levenberg–Marquardt [28]); *iv*) la regione di minimo della varianza nello spazio dei parametri è tipicamente più ristretta di quella del minimo dell'energia, dato che in quest'ultimo caso si può avere una cancellazione approssimata degli errori nell'energia per via dei contributi provenienti da regioni in cui l'energia locale è troppo bassa e dove è troppo alta, mentre invece l'unico modo per cui la varianza possa essere nulla è che tutti i termini della (1.54) siano nulli.

2 L'harmonium

Harmonium, o atomo di Hooke, è il nome assegnato da alcuni autori ad un particolare sistema quantistico [46, 48, 47]. Esso corrisponde al sistema di due elettroni interagenti secondo il potenziale coulombiano e^2/r in tre dimensioni e soggetti ad un potenziale esterno di tipo armonico. L'hamiltoniana che descrive la dinamica del sistema è dunque data da

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m}(\nabla_1^2 + \nabla_2^2) + \frac{e^2}{r} + \frac{1}{2}K(r_1^2 + r_2^2), \quad (2.1)$$

con $r = |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|$. Esso è stato oggetto di indagine negli ultimi anni per vari motivi. Uno di questi deriva dal suggerimento da parte di alcuni autori [45] che il gas di elettroni tridimensionale (*jellium*) a bassa densità possieda uno stato fondamentale di tipo cristallino caratterizzato da coppie di particelle in stato di singoletto di spin in stati rotazionali ($L = 0$) con centro di massa vibrante attorno ai siti di un reticolo. L'approccio seguito nello studio variazionale di un tale stato si basa sull'approssimazione di Wigner-Seitz. In altri termini, ogni coppia di elettroni si trova in una sfera omogenea neutralizzante di carica positiva ($2e$) di raggio R_{ws} . Il teorema di Gauss stabilisce che il potenziale sentito da ogni elettrone all'interno della sfera sia

$$V(r) = \frac{e^2}{R_{ws}} \left(\left(\frac{r}{R_{ws}} \right)^2 - 3 \right), \quad (2.2)$$

che è proprio della forma del potenziale armonico di Eq. (2.1) con $K = 2e^2/R_{ws}^2$. Se gli elettroni sono ben localizzati all'interno della sfera è possibile trascurare la regione esterna alla sfera ove il potenziale è $-2e^2/r$, limitandosi a studiare l'hamiltoniana

$$-\frac{\hbar^2}{2m}(\nabla_1^2 + \nabla_2^2) + \frac{e^2}{R_{ws}} \left(\left(\frac{r_1}{R_{ws}} \right)^2 - 3 + \left(\frac{r_2}{R_{ws}} \right)^2 - 3 \right) + \frac{e^2}{r} + \frac{12e^2}{5R_{ws}} \quad (2.3)$$

in cui l'ultimo termine rappresenta l'energia di autointerazione della sfera di carica positiva. Di fatto nel seguito ci concentreremo sull'hamiltoniana (2.3) indipendentemente dal valore di R_{ws} (e quindi della localizzazione degli elettroni) considerandola come una mera riscrittura della (2.1).

Un altro motivo per cui questo sistema è diventato oggetto di studio consiste nel fatto che, per un insieme discreto e infinito di valori della costante elastica K (o equivalentemente del raggio della sfera di Wigner-Seitz R_{ws}) si possono trovare alcuni autostati esatti [46, 47, 48, 49]. Questo aspetto lo rende un ottimo banco di prova per il controllo delle approssimazioni impiegate di solito nella teoria del funzionale densità [49, 48].

Di fatto, l'harmonium è anche un ottimo esempio di sistema a cui applicare i metodi Monte Carlo, sia il VMC che il DMC. Un sistema di soli due elettroni in campo centrale

presenta infatti due possibili configurazioni di spin: il singoletto ed il tripletto. Il singoletto è caratterizzato da spin antiparalleli, per cui la parte spaziale della funzione d'onda è simmetrica. Lo stato fondamentale è quindi privo di nodi. La parte spaziale della funzione d'onda per lo stato di tripletto è invece antisimmetrica, e per il caso $L = 0$ se ne può determinare l'esatta struttura nodale mediante semplici considerazioni di simmetria. Per questo motivo abbiamo preliminarmente condotto uno studio su questo sistema, al fine di sviluppare e raffinare la tecnica di simulazione ed il controllo dei risultati ottenuti.

2.1 Gli autostati esatti

L'hamiltoniana (2.3) del sistema, in unità Rydberg per l'energia e $R_{ws} = r_{ws}a_B$ per la lunghezza, diviene

$$-\frac{1}{r_{ws}^2}(\nabla_1^2 + \nabla_2^2) + \frac{1}{r_{ws}}[2(r_1^2 - 3) + 2(r_2^2 - 3)] + \frac{1}{r_{ws}}\frac{2}{r} + \frac{24}{5}\frac{1}{r_{ws}} \quad (2.4)$$

e, riscritta in termini delle coordinate $\mathbf{r} = \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2$ e $\mathbf{R} = \mathbf{r}_1 + \mathbf{r}_2$

$$H = \frac{2}{r_{ws}^2}(H_r + H_R) + \Delta = \frac{2}{r_{ws}^2} \left(-\nabla_r^2 + r_{ws} \left(\frac{r^2}{2} + \frac{1}{r} \right) - \left(\nabla_R^2 + r_{ws} \frac{R^2}{2} \right) \right) - \frac{36}{5} \frac{1}{r_{ws}} \quad (2.5)$$

ed è quindi separabile. La funzione d'onda può quindi essere scritta come

$$\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \xi(\mathbf{R})\Phi(\mathbf{r}) \quad (2.6)$$

e l'equazione di Schrödinger si riduce alla soluzione delle due equazioni indipendenti

$$H_R \xi = E_R \xi \quad (2.7)$$

$$H_r \Phi = \epsilon_r \Phi \quad (2.8)$$

la prima delle quali è l'usuale equazione di Schrödinger per un oscillatore armonico tridimensionale il cui stato fondamentale è dato da $\xi(R) \propto \exp(-\sqrt{\frac{r_{ws}}{2}} \frac{R^2}{2})$ con $E_R = 3\sqrt{r_{ws}/2}$ mentre i primi stati eccitati ($1p$) sono $\xi(R) \propto R \exp(-\sqrt{\frac{r_{ws}}{2}} \frac{R^2}{2}) Y_{1m}(\hat{R})$ con $E_R = 5\sqrt{r_{ws}/2}$ [10].

L'energia totale del sistema sarà dunque data da

$$E = \frac{2}{r_{ws}^2}[E_R + \epsilon_r] - \frac{36}{5} \frac{1}{r_{ws}}. \quad (2.9)$$

La dipendenza della funzione d'onda dalla coordinata relativa \mathbf{r} non ha un'espressione altrettanto semplice. La ricerca delle soluzioni dell'equazione per il moto relativo è complicata dalla presenza del termine di interazione $1/r$. L'equazione

$$\left(-\nabla_r^2 + r_{ws} \left(\frac{r^2}{2} + \frac{1}{r} \right) \right) \Phi = \epsilon_r \Phi \quad (2.10)$$

viene risolta mediante separazione della variabile radiale da quelle angolari (ponendo $\Phi(\mathbf{r}) = \phi(r)/r Y_{lm}(\hat{\mathbf{r}})$ [25]). La soluzione delle equazioni angolari porta alle ben note armoniche

sferiche $Y_{lm}(\hat{\mathbf{r}})$, la cui proprietà di simmetria $Y_{lm}(\hat{\mathbf{r}}) = (-)^l Y_{lm}(-\hat{\mathbf{r}})$ mostra come le soluzioni corrispondenti a l pari siano funzioni simmetriche per scambio $\mathbf{r}_1 \rightarrow \mathbf{r}_2$ (stati di singoletto), quelle con l dispari siano invece antisimmetriche (tripletto).

L'equazione ridotta diviene dunque

$$-\phi''(r) + r_{ws} \left(\frac{r^2}{2} + \frac{1}{r} \right) \phi(r) + \frac{l(l+1)}{r^2} \phi(r) = \epsilon_r \phi(r). \quad (2.11)$$

Una forma conveniente per le soluzioni dell'equazione ridotta si ottiene considerando i termini dominanti a grandi distanze

$$-\phi''(r) + r_{ws} \frac{r^2}{2} \phi(r) = \epsilon_r \phi(r) \quad (2.12)$$

che portano ad una soluzione $\phi(r) \propto \exp(-\sqrt{r_{ws}/2} r^2/2)$. È quindi naturale porre

$$\phi(r) = \chi(r) \exp\left(-\sqrt{\frac{r_{ws}}{2}} \frac{r^2}{2}\right) \quad (2.13)$$

e, sostituendone nell'equazione radiale, si ottiene

$$\chi''(r) - \sqrt{2r_{ws}r} \chi'(r) - \left(\frac{r_{ws}}{r} - \epsilon \right) \chi(r) - \frac{l(l+1)}{r^2} \chi(r) = 0 \quad (2.14)$$

con $\epsilon = \epsilon_r - \sqrt{r_{ws}/2}$.

L'espansione in serie di potenze della funzione ausiliaria χ :

$$\chi(r) = r^l \sum_{n=1}^{\infty} b_n r^n \quad (2.15)$$

con $b_1 \neq 0$ per la regolarità della soluzione all'origine [25], sostituita nell'Eq. (2.14), porta alle condizioni

$$\begin{aligned} b_1 &\neq 0 \\ b_2 &= \frac{r_{ws}}{2(l+1)} b_1 \\ &\vdots \\ &\vdots \\ b_{m+2} &= \frac{(\sqrt{2r_{ws}}(m+l) - \epsilon)b_m + r_{ws}b_{m+1}}{(m+l+2)(m+l+1) - l(l+1)}. \end{aligned} \quad (2.16)$$

L'espansione prevede quindi che il coefficiente b_2 assuma il valore $(r_{ws}/2(l+1))b_1$, in modo tale da soddisfare la condizione di cancellamento delle divergenze coulombiana e centrifuga allorchè i due elettroni si avvicinano (condizione di cuspidè). Questo si collega ad analoghe considerazioni sulle condizioni cui deve obbedire la funzione d'onda di prova dei metodi Monte Carlo per sistemi coulombiani (Eq. (3.4)).

Semplici soluzioni in forma chiusa si ottengono se i coefficienti della serie si annullano a partire da un certo indice, diciamo k (la necessità di rimozione delle divergenze prescrive che k sia maggiore di due). Infatti, se

$$b_k = \left(\sqrt{2r_{ws}}(k-2+l) - \epsilon \right) b_{k-2} + r_{ws}b_{k-1} = 0 \quad (2.17)$$

$$b_{k+1} = \left(\sqrt{2r_{ws}}(k-1+l) - \epsilon \right) b_{k-1} = 0 \quad (2.18)$$

ogni coefficiente successivo a b_{k-1} sarà nullo e la $\chi(r)$ si ridurrà ad un semplice polinomio di grado $k-1$ in r . L'equazione precedente infatti implica

$$\epsilon = \sqrt{2r_{ws}}(k-1+l) \quad (2.19)$$

che permette di eliminare l'energia dalla formula di ricorrenza (2.16):

$$b_{m+2} = \frac{\sqrt{2r_{ws}}(m-k+1)b_m + r_{ws}b_{m+1}}{(m+l+2)(m+l+1) - l(l+1)} \quad (2.20)$$

e quindi dalla (2.17)

$$b_{k-1} = b_{k-2} \sqrt{\frac{2}{r_{ws}}}. \quad (2.21)$$

Si ottiene così un'equazione polinomiale per $\sqrt{r_{ws}}$ in funzione di k [46, 47].

Il più basso stato di singoletto S ha la funzione d'onda

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \xi(\mathbf{R})\Phi(\mathbf{r}) \propto \frac{1}{r} \sum_{n=1}^{\infty} b_n r^n \exp\left(-\sqrt{\frac{r_{ws}}{2}} \frac{r^2}{2}\right) \exp\left(-\sqrt{\frac{r_{ws}}{2}} \frac{R^2}{2}\right). \quad (2.22)$$

In termini delle coordinate $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2$ dei due elettroni e della coordinata relativa r

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \propto \sum_{n=1}^{\infty} b_n r^{n-1} \exp\left(-\sqrt{\frac{r_{ws}}{2}} r_1^2\right) \exp\left(-\sqrt{\frac{r_{ws}}{2}} r_2^2\right). \quad (2.23)$$

La struttura della funzione d'onda è quindi evidente. Il prodotto delle due funzioni gaussiane corrisponde alla soluzione non interagente; l'effetto dell'interazione è rappresentato dal polinomio in r , che tiene conto della correlazione esistente tra le due particelle.

L'energia totale per particella di alcuni stati di singoletto S è riportata in Tab. (2.1) per alcuni valori dei parametri r_{ws}, k . Vi si riportano sia le energie calcolate analiticamente dalla (2.19) sia quelle calcolate con il metodo DMC a partire da una funzione d'onda non ottimale. Queste ultime sono in accordo con quelle esatte entro una barra d'errore.

2.2 La struttura nodale del tripletto S in campo centrale

La funzione d'onda $\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ per l'harmonium viene quindi scritta come il prodotto di una parte spaziale per una parte di spin. Non essendoci termini dipendenti dallo spin in H , lo spin di ogni particella è un buon numero quantico. Per quanto riguarda la parte spaziale di Ψ , studiando stati di momento angolare totale nullo ($L=0$), l'hamiltoniana deve commutare con l'operatore momento angolare totale \mathbf{L} .

Tavola 2.1: L'energia totale per particella (in Ry) di alcuni stati di singoletto S dell'harmonium. k rappresenta l'indice del primo coefficiente nullo dell'espansione (2.15), r_{ws} il corrispondente raggio della sfera di Wigner-Seitz in unità di a_B . DMC è l'energia calcolata mediante il metodo Monte Carlo Diffusivo.

r_{ws}	k	E	DMC
2.00000	3	0.20000	
5.84804	4	-0.11559	-0.11554(6)
11.44246	5	-0.09539	-0.09541(6)
18.80213	6	-0.07004	-0.07002(5)
27.93490	7	-0.05224	
38.84338	8	-0.04010	
51.52853	9	-0.03163	
65.99079	10	-0.02553	

L'argomentazione che permette di stabilire quale sia l'esatta struttura nodale del tripletto S si basa sulla considerazione [50] che $\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ dipende solo da r_1 , r_2 e $r = |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|$. La simmetria centrale dell'hamiltoniano, infatti, stabilisce che il commutatore $[H, \mathbf{L}]$ è nullo, quindi esiste una base di autostati comuni a H e a \mathbf{L} . Fissato un asse z arbitrario nello spazio, la componente del momento angolare totale lungo tale asse sarà

$$L_z = -i\hbar \left(\frac{\partial}{\partial \phi_1} + \frac{\partial}{\partial \phi_2} \right). \quad (2.24)$$

Dato che l'azione di quest'operatore su una funzione d'onda di stato S del sistema è nulla la funzione può dipendere solo da $\phi_1 - \phi_2$. Data l'arbitrarietà della scelta dell'asse z , quindi, la funzione d'onda potrà dipendere solo da r_1 , r_2 , γ , con γ rappresentante l'angolo compreso tra i vettori \mathbf{r}_1 e \mathbf{r}_2 . Questo è equivalente a stabilire che $\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \Psi(r_1, r_2, r)$.

Nel caso della funzione d'onda di singoletto, quindi, dovendo Ψ essere simmetrica, $\Psi_s(r_1, r_2, r) = \Psi_s(r_2, r_1, r)$; per il tripletto, invece, $\Psi_t(r_1, r_2, r) = -\Psi_t(r_2, r_1, r)$ e quindi la struttura nodale esatta è data dall'eguaglianza $r_1 = r_2$.

La scelta piú naturale di una funzione d'onda variazionale per lo stato di tripletto S del sistema è data da

$$\Psi_t(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = (r_1^\alpha - r_2^\alpha) \Psi_s(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \quad (2.25)$$

dove $\Psi_s(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ è l'autofunzione dello stato fondamentale di singoletto del sistema. In altri termini,

$$\Psi_t(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \propto (r_1^\alpha - r_2^\alpha) \sum_{n=1}^{\infty} b_n r^{n-1} \exp\left(-\sqrt{\frac{r_{ws}}{2}} r_1^2\right) \exp\left(-\sqrt{\frac{r_{ws}}{2}} r_2^2\right). \quad (2.26)$$

Anche qui, la struttura della funzione d'onda è fondata su un nucleo dato dalla soluzione non interagente del problema (il prodotto dei due esponenziali); il polinomio rappresenta l'effetto della correlazione tra le particelle. Infine, la differenza $(r_1^\alpha - r_2^\alpha)$ assicura la corretta struttura nodale della funzione. La condizione di cuspidè (vedi Eq. (3.4)) per il sistema in configurazione di tripletto stabilisce che il coefficiente b_2 del polinomio sia pari a $(r_{ws}/4)b_1$. I coefficienti b_i per i maggiore di due sono da considerarsi come parametri variazionali, così come il parametro α che compare nel fattore di struttura nodale.

2.3 L'ottimizzazione della funzione d'onda S del tripletto

Dato che si conoscono alcuni autostati esatti del tripletto S per l'harmonium, abbiamo applicato il metodo DMC-FN per acquisire familiarità con l'aspetto più problematico del metodo, cioè il calcolo in presenza di una struttura nodale determinata dal principio di Pauli. Abbiamo quindi dapprima ottimizzato le funzioni d'onda (2.26) con coefficienti b_k nulli a partire da $k = 5$ mediante la procedura di minimizzazione della varianza (Eq. (1.54)). L'ottimizzazione dei parametri variazionali (α , b_3 , b_4) è stata condotta con un campionamento di duemila configurazioni, eventualmente ripetuto allorchè il parametro A di Eq. (1.52) si discostava dal numero totale di configurazioni per più dell'1%. I parametri b_1 e b_2 sono determinati dalla normalizzazione della funzione d'onda e dalla condizione di cuspidè, rispettivamente, e sono pertanto fissati.

Il risultato di questo studio numerico è che il valore ottimale del parametro α per la funzione d'onda S è $\alpha = 2.00003(5)$ nell'intervallo $1 \leq r_{ws} \leq 20$. Questo è ovvio, in quanto ponendo $\alpha = 2$ il fattore di struttura nodale diviene

$$r_1^2 - r_2^2 = \mathbf{r} \cdot \mathbf{R} = \frac{4\pi}{3} rR \left(Y_{10}(\hat{r})Y_{10}(\hat{R}) - Y_{1-1}(\hat{r})Y_{11}(\hat{R}) - Y_{11}(\hat{r})Y_{1-1}(\hat{R}) \right) \quad (2.27)$$

corrispondente ad uno stato di momento angolare orbitale totale $L = 0$ simmetrico per scambio \mathbf{r}, \mathbf{R} , costruito come combinazione lineare degli stati p_x, p_y, p_z e P_x, P_y, P_z delle coordinate \mathbf{r}, \mathbf{R} . Questo corrisponde quindi ad uno stato di tripletto dell'harmonium. Riportiamo in Tabella (2.2) le energie VMC ed i valori ottimali dei due parametri b_3, b_4 per lo stato 3S dell'harmonium ottenute fissando $\alpha = 2$.

L'altra tecnica usata nello studio del tripletto S è il DMC-FN, al fine di controllare la validità della nostra realizzazione del metodo. Abbiamo studiato questo sistema per il valore $r_{ws} = 3.174802$ per cui esiste una soluzione in forma chiusa con $k = 3$ ed energia totale per particella

$$E = \frac{1}{2} \left(\frac{2}{r_{ws}^2} [E_R + \epsilon_r] - \frac{36}{5} \frac{1}{r_{ws}} \right) = 0.36607 Ry \quad (2.28)$$

giacchè $E_R = 5\sqrt{r_{ws}/2}$. L'energia DMC trovata a partire da una funzione d'onda non ottimale (cioè con valori non nulli dei parametri b_3 e b_4) risulta pari a 0.36602(8), confermando il corretto funzionamento del nostro codice.

Tavola 2.2: L'energia totale per particella (in Ry) e il minimo della varianza di alcuni stati di tripletto S dell'harmonium con $k = 5$ (k rappresenta l'indice del primo coefficiente nullo dell'espansione (2.15)). r_{ws} è il raggio della sfera di Wigner-Seitz in unità di a_B , b_3 e b_4 i valori ottimali dei parametri di Eq. (2.15). L'ottimizzazione della varianza è stata realizzata con l'algoritmo di Umrigar *et al.*

r_{ws}	b_3	b_4	E	σ^2
1.0	-0.0298160	0.0028626	4.08654(9)	0.35E-03
2.0	-0.0365142	0.0034699	1.05964(2)	0.23E-04
3.0	-0.0091934	0.0009304	0.422289(9)	0.36E-05
4.0	0.0613087	-0.0055756	0.191876(4)	0.75E-06
5.0	0.1772766	-0.0136082	0.086331(2)	0.16E-06
6.0	0.3428501	-0.0206552	0.031136(1)	0.29E-07
7.0	0.5606544	-0.0225441	-0.0001973(8)	0.41E-08
8.0	0.8324907	-0.0142094	-0.0189494(4)	0.77E-08
9.0	1.1591886	0.0114529	-0.0305493(6)	0.19E-07
10.0	1.5397361	0.0632983	-0.0378463(8)	0.30E-07
11.0	1.9732952	0.1516248	-0.042444(1)	0.38E-07
12.0	2.4563018	0.2879084	-0.045291(1)	0.44E-07
13.0	2.9694775	0.4930188	-0.046976(1)	0.46E-07
14.0	3.5285868	0.7766609	-0.047871(1)	0.47E-07
15.0	4.1240992	1.1569604	-0.048225(1)	0.47E-07
16.0	4.7017857	1.6653919	-0.048203(1)	0.46E-07
17.0	5.2791386	2.3160788	-0.047919(1)	0.47E-07
18.0	5.8458905	3.1356460	-0.047455(1)	0.47E-07
19.0	6.5731833	4.1151351	-0.046864(2)	0.51E-07
20.0	7.0341783	5.3557787	-0.046187(2)	0.55E-07

3 Il gas di elettroni bidimensionale

Il gas di elettroni (*jellium*) bidimensionale, sistema di elettroni interagenti secondo un potenziale $\frac{e^2}{r}$ in due dimensioni in presenza di un substrato uniforme di carica positiva neutralizzante, è uno dei modelli più semplici per lo studio del moto elettronico in due dimensioni. Esso rappresenta una semplificazione del sistema elettronico che si presenta nello strato di inversione all'interfaccia tra due semiconduttori, in sistemi metallo-ossido-semiconduttore [29], o anche alla superficie dell'elio liquido [30]. Sebbene infatti il potenziale $\frac{1}{r}$ non risolva l'equazione di Poisson in due dimensioni (la reale soluzione essendo data da una funzione del tipo $\ln(\frac{r}{r_0})$), un sistema bidimensionale interagente secondo tale potenziale è un'utile approssimazione di un sistema di particelle coulombiane fortemente localizzate in una delle tre direzioni spaziali, con lunghezza di localizzazione caratteristica molto minore della tipica distanza interparticella.

Nonostante la sua semplicità, questo sistema è tuttora uno dei più studiati, essendo un modello non banale per controllare la validità di teorie a molti corpi [31], e in quanto mostra un diagramma di fase estremamente ricco, con l'esistenza di fasi magneticamente ordinate e cristalline.

Il diagramma di fase del gas di elettroni in *tre* dimensioni ha suscitato molto interesse da quando Wigner [32] stabilì che un *jellium* elettronico a bassa densità cristallizza al fine di minimizzare l'energia potenziale, mentre ad alta densità diviene un gas di Fermi ideale con spin totale nullo (fluido normale o *spolarizzato*) per minimizzare l'energia cinetica. In realtà in anni precedenti Bloch [33] aveva suggerito che diminuendo la densità il principio di esclusione di Pauli avrebbe reso il fluido completamente polarizzato (cioè quello in cui gli elettroni hanno spin allineati) energeticamente favorito rispetto al fluido spolarizzato. Qualche tempo più tardi Overhauser [34] stabilì nell'ambito di un approccio Hartree-Fock, che a tutte le densità lo stato di energia minima presenta una modulazione spaziale degli spin elettronici (*onde di densità di spin*).

Queste considerazioni si possono estendere dal caso tridimensionale a quello bidimensionale, con l'ulteriore importante osservazione che gli effetti di correlazione diventano maggiori al diminuire della densità per via della riduzione di energia cinetica in sistemi con due soli gradi di libertà spaziali. Tutte le proprietà del sistema sono funzioni di un unico parametro, che definisce la spaziatura media tra elettroni (e quindi la densità media in piano n_0): $r_s = \frac{1}{\sqrt{\pi n_0} a_B}$, dove a_B è il raggio di Bohr. Il parametro di densità r_s dà anche una stima dell'accoppiamento, espresso come rapporto tra energia potenziale e cinetica. L'hamiltoniana del sistema è

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 + e^2 \sum_{i < j=1}^N \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + const., \quad (3.1)$$

che in unità di lunghezza $a = r_s a_B$ e di energia $\frac{\hbar^2}{2me^2}$ (Ry) (quindi $m = 1/2$, $\hbar = 1/r_s$, $e^2 = 2/r_s$) diviene

$$H = -\frac{1}{r_s^2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 + \frac{2}{r_s} \sum_{i < j=1}^N \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + \text{const.} \quad (3.2)$$

dove *const* è il termine dovuto alla presenza del substrato di carica positiva.

Un primo tentativo di stabilire con precisione quale fosse il diagramma di fase del *jellium* bidimensionale con l'ausilio del metodo VMC [5] è fondato sul confronto dell'energia di tre fasi del gas di elettroni: il fluido omogeneo spolarizzato, il fluido omogeneo completamente polarizzato, ed infine il cristallo triangolare di Wigner. La sequenza di fasi stabili risultante è, al diminuire della densità: fluido normale, fluido polarizzato, cristallo triangolare. La transizione tra i due fluidi avviene per $r_s = 13 \pm 2$, quella fluido polarizzato-cristallo per $r_s = 33 \pm 2$.

In seguito, si è applicato il metodo DMC-FN per raffinare le previsioni approssimate già fatte con il VMC [35]. I risultati trovati differiscono sostanzialmente dai precedenti, mostrando una transizione *diretta* fluido spolarizzato-cristallo, per $r_s = 37 \pm 5$. Questo esclude un ruolo sostanziale del fluido polarizzato nel diagramma di fase. Uno studio VMC indipendente [36] sull'esistenza di onde di densità di spin per questo sistema non ha mostrato alcuna evidenza di stabilità di tale fase inomogenea per i principali valori di r_s , contraddicendo quindi la conclusione di Overhauser [34].

Nel corso di successivi sviluppi è stata gettata nuova luce sul diagramma di fase [14]. Nell'analizzare l'effetto di alcuni miglioramenti della funzione d'onda di prova del DMC-FN per questo sistema ci si avvide di alcune discrepanze con i precedenti calcoli. Questa scoperta ha inficiato la precedente descrizione DMC-FN, in particolare la previsione di una transizione diretta fluido spolarizzato-cristallo di Wigner. Essa ha altresì reso evidente la necessità di studiare nuovamente il sistema al fine di ottenerne con precisione un diagramma di fase attendibile.

3.1 Gli ingredienti del calcolo

Come visto in precedenza, il calcolo DMC, nella sua formulazione attualmente più efficiente, overosia con l'inclusione del campionamento di importanza e in approssimazione FN, ha bisogno di un *input* fondamentale: la funzione d'onda di prova. Essa fornisce infatti la struttura nodale approssimata che è un elemento imprescindibile per il calcolo DMC-FN. Inoltre, essa permette (tramite il campionamento d'importanza) di evitare larghe fluttuazioni nella popolazione dei *walkers* e quindi di ridurre l'errore statistico sulle osservabili fisiche. L'importanza di usare una funzione d'onda di prova di buona qualità risiede anche nel fatto che i tempi di equilibratura sono molto ridotti, giacché il processo stocastico inizia già in prossimità dello stato fondamentale.

Tale funzione di prova viene tipicamente scelta a partire da una soluzione approssimata del problema fisico in esame. È ragionevole pensare che un buon punto di partenza per determinarla nel caso del *jellium* sia dato dallo stato fondamentale del sistema non interagente. È tuttavia necessario aggiungervi degli elementi che tengano conto, almeno in maniera approssimata, della correlazione indotta sul sistema per effetto dell'interazione. Usualmente la scelta adottata è quella di una funzione d'onda di "Slater-Jastrow", scritta

cioè come prodotto di una funzione $D(\mathbf{R})$ antisimmetrica e di una funzione di correlazione (“di Jastrow”, appunto):

$$\Psi_T(\mathbf{R}) = D(\mathbf{R}) \exp \left(- \sum_{i < j}^N u(r_{ij}) \right) \quad (3.3)$$

Nel caso delle fasi polarizzate $D(\mathbf{R}) = \det(\phi_m(\mathbf{r}_i))$, determinante di Slater di orbitali di singola particella; per le fasi spolarizzate $D(\mathbf{R}) = D_\uparrow(\mathbf{R}_\uparrow)D_\downarrow(\mathbf{R}_\downarrow)$ prodotto di determinanti per ogni componente di spin del sistema. Il fattore di Jastrow è sempre maggiore di zero (la funzione u è scelta reale e limitata) e non modifica dunque la struttura nodale del determinante di Slater.

3.1.1 La funzione d’onda per le fasi fluide omogenee

Nel caso del gas di elettroni in fase fluida omogenea (sia spolarizzata che polarizzata) il determinante di Slater di onde piane di modulo minore del vettore di Fermi è lo stato fondamentale del sistema non interagente. Pertanto la parte di Slater della funzione d’onda può essere scritta come determinante di onde piane.

Il fattore di Jastrow deve verificare alcune condizioni basilari:

- la condizione di cuspidè [17, 4] (differente a seconda dello spin relativo delle particelle), che, in d dimensioni, assume la forma

$$\lim_{r \rightarrow 0} \frac{du}{dr} = - \frac{1}{a_B(d \pm 1)} \quad (3.4)$$

e in unità di Eq. (3.2) diviene

$$\lim_{r \rightarrow 0} \frac{du}{dr} = - \frac{r_s}{d \pm 1} \quad (3.5)$$

dove il segno $+$ vale per spin paralleli, quello $-$ per spin antiparalleli

- la condizione di riprodurre la corretta dispersione plasmonica a grandi distanze [5, 56, 37, 38]:

$$\lim_{k \rightarrow 0} u(k) = \frac{v(k)}{\hbar\omega_p} \quad (3.6)$$

che, in unità ridotte diviene

$$\lim_{r \rightarrow \infty} u(r) = 1.48 \sqrt{\frac{r_s}{r}}. \quad (3.7)$$

La funzione u viene comunemente designata con il termine di “pseudopotenziale”. Gaskell [37] ha trovato nella *Random Phase Approximation* (RPA) uno pseudopotenziale che verifica entrambe le condizioni precedenti. Nel seguito descriviamo brevemente la procedura di Gaskell.

La funzione d’onda viene scritta come

$$\Psi_u(\mathbf{R}) = \Psi_0(\mathbf{R})J_u(\mathbf{R}) = D(\mathbf{R}) \exp \left(- \sum_{i < j}^N u(r_{ij}) \right) \quad (3.8)$$

con Ψ_0 funzione d'onda del sistema non interagente, J fattore di Jastrow. Si definiscono altresì le coordinate collettive $\rho_{\mathbf{k}} = \sum_{i=1}^N e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}_i}$. Il fattore di struttura per il sistema è quindi dato dal valore di aspettazione

$$S_u(\mathbf{k}) = \frac{1}{N} \langle \rho_{\mathbf{k}} \rho_{-\mathbf{k}} \rangle_u, \quad (3.9)$$

dove si è indicata esplicitamente la dipendenza dalla scelta dello pseudopotenziale u . Combinando la (3.8) e la (3.9) otteniamo

$$S_u(\mathbf{k}) \propto \int d\mathbf{r}_1 \cdots \int d\mathbf{r}_N \Psi_0^2(\mathbf{R}) J_u^2(\mathbf{R}) \rho_{\mathbf{k}} \rho_{-\mathbf{k}} \quad (3.10)$$

ovvero

$$S_u(\mathbf{k}) \propto \int d\mathbf{r}_1 \cdots \int d\mathbf{r}_N \exp(-\beta(U_0(\mathbf{R}) + U_1(\mathbf{R}))) \rho_{\mathbf{k}} \rho_{-\mathbf{k}} \quad (3.11)$$

con $-\beta U_0 = \ln |\Psi_0|^2$ e $-\beta U_1 = -2 \sum_{i < j}^N u(r_{ij})$. L'Eq. (3.11) rende evidente l'equivalenza del sistema in questione con quello classico di un sistema di particelle che interagiscono secondo il potenziale U_0 , perturbato da un potenziale aggiuntivo U_1 .

Assumendo che il fattore di struttura del liquido interagente S_u sia prossimo a quello del liquido non interagente S_0 , ovvero per uno pseudopotenziale u piccolo, si può scrivere la formula RPA [39]

$$S_u(\mathbf{k}) \simeq \frac{S_0(\mathbf{k})}{1 + 2u(\mathbf{k})S_0(\mathbf{k})}. \quad (3.12)$$

Qui $S_0(k)$ rappresenta il fattore di struttura statico per fermioni non interagenti

$$S_0(k) = \frac{2}{\pi} \left(\sin^{-1} y + y \sqrt{1 - y^2} \right) \quad (3.13)$$

con $y = \frac{k}{2k_F}$ e k_F vettore d'onda di Fermi.

L'energia cinetica del sistema, d'altra parte,

$$\langle T \rangle_u = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \langle \Psi_u | \nabla_i^2 | \Psi_u \rangle / \langle \Psi_u | \Psi_u \rangle \quad (3.14)$$

viene valutata facendo ricorso all'identità di Feenberg per una generica funzione F ,

$$F \nabla^2 F = \frac{1}{2} (F^2 \nabla^2 + \nabla^2 F^2) + \frac{1}{2} F^2 [\nabla, [\nabla, \ln(F)]] - \frac{1}{4} [\nabla, [\nabla, F^2]]. \quad (3.15)$$

Applicandola alla funzione di Jastrow J segue che

$$J \nabla_i^2 J = \frac{1}{2} (J^2 \nabla_i^2 + \nabla_i^2 J^2) - J^2 \left(\sum_{j=1}^N \nabla_i u(r_{ij}) \right)^2 \quad (3.16)$$

dove l'apice nella sommatoria sta ad indicare che ne viene escluso il termine $j = i$. Pertanto,

$$\begin{aligned} \langle T \rangle_u &= -\frac{1}{2} \frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \langle \Psi_0 | (J^2 \nabla_i^2 + \nabla_i^2 J^2) | \Psi_0 \rangle / \langle \Psi_0 | J^2 | \Psi_0 \rangle + \\ &+ \frac{\hbar^2}{2m} \langle \Psi_0 | \left(\sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \nabla_i u(\mathbf{r}_{ij}) \cdot \sum_{l=1}^N \nabla_l u(\mathbf{r}_{il}) \right) | \Psi_0 \rangle / \langle \Psi_0 | J^2 | \Psi_0 \rangle. \end{aligned} \quad (3.17)$$

Il primo termine è semplicemente l'energia T_0 del sistema non interagente, in quanto il determinante di Slater di onde piane è autostato dell'operatore energia cinetica totale.

Definendo la trasformata di Fourier di una generica funzione $f(\mathbf{r})$ come

$$f(\mathbf{k}) = n_0 \int d\mathbf{r} f(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} \quad (3.18)$$

(dove n_0 è la densità media) e la trasformata inversa come

$$f(\mathbf{r}) = \frac{1}{n_0(2\pi)^d} \int d\mathbf{k} f(\mathbf{k}) e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}} \quad (3.19)$$

si verifica che

$$\langle T \rangle_u = T_0 - \frac{\hbar^2}{2mn_0^2} \int \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^d} \int \frac{d\mathbf{q}}{(2\pi)^d} \mathbf{k} \cdot \mathbf{q} u(k) u(q) \langle \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \sum_{l=1}^N e^{i\mathbf{k}(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) + i\mathbf{q}(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_l)} \rangle_u \quad (3.20)$$

In un sistema discreto con condizioni periodiche al contorno, come di fatto quello in cui si svolgono le simulazioni, i vettori \mathbf{k} sono discreti, per cui gli integrali in spazio reciproco sono sostituiti da somme sui vettori \mathbf{k} ; inoltre, data la definizione di $\rho(\mathbf{k})$

$$\begin{aligned} \langle T \rangle_u &= T_0 - \\ &- \frac{\hbar^2}{2mN^2} \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\mathbf{q}} \mathbf{k} \cdot \mathbf{q} u(k) u(q) \langle \rho_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} \rho_{-\mathbf{k}} \rho_{-\mathbf{q}} - \rho_{\mathbf{q}} \rho_{-\mathbf{q}} - \rho_{\mathbf{k}} \rho_{-\mathbf{k}} + N \rangle_u = \\ &= T_0 - \frac{\hbar^2}{2mN^2} \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\mathbf{q}} \mathbf{k} \cdot \mathbf{q} u(k) u(q) \langle \rho_{-\mathbf{k}-\mathbf{q}} \rho_{\mathbf{k}} \rho_{\mathbf{q}} \rangle_u \end{aligned} \quad (3.21)$$

dove si è sfruttato il fatto che $u(k)$ dipende solo dal modulo di \mathbf{k} .

L'approssimazione RPA stabilisce le identità approssimate

$$\langle \rho_{-\mathbf{k}-\mathbf{q}} \rho_{\mathbf{k}} \rho_{\mathbf{q}} \rangle \simeq \langle \rho_{-\mathbf{k}-\mathbf{q}} \rangle \langle \rho_{\mathbf{k}} \rho_{\mathbf{q}} \rangle + \langle \rho_{-\mathbf{k}-\mathbf{q}} \rho_{\mathbf{k}} \rangle \langle \rho_{\mathbf{q}} \rangle + \langle \rho_{-\mathbf{k}-\mathbf{q}} \rho_{\mathbf{q}} \rangle \langle \rho_{\mathbf{k}} \rangle \quad (3.22)$$

e

$$\langle \rho_{\mathbf{k}} \rangle \simeq N \delta_{\mathbf{k},0} \quad (3.23)$$

da cui

$$\begin{aligned} \langle T \rangle_u &= T_0 - \frac{\hbar^2}{2mN} \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\mathbf{q}} \mathbf{k} \cdot \mathbf{q} u(k) u(q) (\langle \rho_{\mathbf{k}} \rho_{-\mathbf{k}} \rangle (\delta_{\mathbf{k}-\mathbf{q},0} + 2\delta_{\mathbf{q},0})) = \\ &= T_0 + \frac{\hbar^2}{2m} \sum_{\mathbf{k}} k^2 u^2(k) S_u(k). \end{aligned} \quad (3.24)$$

Evidentemente l'energia potenziale è

$$\langle V \rangle_u = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}} [S_u(k) - 1] v(k) \quad (3.25)$$

e quindi l'energia totale, nell'ipotesi di una fattorizzazione della funzione d'onda nella forma (3.8) e in approssimazione RPA, è data da

$$E_{RPA} = T_0 + \sum_{\mathbf{k}} \left(\left(\frac{\hbar^2}{2m} k^2 u^2(k) + \frac{v(k)}{2} \right) S_u(k) - \frac{v(k)}{2} \right), \quad (3.26)$$

con $S_u(\mathbf{k})$ data dalla (3.18) e $v(k) = 2\pi e^2 n_0/k$. A questo punto si può procedere ad una minimizzazione dell'energia totale rispetto alla funzione $u(k)$ imponendo la (3.12):

$$\frac{\partial E_{RPA}}{\partial u(k)} = 2 \frac{\hbar^2}{2m} k^2 u(k) S_u(k) - 2 \left[\frac{\hbar^2}{2m} k^2 u^2(k) + \frac{v(k)}{2} \right] S_u^2(k) = 0, \quad (3.27)$$

che porta, dopo alcune manipolazioni algebriche, alle soluzioni [5]

$$2u(k) = -\frac{1}{S_0(k)} \pm \sqrt{\frac{1}{S_0^2(k)} + \frac{4mv(k)}{\hbar^2 k^2}} \quad (3.28)$$

delle quali quella con segno negativo va scartata in quanto viola le condizioni di cuspidità sia per spin paralleli che per spin antiparalleli. In unità di (3.2)

$$2u(k) = -\frac{1}{S_0(k)} + \sqrt{\frac{1}{S_0^2(k)} + \frac{8r_s}{k^3}} \quad (3.29)$$

Questo pseudopotenziale riproduce [5] la sola condizione di cuspidità per particelle di spin opposto

$$\lim_{r \rightarrow 0} \frac{du(r)}{dr} = -r_s \quad (3.30)$$

e la corretta dispersione plasmonica (3.6).

Uno pseudopotenziale ottimale deve dipendere dallo spin relativo delle due particelle, dovendo soddisfare due condizioni di cuspidità differenti a seconda del relativo stato di spin. Tuttavia la violazione della condizione di cuspidità per spin paralleli in questo caso non diminuisce la qualità della funzione d'onda, dato che due particelle di spin parallelo hanno bassa probabilità di avvicinarsi a causa della condizione di antisimmetria costruita nel determinante di Slater. Di fatto quindi la relativa condizione di cuspidità viene messa alla prova molto raramente [11, 5].

Pseudopotenziali alternativi sono stati usati per il *jellium* tridimensionale [40]. Essi hanno una forma parametrica ottimizzata con procedure di minimizzazione della varianza. Il vantaggio degli pseudopotenziali RPA è però quello di rispettare le condizioni di comportamento a corto e a lungo raggio senza necessitare di ulteriore ottimizzazione, e di includere in maniera elegante l'informazione fisica sul sistema, a dispetto della semplicità con cui sono ottenuti.

3.1.2 La funzione d'onda per la fase cristallina

È noto [41] che il cristallo statico stabile in due dimensioni è quello triangolare. Tra i possibili cinque reticoli di Bravais bidimensionali esso infatti minimizza l'energia di Madelung per un sistema di cariche.

Per la fase cristallina, la funzione d'onda viene ancora una volta scritta nella forma (3.3), questa volta però con funzioni d'onda di singola particella, di forma gaussiana

$$\phi_m(\mathbf{r}) = \left(\frac{2C}{\pi}\right)^{d/4} \exp(-C(\mathbf{r} - \mathbf{R}_m)^2) \quad (3.31)$$

localizzate ai siti \mathbf{R}_m del reticolo cristallino in esame. La realizzazione di un cristallo anti-ferromagnetico in questo caso è impossibile, in quanto il cristallo triangolare non è bipartito. Il cristallo spolarizzato è stato quindi realizzato con file alternate di spin uguali [35].

La varianza delle gaussiane $1/2C$ è stata oggetto di ottimizzazione con il metodo VMC da parte di Ceperley [5]. L'effetto della statistica fermionica è trascurabile alle (basse) densità alle quali il cristallo è la fase stabile. Si è giunti a questa conclusione in seguito ad espliciti confronti tra l'energia di un cristallo spolarizzato, di uno completamente polarizzato, ed infine di un cristallo di particelle di Boltzmann (in cui la funzione d'onda è un prodotto semplice di gaussiane, senza richieste di proprietà di simmetria).

Lo pseudopotenziale per le fasi cristalline [5] assume la forma

$$2u(k) = -1 - \frac{4C}{k^2} + \sqrt{1 + \frac{8C}{k^2} + \frac{4mv(k)}{\hbar^2 k^2}}. \quad (3.32)$$

La filosofia che sta alla base di questa formula è simile a quella RPA usata nel caso degli pseudopotenziali per le fasi omogenee, come illustriamo di seguito.

Nell'approssimazione in cui gli orbitali $\phi(r)$ siano molto localizzati attorno ai siti reticolari, gli effetti di antisimmetria sono trascurabili e quindi la funzione d'onda (3.3) viene ben approssimata da

$$\Psi(\mathbf{R}) = \exp\left(-C \sum_{i=1}^N (\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_i)^2 - \sum_{i < j=1}^N u(r_{ij})\right) = \quad (3.33)$$

$$= \exp\left(-C \sum_{i=1}^N (\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_i)^2 - \frac{1}{2N} \sum_{\mathbf{k}} u(k) (\rho_{\mathbf{k}} \rho_{-\mathbf{k}} - N)\right) \quad (3.34)$$

Per un cristallo in d dimensioni, l'energia locale $H\Psi/\Psi$ diviene dunque pari a

$$\begin{aligned} E_L(\mathbf{R}) &= \frac{1}{2N} \sum_{\mathbf{k}} (\rho_{\mathbf{k}} \rho_{-\mathbf{k}} - N) (v(k) - \frac{\hbar^2}{m} k^2 u(k)) + \frac{\hbar^2}{m} dCN - \\ &- \frac{\hbar^2}{2m} \left(4C^2 \sum_{j=1}^N (\mathbf{r}_j - \mathbf{R}_j)^2 + \right. \\ &+ \frac{4Ci}{N} \sum_{\mathbf{k}} \sum_{j=1}^N u(k) \rho_{-\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_j} \mathbf{k} \cdot (\mathbf{r}_j - \mathbf{R}_j) + \\ &\left. + \frac{1}{N^2} \sum_{\mathbf{k}\mathbf{q}} u(k) u(q) \mathbf{k} \cdot \mathbf{q} \rho_{-\mathbf{k}} \rho_{\mathbf{q}} \rho_{\mathbf{k}-\mathbf{q}} \right). \end{aligned} \quad (3.35)$$

Se Ψ fosse realmente lo stato fondamentale, l'energia locale sarebbe costante, indipendentemente dagli spostamenti delle particelle dai corrispondenti siti reticolari ($\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_i$).

Seguendo la filosofia della RPA si rende l'energia locale invariante per presenza di un singolo fonone: scrivendo gli spostamenti delle particelle come

$$\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_i = -\frac{\epsilon \mathbf{q} \sin(\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_i)}{q^2} \quad (3.36)$$

per ϵ piccolo e k e q minori di un vettore del reticolo reciproco

$$\begin{aligned} \rho_{\mathbf{k}} &= \sum_{i=1}^N e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_i} - \frac{\epsilon}{2} \frac{\mathbf{k} \cdot \mathbf{q}}{q^2} \left(\sum_{i=1}^N e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{q}) \cdot \mathbf{R}_i} - \sum_{i=1}^N e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{q}) \cdot \mathbf{R}_i} \right) + O(\epsilon^2) = \\ &= N\delta_{\mathbf{k},0} + \frac{N\epsilon}{2} (\delta_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} + \delta_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}) + O(\epsilon^2) \end{aligned} \quad (3.37)$$

e quindi

$$\begin{aligned} E_L(\mathbf{R}, \epsilon) &= E_L(R, \epsilon = 0) + \\ &+ \frac{\epsilon^2 N}{4} \left[v(q) - \frac{\hbar^2}{2m} (2q^2 u(q) + 2q^2 u^2(q) + \right. \\ &\left. + \frac{4C^2}{Nq^2} \sum_{i=1}^N \sin^2(\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_i) + \frac{16Cu(q)}{N} \sum_{i=1}^N \sin^2(\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_i)) \right]. \end{aligned} \quad (3.38)$$

Considerando che, per q diverso da 0,

$$\sum_{i=1}^N \sin^2(\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_i) = \frac{N}{2} \quad (3.39)$$

si ha

$$E_L(\mathbf{R}, \epsilon) = E_L(R, \epsilon = 0) + \frac{\epsilon^2 N}{4} \left[v(q) - \frac{\hbar^2}{2m} (2q^2 u(q) + 2q^2 u^2(q) + \frac{8C^2}{q^2} + 8Cu(q)) \right]. \quad (3.40)$$

La condizione di invarianza dell'energia locale $E_L(\mathbf{R}, \epsilon) = E_L(R, 0)$ viene quindi scritta

$$q^2 u^2(q) + q^2 u(q) + 4Cu(q) + \frac{4C^2}{q^2} - \frac{mv(q)}{\hbar^2} = 0 \quad (3.41)$$

che ha le due soluzioni

$$2u(q) = -1 - \frac{4C}{q^2} \pm \sqrt{1 + \frac{8C}{q^2} + \frac{4mv(q)}{\hbar^2 q^2}} \quad (3.42)$$

delle quali quella corrispondente al segno $-$ è non fisica in quanto viola ogni condizione di cuspidè.

3.2 Le condizioni periodiche al contorno e la procedura di Ewald

Nello studio di sistemi estesi, idealmente infiniti, l'uso di condizioni periodiche al contorno (PBC) è ormai divenuto lo *standard* [22]. In tale procedura un sistema costituito da N

particelle è racchiuso in una cella di simulazione, di forma tipicamente quadrata (o cubica in tre dimensioni) data la sua semplicità geometrica. Essa è replicata periodicamente nello spazio in modo tale da formare un reticolo infinito; pertanto, durante la simulazione, se una particella “esce” da un lato della scatola una sua immagine “entra” dal lato opposto. Naturalmente le dimensioni della cella saranno determinate da quelle del campione (il numero N) e dalla densità n_0 : in un sistema d -dimensionale, il lato della scatola di simulazione sarà

$$L = \left(\frac{N}{n_0} \right)^{1/d}. \quad (3.43)$$

Questa procedura, pur rimuovendo gli effetti di superficie caratteristici di simulazioni con condizioni di annullamento al contorno, presenta soprattutto nel caso di sistemi fermionici una residua dipendenza dalle dimensioni del campione. Infatti, per potenziali e pseudopotenziali a lungo raggio (cioè del tipo $v(r) \propto r^{-\nu}$ con ν minore di d) l'interazione tra una particella e le sue immagini converge lentamente, con l'effetto di imporre la simmetria della cella di simulazione ad un sistema idealmente isotropo [22].

Effetti evidenti si manifestano sull'energia cinetica e su quella potenziale, e vanno quindi rimossi. È usuale ricorrere alla procedura di somma di Ewald [22, 42, 43] per calcolare efficientemente (cioè, in maniera rapidamente convergente) l'interazione tra uno ione e le sue immagini periodiche.

Assumendo che l'interazione (o lo pseudopotenziale) agente tra due particelle sia data da una funzione a simmetria sferica $V(r)$, il potenziale immagine è definito sommando le interazioni di una particella con le immagini (periodiche) dell'altra particella

$$V_p(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{l}} V(|\mathbf{r} + \mathbf{l}|) \quad (3.44)$$

dove \mathbf{l} è un vettore del reticolo di Bravais della cella di simulazione. Per funzioni a lungo raggio, questa somma è condizionalmente convergente, nel senso che il suo risultato dipende dall'ordine secondo cui i termini vengono sommati.

Il metodo di Ewald è un modo di calcolare efficientemente somme di questo tipo. Si “spezza” V in due parti, una a corto raggio¹, da trattare in spazio diretto, e una “coda” a lungo raggio, di cui si possa fare la trasformata di Fourier, che risulterà facilmente sommabile in spazio reciproco dove sarà a corto raggio. Di fatto le realizzazioni di questo metodo presenti in letteratura differiscono nel modo in cui la separazione viene fatta. La procedura tradizionale di Ewald per il caso specifico del potenziale coulombiano consiste nel “circondare” ogni carica mediante una distribuzione di carica neutralizzante, di solito gaussiana [43]. In tre dimensioni la nuova distribuzione schermo la carica della particella, per cui la nuova interazione schermata diviene a corto raggio, per il teorema di Gauss. Un'altra distribuzione gaussiana di carica è aggiunta al sistema, in modo tale da ricondurre l'interazione totale a quella iniziale. L'effetto di quest'ultima distribuzione combinata con un substrato neutralizzante omogeneo è sommato in spazio reciproco, essendo a corto raggio in \mathbf{k} .

Natoli e Ceperley [42] forniscono un'alternativa molto efficace. Essi introducono l'approssimazione

$$V_a(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{l}} W(|\mathbf{r} - \mathbf{l}|) + \sum_{|\mathbf{k}| \leq k_c} Y_{\mathbf{k}} e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \quad (3.45)$$

¹ Nelle applicazioni di simulazione la parte a corto raggio è scelta in modo che si annulli al *cutoff* $r_c = L/2$, insieme ad alcune derivate.

per il potenziale *vero* V_a , con $W(r)$ che si annulla insieme alle derivate prime e seconde ad un *cutoff* r_c e Y_k a corto raggio in k , così che possa essere sommata fino al *cutoff* k_c . Nel caso in cui r_c sia minore di metà del lato minimo della cella di simulazione, il contributo in spazio reale al primo membro dell'espressione per V_a si riduce alla valutazione di un singolo termine.

La condizione che V_a approssimi V_p viene scritta come condizione di minimo del χ^2

$$\chi^2 = \frac{1}{V} \int_V d\mathbf{r} \left(V_p(\mathbf{r}) - W(r) - \sum_{|\mathbf{k}| \leq k_c} Y_k e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \right)^2 \quad (3.46)$$

rispetto ai Y_k e a $W(r)$. Sviluppando $W(r)$ su un'opportuna base di funzioni $h_n(r)$

$$W(r) = \sum_{n=1}^J t_n h_n(r) \quad (3.47)$$

con i t_n incogniti, la condizione di minimo rispetto agli Y_k si riduce alla

$$Y_k = V_k - \sum_{n=1}^J c_{nk} t_n \quad (3.48)$$

con

$$c_{nk} = \frac{1}{V} \int_0^{r_c} dr h_n(r) e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}. \quad (3.49)$$

Quindi

$$\chi^2 = \frac{1}{V} \int_V d\mathbf{r} \left(\sum_{|\mathbf{k}| > k_c} \left(V_k e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} - \sum_{n=1}^J c_{nk} t_n e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \right) \right)^2. \quad (3.50)$$

Minimizzando infine rispetto a t_n si ottiene un sistema di equazioni lineari nelle incognite t_n

$$\frac{\partial \chi^2}{\partial t_n} = 0 \implies \sum_{n=1}^J \sum_{|\mathbf{k}| > k_c} c_{lk} c_{nk} t_n = \sum_{|\mathbf{k}| > k_c} V_k c_{lk} \quad (3.51)$$

che può essere convenientemente risolto con il metodo della Decomposizione per Valori Singolari (SVD).

Il vantaggio di questa procedura è di permettere una suddivisione (in spazio reale e in spazio \mathbf{k}) di una generica funzione, purchè se ne conosca la trasformata di Fourier. Essa può quindi essere applicata anche agli pseudopotenziali RPA, la cui forma analitica in spazio reale è ignota.

Con il metodo delle somme di Ewald si elimina però solo parte della dipendenza dell'energia dal numero di particelle usate nella simulazione, N . In particolare l'energia cinetica mostra di risentire di effetti residui di taglia in misura maggiore di quella potenziale. Per l'eliminazione di questi effetti è necessario ricorrere ad una procedura di estrapolazione dei dati al limite termodinamico. In pratica si compiono differenti simulazioni a numeri di particelle crescenti, interpolando le stime delle grandezze quantistiche di interesse mediante opportune leggi per trovarne il valore al limite $N \rightarrow \infty$, $N/V = n_0$. Per le fasi fluide omogenee i numeri N di

Tavola 3.1: I numeri di particelle usati nelle simulazioni per le fasi fluide del gas di elettroni bidimensionale che hanno configurazioni "a gusci chiusi" ed il corrispondente numero di gusci inclusi (escludendo il vettore nullo).

Fluido spolarizzato	<i>shell</i>	Fluido polarizzato	<i>shell</i>
26	3	21	4
42	4	37	7
58	6	57	10
74	7	69	12
114	10	113	18

Tavola 3.2: I numeri di particelle usati nelle simulazioni per la fase cristallina triangolare del gas di elettroni bidimensionale ed il corrispondente numero di celle lungo le direzioni x e y

N	n_x	n_y	a
16	4	4	0.87
30	5	6	1.04
56	7	8	0.99
80	8	10	1.08
120	10	12	1.04

particelle usati nelle simulazioni sono dettati dalla condizione che i corrispondenti determinanti di Slater di onde piane realizzati occupando gli stati di energia minore dell'energia di Fermi siano autostati non degeneri dell'operatore energia cinetica (Tabella 3.1).

Per la fase cristallina triangolare non c'è una simile condizione. Però la cella di simulazione deve contenere un numero intero di celle fondamentali del reticolo triangolare. Questa fase dunque presenta una peculiarità: la cella di simulazione in generale non è quadrata. Infatti, il rapporto base/altezza per il triangolo equilatero è $h/b = \sqrt{3}/2$; indicando con L_x la lunghezza del lato della cella di simulazione lungo l'asse x e con L_y quella del lato lungo y , si può scrivere

$$L_x = n_x b \quad (3.52)$$

$$L_y = n_y h$$

quindi

$$a = \frac{L_y}{L_x} = \frac{n_y \sqrt{3}}{n_x 2}, \quad (3.53)$$

e quindi la richiesta di avere un rapporto a il più possibile prossimo all'unità impone precisi valori di n_x e n_y e quindi di N .

La legge di estrapolazione dell'energia totale per le fasi fluide è ottenuta dal limite di un plasma completamente degenerare. In approssimazione Hartree-Fock infatti la dipendenza dalla taglia del sistema è data dall'espressione [5]

$$E_N = E_\infty + \frac{\Delta T_N}{r_s^2} + \frac{\Delta V_N}{r_s}, \quad (3.54)$$

dove ΔT_N e ΔV_N sono rispettivamente la differenza di energia cinetica e potenziale del sistema finito e di quello infinito a $r_s = 1$. ΔT_N è una funzione oscillante di N con inviluppo proporzionale a $1/N$ mentre ΔV_N decade come $N^{(-2/d)}$.

Quest'argomentazione suggerisce che per tutti i valori di r_s l'espressione della dipendenza dell'energia per le fasi fluide omogenee sia del tipo

$$E_N = E_\infty + b_1(r_s)\Delta T_N + \frac{b_2(r_s)}{N} \quad (3.55)$$

Le quantità E_∞ , b_1 e b_2 sono determinate da un *fit* con il metodo dei minimi quadrati delle energie ottenute da simulazioni ai vari N . I valori del χ^2 ottenuti per tali interpolazioni sono sempre tali da confermare la validità della legge.

Per quanto riguarda la fase cristallina la dipendenza (in d dimensioni) è data da una legge del tipo

$$E_N = E_\infty + \frac{c}{N^{\frac{3}{d}}} \quad (3.56)$$

valida nel limite $r_s \gg 1$ [5]. Questa legge nasce dalla considerazione che nel sistema finito periodico ogni carica interagisce con le proprie immagini, pertanto nel calcolo dell'energia potenziale per particella si include un termine caratteristico di un reticolo statico infinito. In un cristallo reale, dove l'interazione è solo tra distribuzioni di carica gaussiana, tale termine è assente. La differenza tra il potenziale calcolato per il sistema finito e quello infinito è dunque

$$V_N - V_\infty = e^2 \sum_{\mathbf{R}} \left(\frac{1}{|\mathbf{R}|} - \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}' \frac{\phi^2(\mathbf{r})\phi^2(\mathbf{r}' - \mathbf{R})}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \right) \quad (3.57)$$

dove $\phi(r)$ è dato dalla Eq. (3.31).

Nel caso tridimensionale il potenziale medio risultante è dato da [43]

$$V_N - V_\infty = -\frac{\pi}{2CL^3} = \frac{3e^2}{8CNr_s^3 a_B^3} \quad (3.58)$$

Differente è la situazione nel caso di un cristallo bidimensionale. In tale caso è fondamentale considerare che il teorema di Gauss non è verificato per il potenziale $1/r$. La conseguenza è che il potenziale generato nel punto r da una singola distribuzione gaussiana centrata all'origine è dato da [57]

$$\begin{aligned} \Phi(r) &= \frac{2C}{\pi} \int d\mathbf{r}' \frac{\exp(-2C r'^2)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} = \\ &= \frac{2C}{\pi} \sum_{l=0}^{\infty} \left[\int_0^r \left(\frac{r'}{r}\right)^{l+1} \exp(-2Cr'^2) dr \int_0^{2\pi} P_l(\cos\theta) d\theta + \right. \\ &\quad \left. + \int_r^\infty \left(\frac{r}{r'}\right)^l \exp(-2Cr'^2) dr \int_0^{2\pi} P_l(\cos\theta) d\theta \right] \end{aligned} \quad (3.59)$$

il cui secondo termine è trascurabile nell'ipotesi di grande localizzazione della distribuzione gaussiana su scala della distanza tra una particella e le due immagini (cioè del lato della

cella di simulazione). Quindi

$$\begin{aligned}\Phi(r) &\simeq \frac{2C}{\pi} \sum_{l=0}^{\infty} \int_0^r \left(\frac{r'}{r}\right)^{l+1} \exp(-2Cr'^2) dr' \int_0^{2\pi} P_l(\cos\theta) d\theta = \\ &= \frac{2C}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \int_0^r \left(\frac{r'}{r}\right)^{2n+1} \exp(-2Cr'^2) dr' \int_0^{2\pi} P_{2n}(\cos\theta) d\theta.\end{aligned}\quad (3.60)$$

Lo sviluppo di questa formula al termine dominante ($n = 1$) è

$$\Phi(r) \simeq \frac{1}{r} + \frac{1}{8Cr^3} - \frac{\exp(-2Cr^2)}{r} \left[\frac{5}{4} + \frac{1}{8Cr^2} \right] + \dots \quad (3.61)$$

La differenza tra le due energie potenziali risulta dunque essere

$$V_N - V_{\infty} \simeq - \sum_{\mathbf{R}} \left[\frac{1}{8C|\mathbf{r} - \mathbf{R}|^3} + \frac{\exp(-2C|\mathbf{r} - \mathbf{R}|^2)}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}|} \left(\frac{5}{4} + \frac{1}{8C|\mathbf{r} - \mathbf{R}|^2} \right) + \dots \right] \quad (3.62)$$

e, considerando che $\mathbf{R} = \mathbf{n}L$ con \mathbf{n} vettore a componenti intere

$$V_N - V_{\infty} \simeq - \frac{e^2}{8C(N\pi)^{\frac{3}{2}} r_s^3 a_B^3} \sum_{\mathbf{n}} \frac{1}{(n_x^2 + n_y^2)^{\frac{3}{2}}}. \quad (3.63)$$

Il teorema del viriale per sistemi coulombiani stabilisce inoltre che la dipendenza da N dev'essere comune all'energia cinetica e potenziale. I valori del χ^2 da noi ottenuti per queste dipendenze funzionali ne confermano la validità.

La dipendenza delle energie da N si manifesta in entrambi i tipi di calcolo VMC e DMC. È ragionevole pensare che la forma analitica della dipendenza sia la stessa in entrambi i casi, ma in linea di principio non è detto che i parametri di dipendenza E_{∞}, b_1, b_2, c siano gli stessi. Una verifica diretta [35] ha confermato la loro uguaglianza. La conseguenza di ciò sul calcolo è notevole: essendovi la stessa dipendenza dalle dimensioni del sistema nel VMC e nel DMC, è sufficiente condurre lo studio della dipendenza da N solo mediante calcoli VMC (computazionalmente molto meno dispendiosi del DMC) trovando quindi i valori dei parametri di interpolazione, e svolgere invece un singolo calcolo DMC, per N fissato, estrapolandone poi l'energia al limite termodinamico. Questo permette un notevole risparmio di tempo-macchina.

3.3 L'energia di stato fondamentale e il diagramma di fase

Mediante il metodo DMC abbiamo dunque calcolato le energie in approssimazione FN per le tre fasi del gas di elettroni bidimensionale. Le energie calcolate a numero finito di particelle sono state estrapolate al limite termodinamico secondo la procedura delineata in precedenza per le tre fasi, con l'assunzione che la dipendenza dal numero finito di particelle sia uguale nelle simulazioni VMC e DMC. I nostri risultati a vari r_s sono riportati nelle Tabelle (A.1-A.5) in Appendice A.

Abbiamo poi interpolato i risultanti valori mediante espressioni analitiche, una per le fasi fluide e una per il cristallo. Per quest'ultimo abbiamo usato la formula [31, 35]

$$E(r_s) = \frac{c_1}{r_s} + \frac{c_2}{r_s^{3/3}} + \frac{c_2}{r_s^2}. \quad (3.64)$$

I coefficienti relativi sono riportati in Tabella A.4. Come si nota il χ^2 dell'interpolazione è soddisfacente.

Per interpolare le energie relative alle fasi fluide abbiamo scelto una dipendenza funzionale dell'energia di correlazione che differisce da quella usata in precedenza [35], al fine di riprodurre la struttura dell'espansione per piccoli r_s fino ai termini dominanti [31]

$$E_c(r_s) = -0.3850 - 0.1726r_s \ln r_s + \dots, \quad r_s \rightarrow 0. \quad (3.65)$$

L'energia di correlazione E_c è definita come differenza tra l'energia totale e quella calcolata in approssimazione Hartree-Fock (E_{HF}):

$$E_{HF} = \frac{1 + \xi^2}{r_s^2} - \frac{4\sqrt{2}}{3\pi r_s} [(1 + \xi)^{3/2} + (1 - \xi)^{3/2}], \quad (3.66)$$

per un generico sistema con grado di polarizzazione ξ , con ξ compreso tra 0 e 1. La funzione interpolante è ottenuta dalla considerazione che la scelta

$$r_s^2 \frac{d}{dr_s} \left(\frac{E_c}{r_s} \right) = -a_0 \frac{1 + b_1 x}{1 + b_1 x + b_2 x^2 + b_3 x^3} \quad (3.67)$$

dove $x = \sqrt{r_s}$ conduce alla stessa struttura dell'Eq. (3.65) a piccoli r_s , mentre per grandi r_s riproduce l'espansione (3.64) per il cristallo. Nell'ipotesi che la funzione al secondo membro della (3.67) abbia una radice reale per valori negativi di x e due radici complesse, si ottiene

$$E_c(r_s) = a_0 \left\{ 1 + Ax^2 \left[B \ln \frac{x + a_1}{x} + C \ln \frac{\sqrt{x^2 + 2a_2x + a_3}}{x} + D \left(\tan^{-1} \frac{x + a_2}{\sqrt{a_3 - a_2^2}} - \frac{\pi}{2} \right) \right] \right\}, \quad (3.68)$$

dove

$$A = \frac{2(a_1 + 2a_2)}{2a_1a_2 - a_3 - a_1^2}, \quad B = \frac{1}{a_1} - \frac{1}{a_1 + 2a_2}, \quad C = \frac{a_1}{a_3} - \frac{2a_2}{a_3} + \frac{1}{a_1 + 2a_2}, \quad (3.69)$$

$$D = \frac{F - a_2C}{\sqrt{a_3 - a_2^2}}, \quad F = 1 + (2a_2 - a_1) \left(\frac{1}{a_1 + 2a_2} - \frac{2a_2}{a_3} \right) \quad (3.70)$$

$$b_1 = \frac{1}{a_1} + \frac{2a_2}{a_3}, \quad b_2 = \frac{1}{a_3} + \frac{2a_2}{a_1a_3}, \quad b_3 = \frac{1}{a_1a_3}. \quad (3.71)$$

In Tabella A.4 riportiamo i coefficienti delle interpolazioni dell'energia di correlazione per entrambe le fasi fluide. I valori del χ^2 mostrano che la funzione approssimante (3.68) è appropriata. In particolare il valore per la fase spolarizzata è ottenuto fissando $a_0 = -0.3850$ come da Eq. (3.65). In un *fit* in cui non è fissato i parametri a_1, a_2, a_3 sono simili, mentre il valore risultante di a_0 è -0.3895 , inferiore al valore esatto solo per l'1%. Per confronto si riportano in Tabella A.5 i parametri di *fit* delle nostre energie di correlazione secondo la funzione fittante suggerita da alcuni autori [35]:

$$E_c(r_s) = a_0 \frac{1 + a_1 x}{1 + a_1 x + a_2 x^2 + a_3 x^3}. \quad (3.72)$$

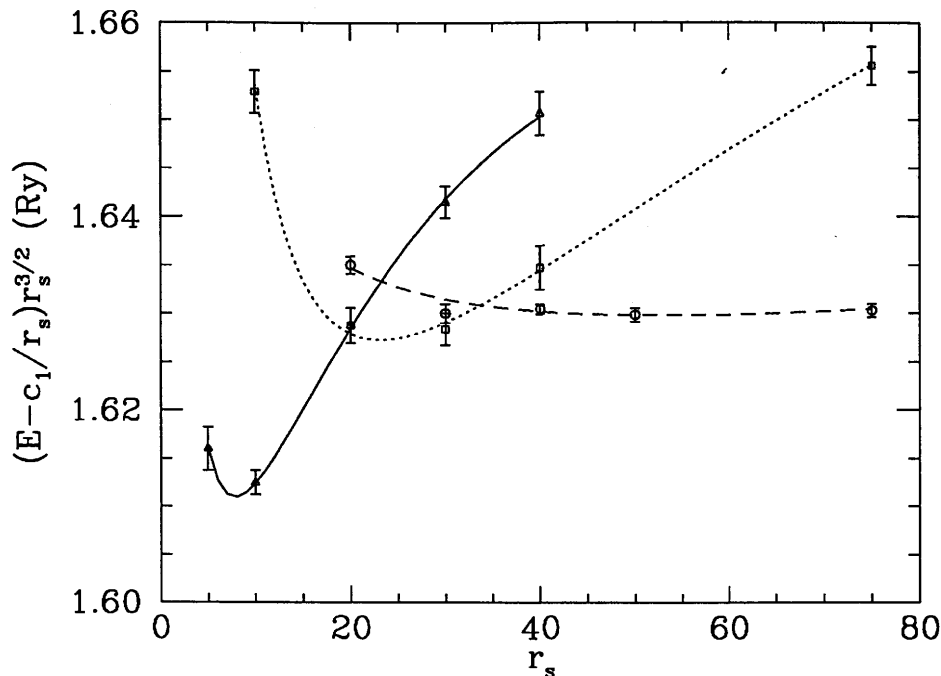


Figura 3.1: L'energia di stato fondamentale del gas di elettroni in due dimensioni in funzione dell'accoppiamento r_s , calcolata con il metodo DMC-FN e funzioni d'onda Slater-Jastrow. Le energie DMC del fluido spolarizzato, polarizzato e del cristallo triangolare sono indicate rispettivamente da triangoli, quadrati e cerchi. Abbiamo sottratto l'energia di Madelung $-2.2122/r_s$ e moltiplicato per $r_s^{3/2}$. Le curve sono *fits* ai punti DMC secondo Eq. (3.68).

Quest'espressione approssimante dà ancora, per la fase fluida spolarizzata, un valore accettabile del χ^2 — seppure maggiore di quello trovato con la nostra formula alternativa — con il vincolo di $a_0 = -0.3850$. Tuttavia il rilassamento di tale vincolo porta a $\chi^2=0.03$ e $a_0 = -0.3333$, ben il 13% al di sotto del valore esatto.

Tramite il teorema del viriale per il gas di elettroni [44]

$$2 \langle T \rangle + \langle V \rangle = -r_s \frac{dE}{dr_s}, \quad (3.73)$$

(dove $\langle T \rangle$ e $\langle V \rangle$ sono rispettivamente l'energia cinetica e potenziale per elettrone) e l'espressione della dipendenza da r_s dell'energia di correlazione alle varie fasi si ricava

$$\langle T \rangle = -\frac{d(r_s E)}{dr_s}, \quad \langle V \rangle = \frac{1}{r_s} \frac{d(r_s^2 E)}{dr_s} \quad (3.74)$$

in quanto $E = \langle T \rangle + \langle V \rangle$. Nelle tabelle A.1-A.3 abbiamo riportato $\langle T \rangle$ e $\langle V \rangle$ calcolate da Eq. (3.74) e dall'interpolazione (3.68).

È evidente che l'aumento della correlazione comporta un aumento dell'energia cinetica e una diminuzione di quella potenziale rispetto ai valori Hartree-Fock. Per esempio, nel fluido spolarizzato il rapporto $\langle T \rangle / \langle T \rangle_{HF}$ passa da 1.86 a 5.07 al crescere di r_s da 5 a 40, mentre $\langle V \rangle / \langle V \rangle_{HF}$ passa da 1.55 a 1.73. Analoghe considerazioni possono essere fatte per il fluido polarizzato.

In Fig. (3.1) si confrontano le nostre energie DMC-FN per le tre fasi studiate nell'intervallo $5 \leq r_s \leq 75$. Si nota che il fluido spolarizzato è stabile alle alte densità fino a $r_s = 20 \pm 2$. Al

di sotto di tale densità, tuttavia, le nostre simulazioni con funzione d'onda Slater–Jastrow mostrano una stabilità del fluido polarizzato, d'accordo con la congettura di Bloch e con lo studio VMC [5]. Questo è palesemente in contrasto con precedenti conclusioni [35] secondo le quali il fluido polarizzato non sarebbe stabile (se non eventualmente in un piccolissimo intervallo di densità) e la transizione al cristallo avrebbe luogo direttamente a partire dal fluido normale a $r_s = 37 \pm 5$. Le nostre simulazioni mostrano invece il fenomeno della cristallizzazione a partire dal fluido completamente polarizzato in un reticolo triangolare a $r_s = 34 \pm 4$.

È importante notare come questo diagramma di fase sia stato ottenuto con funzioni d'onda di Slater–Jastrow e nell'ambito dell'approssimazione FN. Differenti funzioni d'onda (con inclusione di effetti a tre corpi e di *backflow*) [14] hanno una migliore struttura nodale e danno energie per la fase fluida spolarizzata al di sotto delle nostre. Sembra ragionevole pensare che un simile effetto debba ridursi nelle due rimanenti fasi (fluida polarizzata e cristallina) per via dei vincoli più stringenti sulla struttura nodale. Tale idea ha trovato recentemente conferma in studi su ^3He [52].

3.4 Proprietà strutturali

Le proprietà strutturali del gas di elettroni bidimensionale sono già state studiate [35, 14] ma solo nella forma di correlazioni densità–densità. Nel corso di questa tesi abbiamo calcolato non solo tali funzioni

$$g(r) = \frac{1}{Nn_0} \sum_{i \neq j} \langle \delta(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j - \mathbf{r}|) \rangle, \quad (3.75)$$

ma anche le singole componenti di spin nella fase fluida spolarizzata, cioè

$$g_{\uparrow\uparrow}(r) = \frac{4}{Nn_0} \sum_{i \neq j=1}^{N/2} \langle \delta(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j - \mathbf{r}|) \rangle \quad (3.76)$$

e

$$g_{\uparrow\downarrow}(r) = \frac{4}{Nn_0} \sum_{i=1}^{N/2} \sum_{j=N/2+1}^N \langle \delta(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j - \mathbf{r}|) \rangle. \quad (3.77)$$

Qui, le particelle da 1 a $N/2$ hanno spin up, quelle da $N/2 + 1$ a N spin down. Pertanto $g(r) = (1/2)[g_{\uparrow\uparrow}(r) + g_{\uparrow\downarrow}(r)]$.

Dato che gli operatori (3.75)–(3.77) non commutano con l'hamiltoniano è necessario ricorrere alla procedura di stima secondo Eq. (1.40). Pertanto si è reso necessario calcolare in maniera indipendente le funzioni di correlazione $g_{VMC}(r)$ e $g_{mix}(r)$, e da queste le quantità $g(r) = 2g_{mix}(r) - g_{VMC}(r)$.

A titolo di esempio, riportiamo in Fig. (3.2–3.4) alcuni grafici di funzioni di correlazione di coppia giudicati significativi. In Fig. (3.2) si confrontano le $g(r)$ totali per la fase fluida spolarizzata a $r_s = 5, 10, 20, 30, 40$.

In Fig. (3.3–3.4) confrontiamo $g(r)$, $g_{\uparrow\downarrow}(r)$, e $g_{\uparrow\uparrow}(r)$, a $r_s = 5$ e $r_s = 40$, le densità più grandi e più piccole da noi studiate. È chiaro che la $g_{\uparrow\uparrow}(r)$ ha un picco molto meno pronunciato della $g_{\uparrow\downarrow}(r)$ per via del principio di esclusione di Pauli che impedisce l'avvicinamento

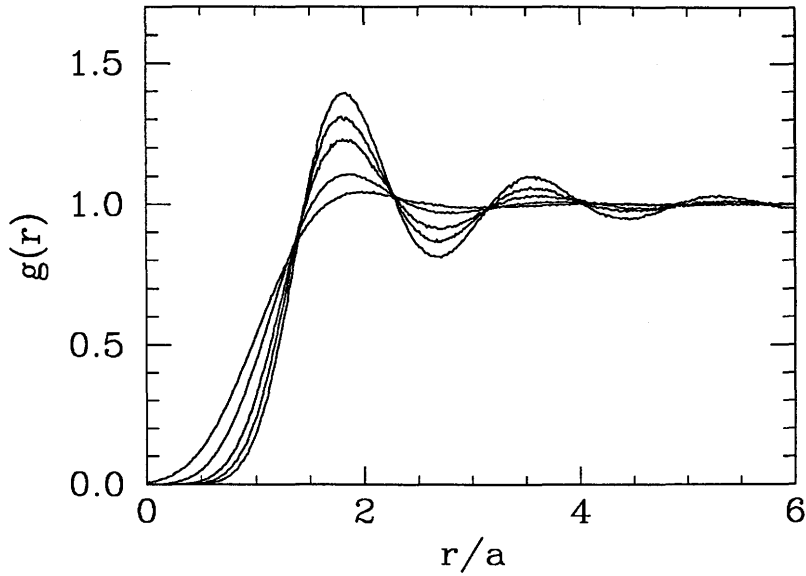


Figura 3.2: La funzione di correlazione di coppia estrapolata del fluido spolarizzato a $r_s = 5, 10, 20, 30, 40$ calcolata con simulazioni DMC-FN e funzioni d'onda Slater-Jastrow. Le curve con picchi più pronunciati si riferiscono a valori crescenti di r_s .

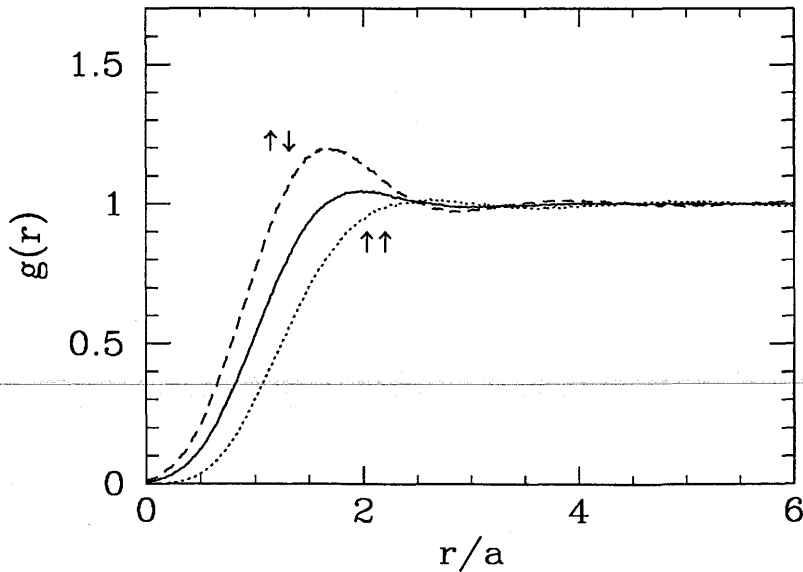


Figura 3.3: Confronto tra le funzioni di correlazione di coppia densità-densità, up-down e up-up per il fluido spolarizzato a $r_s = 5$ calcolate con simulazioni DMC-FN e funzioni d'onda Slater-Jastrow. Le curve continua (—), tratteggiata (- -) e punteggiata (···) danno rispettivamente $g(r)$, $g_{\uparrow\downarrow}(r)$ e $g_{\uparrow\uparrow}(r)$.

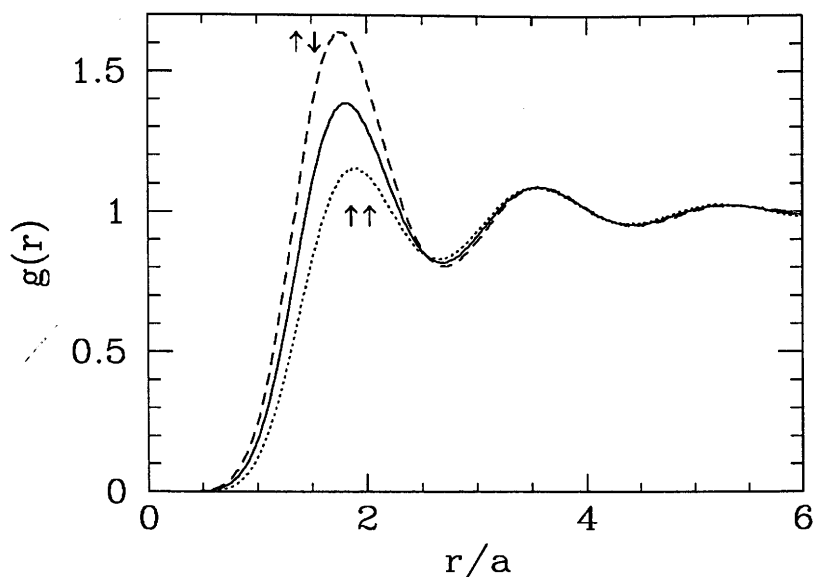


Figura 3.4: Confronto tra le funzioni di correlazione di coppia densità-densità, up-down e up-up per il fluido spolarizzato a $r_s = 40$ calcolate con simulazioni DMC-FN e funzioni d'onda Slater-Jastrow. Le curve continua (—), tratteggiata (- -) e punteggiata (\dots) danno rispettivamente $g(r)$, $g_{\uparrow\downarrow}(r)$ e $g_{\uparrow\uparrow}(r)$.

di elettroni di spin parallelo. Si nota che all'aumentare dell'accoppiamento tutte le funzioni mostrano una maggiore struttura e subiscono dei cambiamenti qualitativi. Ad alta densità si osserva un alternarsi di *shells* di spin up e spin down attorno all'origine, rappresentante un elettrone di spin fissato. Al diminuire della densità invece i picchi tendono ad andare in fase, pur restando la differenza di altezza nel primo picco.

4 Il doppio strato elettronico

Allorchè due piani di elettroni sono avvicinati da distanza infinita ad una distanza confrontabile con quella tipica tra le particelle in ogni piano, la correlazione svolge un ruolo molto importante, arricchendo il diagramma di fase del sistema. L'approccio dielettrico adottato da Neilson *et al.* [53], che tratta la correlazione nell'approssimazione Singwi-Tosi-Land-Sjölander (STLS) [55] mostra, seppure in maniera indiretta, la possibilità di una stabilizzazione di fasi modulate rispetto alle fasi fluide omogenee.

Intuitivamente si può pensare che l'avvicinamento tra due piani elettronici di densità prossima a quella di cristallizzazione favorisca la stabilità di fasi con modulazione di carica, per via del guadagno di energia di Madelung. Tuttavia, a piccole distanze (sempre tali però da impedire il fenomeno del *tunneling* degli elettroni da un piano all'altro) l'aumento di schermaggio tra i due piani dovrebbe diminuire la correlazione in ogni piano, portando quindi ad una stabilizzazione delle fasi fluide. Nel limite di distanza nulla il sistema diviene equivalente a un singolo piano a densità raddoppiata, favorendo quindi le fasi fluide.

È evidente che due situazioni limite (quella di distanza infinita e quella di distanza nulla) fanno coincidere il caso dei due piani accoppiati con quello di un singolo piano. Questo fatto ha fornito una motivazione supplementare per condurre lo studio del singolo *jellium*, prima di studiare il sistema di piani accoppiati.

L'hamiltoniana del sistema di piani accoppiati è data da

$$H = H^a + H^b + e^2 \sum_{i=1}^{N_a} \sum_{j=1}^{N_a} \frac{1}{\sqrt{|\mathbf{r}_i^a - \mathbf{r}_j^a|^2 + d^2}} + \text{const}' \quad (4.1)$$

dove la costante tiene conto dell'energia di interazione delle particelle su un piano con il substrato omogeneo dell'altro, e

$$H^a = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^{N_a} \nabla_i^a{}^2 + e^2 \sum_{i < j=1}^{N_a} \frac{1}{|\mathbf{r}_i^a - \mathbf{r}_j^a|} + \text{const}. \quad (4.2)$$

Per il sistema di piani simmetrici (cioè con $N_a = N_b = N$ e uguale densità n_0) e nelle unità di Eq. (3.2) si ha

$$H = H^a + H^b + \frac{2}{r_s} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \frac{1}{\sqrt{|\mathbf{r}_i^a - \mathbf{r}_j^b|^2 + d^2}} + \text{const}'. \quad (4.3)$$

4.1 La funzione d'onda

Nell'ipotesi che sia inibito il *tunneling* di una particella da un piano all'altro, la funzione d'onda di Slater-Jastrow è

$$\Psi_T(\mathbf{R}^a, \mathbf{R}^b) = D^a(\mathbf{R}^a)D^b(\mathbf{R}^b) \exp \left(- \sum_{i < j=1}^{N_a} u(r_{ij}^a) - \sum_{i < j=1}^{N_b} u(r_{ij}^b) - \sum_{i=1}^{N_a} \sum_{j=1}^{N_b} u(|\mathbf{r}_i^a - \mathbf{r}_j^b|) \right). \quad (4.4)$$

Le funzioni D^a e D^b corrispondono alla funzione D di Eq. (3.3). Come nel caso del *jellium* isolato, una buona funzione d'onda di partenza per lo studio delle fasi fluide omogenee con il VMC ed il DMC-FN è offerta da quella del sistema non interagente (prodotto di determinanti di Slater di onde piane, uno per ogni componente di spin). La RPA tiene conto in maniera sufficientemente approssimata della correlazione del sistema, permettendo ancora di ottenere pseudopotenziali ottimali con un approccio simile a quello usato per il singolo piano. Per le fasi cristalline, la parte di Slater della funzione d'onda (il prodotto $D^a D^b$) è costituito da determinanti di orbitali gaussiani, $\phi_m(\mathbf{r}) = \exp(-C(\mathbf{r} - \mathbf{R}_m)^2)$ dove i valori del parametro C al variare di r_s coincidono con quelli usati per lo studio del piano isolato.

Gli pseudopotenziali sono ricavati con le usuali tecniche riportate nel caso del singolo gas di elettroni bidimensionale. Ci limitiamo qui a far notare che la loro forma vale per sistemi simmetrici (pari densità sui due piani) che sono stati effettivamente oggetto dei nostri studi. Riportiamo i dettagli della procedura in Appendice B.

Per le fasi fluide omogenee, gli pseudopotenziali RPA sono definiti dall'uguaglianza

$$2u_{11}(k) = 2u_{22}(k) = -\frac{1}{S_0(k)} + \frac{1}{2} \left(\sqrt{X_+(k) + \frac{1}{S_0^2(k)}} + \sqrt{X_-(k) + \frac{1}{S_0^2(k)}} \right) \quad (4.5)$$

$$2u_{12}(k) = \frac{1}{2} \left(\sqrt{X_+(k) + \frac{1}{S_0^2(k)}} - \sqrt{X_-(k) + \frac{1}{S_0^2(k)}} \right),$$

dove

$$X_{\pm}(k) = \frac{4e^2 m v(k)}{\hbar^2 k^2} (1 \pm \exp(-kd)) \quad (4.6)$$

e $v(k) = 2\pi e^2 n_0/k$ è la trasformata di Fourier del potenziale $1/r$ in due dimensioni.

Per le fasi cristalline, invece,

$$2u_{11}(k) = 2u_{22}(k) = -1 - \frac{4C}{k^2} + \frac{1}{2} \left(\sqrt{X_+(k) + 1 + \frac{8C}{k^2}} + \sqrt{X_-(k) + 1 + \frac{8C}{k^2}} \right) \quad (4.7)$$

$$2u_{12}(k) = \frac{1}{2} \left(\sqrt{X_+(k) + 1 + \frac{8C}{k^2}} - \sqrt{X_-(k) + 1 + \frac{8C}{k^2}} \right).$$

4.2 L'energia di stato fondamentale dei piani elettronici accoppiati

L'approccio dielettrico introdotto da Neilson [53] nell'ambito dell'approssimazione STLS [55] suggerisce l'esistenza di fasi modulate, di tipo cristallino o di onde di densità di carica, in sistemi elettronici planari accoppiati. Esso prevede un'estensione finita (non nulla) dei pozzi di potenziale che confinano i due plasmi elettronici, riproducendo quindi le caratteristiche di confinamento di elettroni in eterostrutture. I risultati mostrano di essere poco influenzati dalla forma esatta dei pozzi di potenziale. Nel nostro studio, invece, l'estensione spaziale della funzione d'onda elettronica nella direzione ortogonale ai piani è considerata nulla.

L'approccio STLS usato da Neilson si fonda sul calcolo della funzione di risposta statica del sistema, e sull'analisi delle sue divergenze in funzione dei due parametri fondamentali, il parametro di densità r_s e la distanza d . I risultati possono essere così riassunti: tipicamente per densità comprese nell'intervallo $20 \leq r_s \leq 35$ e distanze $d \simeq 14a_B$ la funzione di risposta $\chi(\mathbf{q})$ diverge per vettori d'onda \mathbf{q} prossimi al vettore primitivo di reticolo reciproco del cristallo di Wigner. Allorchè la densità raggiunge $r_s \simeq 20$ si sviluppa un secondo picco nella $\chi(\mathbf{q})$ per valori di $q/q_F \leq 2.0$ a $d \simeq 9.5a_B$; questo viene interpretato come l'insorgere di una fase modulata da un'onda di densità di carica su ogni piano, dato che la lunghezza d'onda è maggiore della tipica distanza interparticella. A densità maggiori, infine, rimane il solo picco corrispondente a onde di densità di carica.

Questi risultati sono fondati sulla teoria STLS, che usa la funzione di correlazione di coppia statica $g(r)$ per approssimare la funzione di risposta (dinamica) del sistema elettronico [55]. Il metodo Monte Carlo offre quindi un ottimo banco di prova per la validità di questa teoria approssimata.

I dettagli dei calcoli sono simili a quelli usati per lo studio del singolo *jellium* bidimensionale: la funzione d'onda include pseudopotenziali ottimali (ricavati in approssimazione RPA secondo lo schema delineato in precedenza). Le simulazioni sono state fatte con passi temporali piccoli (tali da dare una probabilità di accettazione maggiore del 99.94%) al fine di ridurre l'errore di *time step* finito. La procedura di Ewald generalizzata (nello schema riportato in Par. 3.2) è usata anche per questo sistema, che è caratterizzato, come il precedente, da potenziali e pseudopotenziali a lungo raggio.

I numeri di particelle su ogni piano usati nelle simulazioni sono uguali a quelli usati per il *jellium* bidimensionale isolato, sia per le due fasi fluide che per la fase cristallina triangolare. Le procedure di estrapolazione dei valori dell'energia al limite termodinamico già usate nei calcoli per il singolo *jellium* sono state estese al caso del doppio strato elettronico, in quanto hanno dato risultati soddisfacenti. Per la fase cristallina triangolare, il solo caso di $r_s = 10$ ha reso necessario l'uso di una legge modificata, per tener conto della estrema delocalizzazione degli orbitali gaussiani. Anche in questo caso le estrapolazioni sono risultate soddisfacenti.

4.3 L'inclusione di una quarta fase

Il reticolo triangolare è, tra i possibili reticoli di Bravais, quello che minimizza l'energia potenziale in due dimensioni [41]. Nell'accoppiare due reticoli triangolari di passo b_t la configurazione di energia minima è quella di *stacking* AB, dove il reticolo del secondo piano

sarà traslato di $(\mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_2)/3$ rispetto al primo con

$$\mathbf{a}_1 = b(1, 0) \quad (4.8)$$

$$\mathbf{a}_2 = b\left(\frac{1}{2}, \frac{\sqrt{3}}{2}\right). \quad (4.9)$$

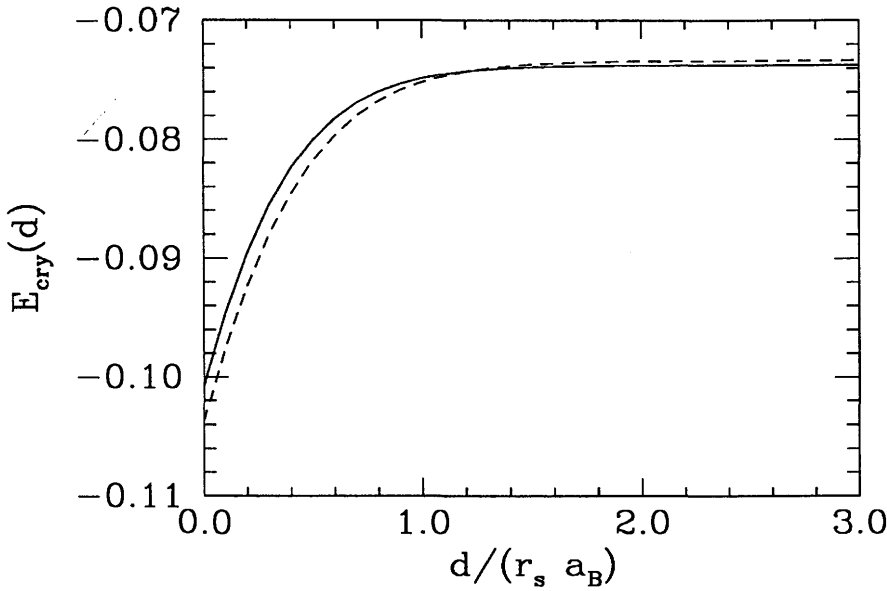


Figura 4.1: L'energia di interazione (in Ry) di cristalli statici di elettroni a $r_s = 30$ in funzione della distanza d . La linea continua (—) e quella tratteggiata (- - -) forniscono l'energia potenziale di due cristalli rispettivamente triangolari e quadrati, entrambi in *stacking* AB.

È evidente però dalla Fig. (4.1) come nel caso di piani reticolari accoppiati di cariche statiche classiche, il sistema di due reticoli quadrati di passo b_q (traslati del vettore $(\mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_2)/2$ con $a_1 = b_q(1, 0)$, $a_2 = b_q(0, 1)$) sia, in un certo intervallo di distanze ($d \gtrsim r_s a_B$), più stabile di quello triangolare. È ragionevole pensare che anche nel caso quantistico il sistema di due cristalli *quadrati* fornisca una nuova fase in competizione con le altre tre. Una competizione di questo tipo è stata notata di recente da Zheng [58] in calcoli Hartree-Fock in presenza di campi magnetici.

È chiaro che limitandosi a fasi cristalline il cristallo triangolare domina sia per grandi distanze tra piani (in pratica $d > r_s a_B$) per via della minimizzazione dell'energia potenziale, sia per $d \rightarrow 0$.

4.4 Il diagramma di fase

I calcoli da noi svolti riguardano i tre valori del parametro di densità $r_s = 10, 20, 30$. È in questo regime, infatti, che le previsioni di Neilson [53] mostrano la possibilità di cristallizzazione indotta dalla correlazione interelettronica.

Tavola 4.1: I numeri di particelle per piano usati nelle simulazioni per la fase cristallina quadrata dei piani elettronici accoppiati. Il numero di celle è lo stesso lungo le direzioni x e y , così da avere una cella di simulazione quadrata.

N	$n_x = n_y$
16	4
36	6
64	8
100	10
144	12

I nostri risultati sono riportati in Fig. (4.2-4.4), dove riportiamo le energie DMC-FN delle quattro fasi studiate (i due fluidi omogenei e i due cristalli), riferite all'energia dei cristalli triangolari accoppiati, ai tre valori di r_s presi in considerazione.

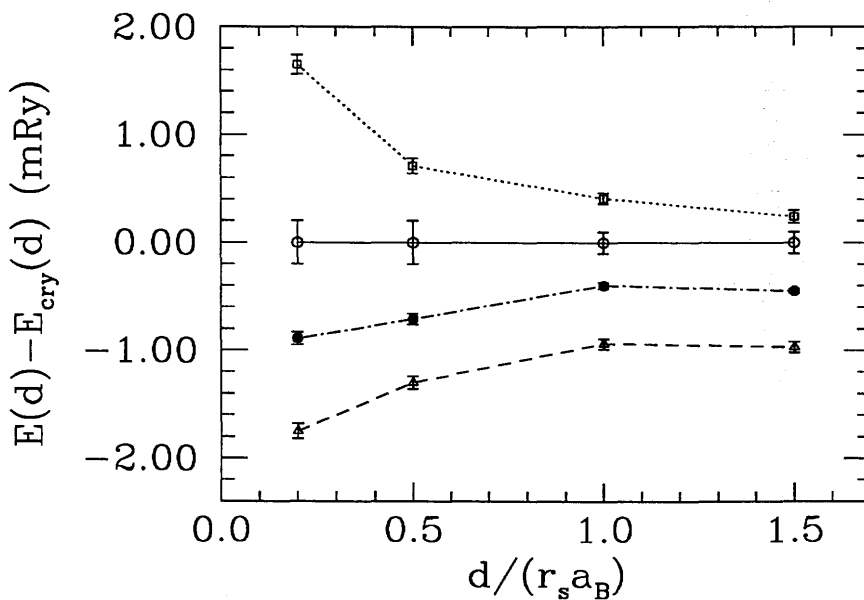


Figura 4.2: L'energia DMC-FN (Ry) delle fasi fluida spolarizzata (triangoli, - - - -), polarizzata (quadrati, ···), cristallina triangolare (cerchi, —) e cristallina quadrata (pentagoni, · - - - · - -) in funzione di $d/(r_s a_B)$, per $r_s = 10$. Esse sono riferite ai valori dell'energia dei cristalli triangolari. Le linee servono solo da guida.

In base alla considerazioni precedenti, lo schema generale da tener presente nel fare previsioni sul diagramma di fase di piani elettronici accoppiati è il seguente: alte densità favoriscono le fasi omogenee, basse densità i cristalli. Inoltre, piccole distanze tra piani favoriscono ancora le fasi fluide, per via dell'aumento di schermaggio dovuto al fatto che piani molto vicini devono, in ultimo, tendere al limite di un singolo piano di densità raddoppiata; le distanze intermedie a densità medio-bassa favoriscono le strutture cristalline accoppiate

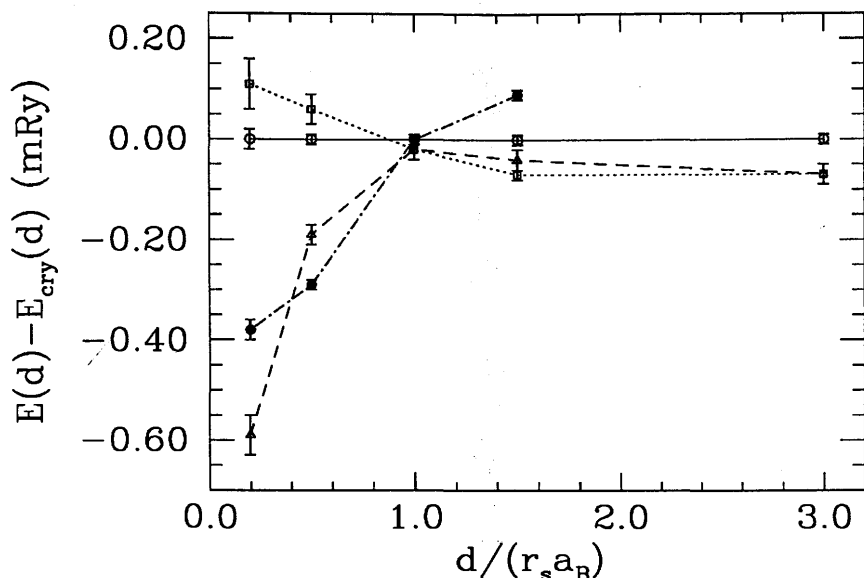


Figura 4.3: L'energia DMC-FN (Ry) delle fasi fluida spolarizzata (triangoli, $-\ - - -$), polarizzata (quadrati, \dots), cristallina triangolare (cerchi, $—$) e cristallina quadrata (pentagoni, $-\cdot-\cdot-\cdot-\cdot-$) in funzione di $d/(r_s a_B)$, per $r_s = 20$. Esse sono riferite ai valori dell'energia dei cristalli triangolari. Le linee servono solo da guida. I valori riportati a $d/(r_s a_B) = 3$ rappresentano le energie dei piani isolati.

(in generale, le fasi modulate) per via della minimizzazione di energia coulombiana, ma per questo occorre fare i conti con l'aumento di energia cinetica conseguente alla maggiore localizzazione. In altri termini, nell'avvicinare due piani con distribuzioni già modulate di carica il sistema può trarre inizialmente vantaggio dalla riduzione di energia di Madelung; tuttavia allorché la distanza diviene troppo piccola, e in ultimo nulla, l'aumento di densità elettronica torna a favorire le fasi omogenee, portando ad una rottura dell'ordinamento cristallino.

È chiaro da Fig (4.2) come un'alta densità (corrispondente a $r_s \simeq 10$) vede ancora il fluido spolarizzato favorito rispetto alle rimanenti fasi, tuttavia già un interessante effetto dell'accoppiamento è dato dal fatto che, a differenza del piano singolo, entrambi i cristalli prevalgono sul fluido polarizzato.

Diversa è la situazione per $r_s = 20$. In tal caso, infatti, esattamente come nel caso classico il cristallo quadrato è più stabile del triangolare per distanze tra piani minori della tipica distanza interparticella. La necessità di includere la seconda fase cristallina per uno studio appropriato del diagramma di fase di questo sistema è evidente. Per maggiori distanze tra i piani il cristallo triangolare prevale sul quadrato. La correlazione interpiano ha l'effetto di produrre una competizione tra cristallo quadrato e fluido spolarizzato che si protrae da $d \simeq r_s a_B$ fino a $d \simeq 0.4 r_s a_B$; per distanze inferiori il fluido largamente prevale. Tuttavia, la fase cristallina quadrata è stabile a $d = 0.5 r_s a_B$. Per grandi distanze la competizione coinvolge le sole fasi fluide, esattamente come nel caso del piano isolato già visto.

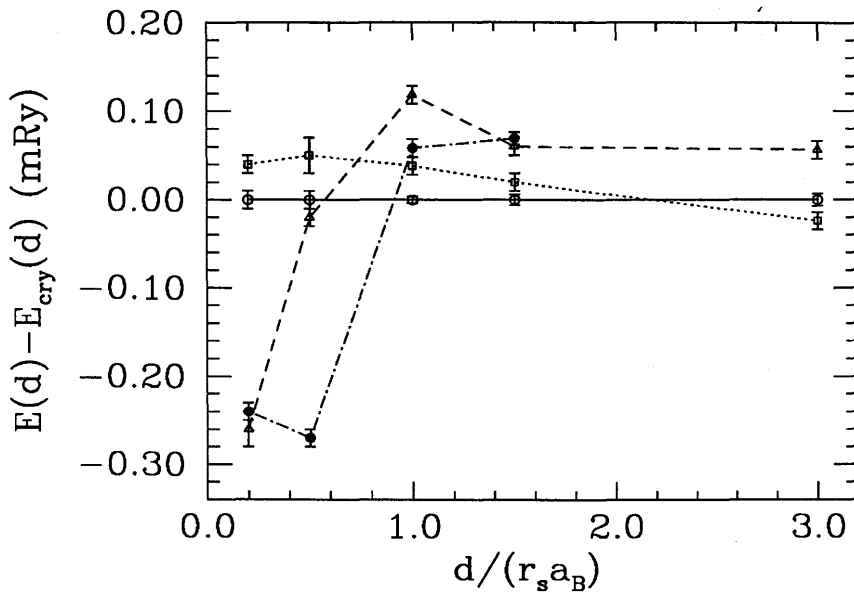


Figura 4.4: L'energia DMC-FN (Ry) delle fasi fluida spolarizzata (triangoli, - - - -), polarizzata (quadrati, \dots), cristallina triangolare (cerchi, —) e cristallina quadrata (pentagoni, - · - · - ·) in funzione di $d/(r_s a_B)$, per $r_s = 30$. Esse sono riferite ai valori dell'energia dei cristalli triangolari. Le linee servono solo da guida. I valori riportati a $d/(r_s a_B) = 3$ rappresentano le energie dei piani isolati.

Al diminuire della densità elettronica in piano la competizione fluido-cristallo è chiaramente vinta da quest'ultimo, e il cristallo quadrato nel caso $r_s = 30$ domina nell'intero intervallo $0.2r_s a_B \leq d \leq 0.9r_s a_B$; uno studio che includesse il solo cristallo triangolare avrebbe invece erroneamente previsto stabilità di fase cristallina solo per $0.5r_s a_B \leq d \leq 2r_s a_B$, con la conclusione che l'effetto di schermo tra piani diventa effettivo già per $d \simeq 0.5r_s a_B$. Naturalmente a grandi distanze si riottiene la situazione di piani isolati.

Ci è sembrato interessante confrontare i contributi potenziale e cinetico all'energia totale per particella per i sistemi costituiti da due cristalli elettronici *quantistici* accoppiati in *stacking* AB a base triangolare e quadrata. Nelle Fig. (4.5-4.7) riportiamo le energie potenziali DMC-FN da noi calcolate e le corrispondenti curve classiche. A differenza che nel caso classico, i cristalli quantistici hanno energie potenziali più ravvicinate e più alte rispetto al corrispondente valore classico per via del fatto che rappresentano l'interazione tra distribuzioni di carica gaussiane, non già statiche e puntiformi. Le piccole differenze in energia totale evidenti nelle Fig. (4.2-4.4) risultano dal delicato bilancio delle energie potenziali mostrate nelle Fig. (4.5-4.7), e di quelle cinetiche, mostrate nelle Fig. (4.8-4.10).

Tuttavia si nota nelle Fig. (4.5-4.7) come al diminuire della densità la legge classica di interazione tra due cristalli planari statici venga rispettata con fedeltà crescente: in Fig. (4.5) appare che i cristalli quadrati accoppiati abbiano energia potenziale minore di quelli triangolari solo per $d \leq 0.2r_s a_B$, mentre in Fig. (4.6) il punto di inversione appare a $d \simeq 0.8r_s a_B$. Per cristalli a $r_s = 30$ (Fig. (4.7)), infine, l'inversione si manifesta attorno a

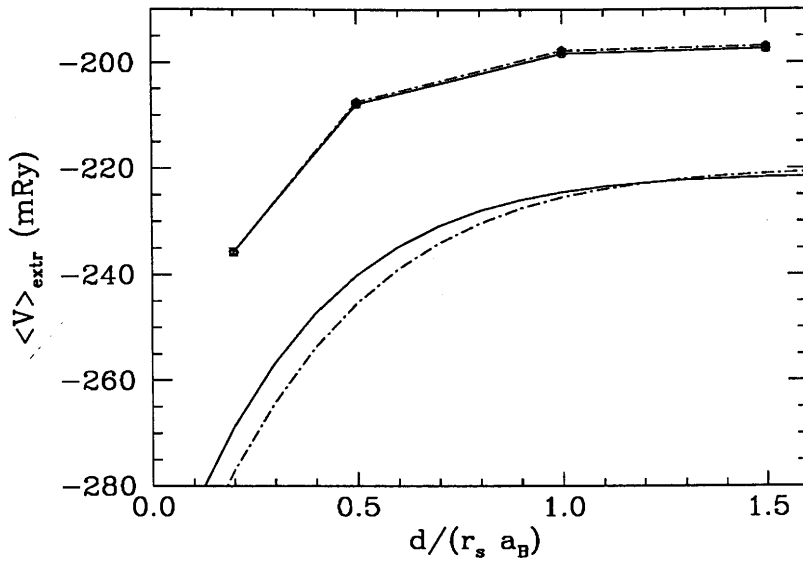


Figura 4.5: L'energia potenziale DMC-FN (mRy) valutata con l'estimatore estrapolato di Eq. (1.40) per le due fasi cristalline triangolare (—) e quadrata (· - · - · - ·) in funzione di $d/(r_s a_B)$ per $r_s = 10$. Le barre d'errore, per quanto rappresentate, sono minori delle dimensioni dei simboli. Le linee spezzate fungono da guida e congiungono i punti DMC-FN; le linee continue rappresentano l'energia potenziale totale per particella per cristalli classici statici.

$d \simeq r_s a_B$, in prossimità del punto di inversione classico.

In ultimo riportiamo nelle figure (4.11,4.12) l'energia di correlazione, $E_{\text{corr}} = E - E_{\text{HF}}$, che misura gli effetti oltre il campo medio, per le due fasi fluide (spolarizzata e polarizzata) in funzione di d , ai valori studiati della densità.

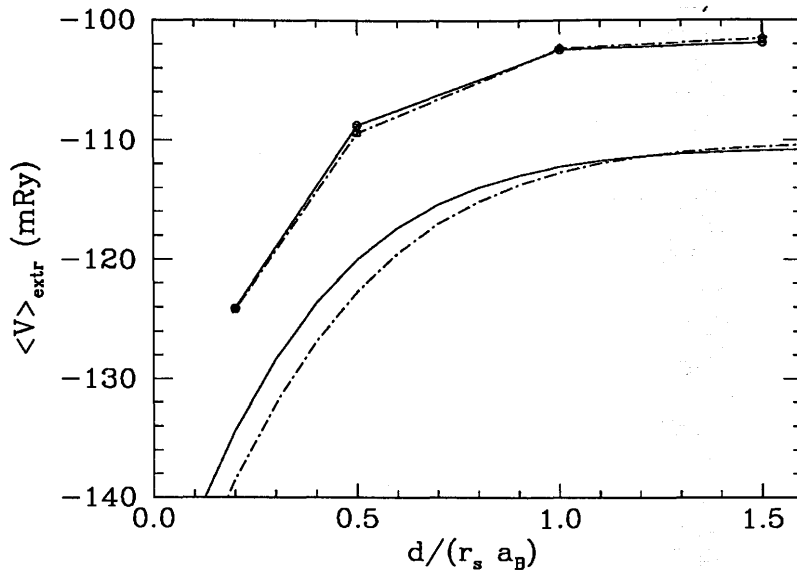


Figura 4.6: L'energia potenziale DMC-FN (mRy) valutata con l'estimatore estrapolato di Eq. (1.40) per le due fasi cristalline triangolare (—) e quadrata (· - · - · - · -) in funzione di $d/(r_s a_B)$ per $r_s = 20$. Le barre d'errore, per quanto rappresentate, sono minori delle dimensioni dei simboli. Le linee spezzate fungono da guida e congiungono i punti DMC-FN; le linee continue rappresentano l'energia potenziale totale per particella per cristalli classici statici.

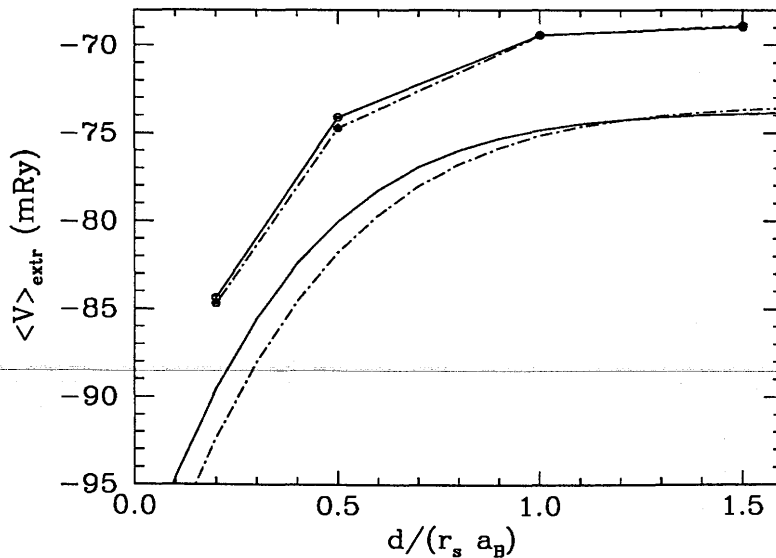


Figura 4.7: L'energia potenziale DMC-FN (mRy) valutata con l'estimatore estrapolato di Eq. (1.40) per le due fasi cristalline triangolare (—) e quadrata (· - · - · - · -) in funzione di $d/(r_s a_B)$ per $r_s = 30$. Le barre d'errore, per quanto rappresentate, sono minori delle dimensioni dei simboli. Le linee spezzate fungono da guida e congiungono i punti DMC-FN; le linee continue rappresentano l'energia potenziale totale per particella per cristalli classici statici.

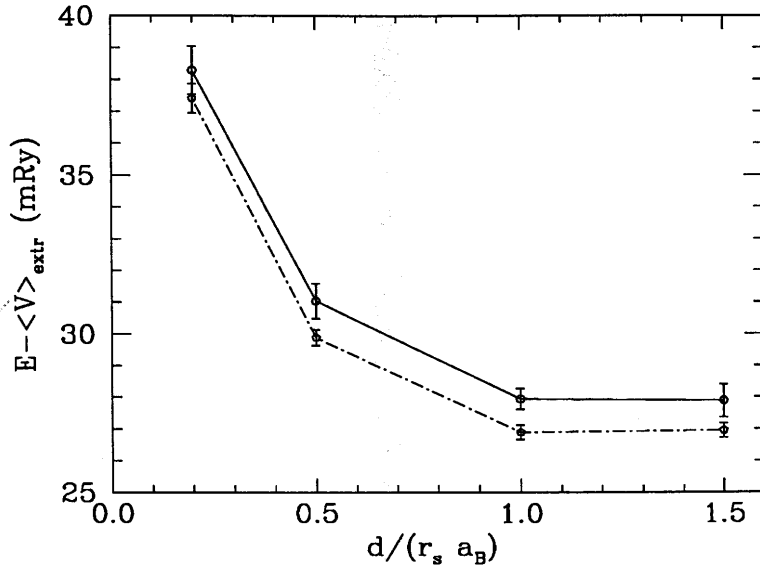


Figura 4.8: L'energia cinetica DMC-FN (mRy) valutata come differenza $E - \langle V \rangle_{extr}$ mediante l'estimatore estrapolato di Eq. (1.40) delle due fasi cristalline triangolare (—) e quadrata (---) in funzione di $d/(r_s a_B)$ per $r_s = 10$. Le linee spezzate fungono da guida.

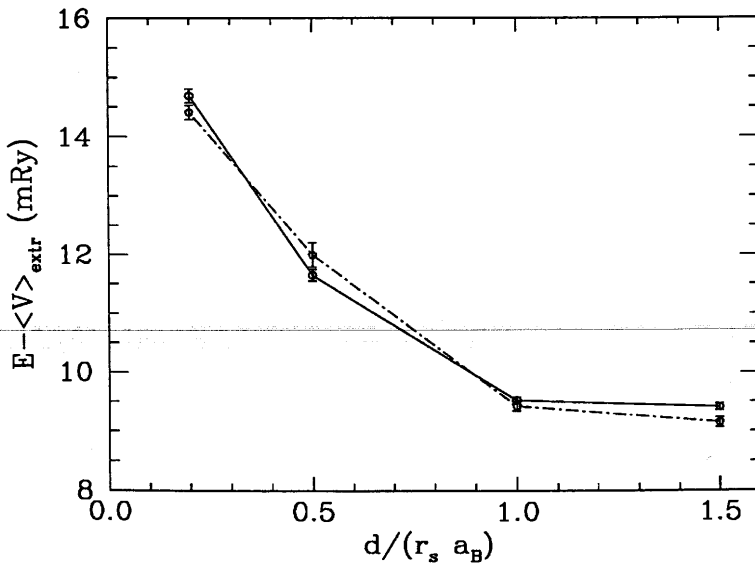


Figura 4.9: L'energia cinetica DMC-FN (mRy) valutata come differenza $E - \langle V \rangle_{extr}$ mediante l'estimatore estrapolato di Eq. (1.40) delle due fasi cristalline triangolare (—) e quadrata (---) in funzione di $d/(r_s a_B)$ per $r_s = 20$. Le linee spezzate fungono da guida.

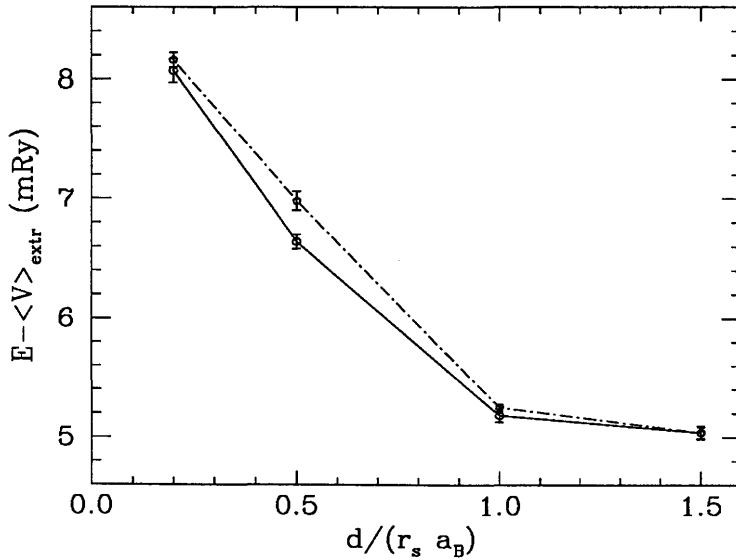


Figura 4.10: L'energia cinetica DMC-FN (mRy) valutata come differenza $E - \langle V \rangle_{extr}$ mediante l'estimatore estrapolato di Eq. (1.40) delle due fasi cristalline triangolare (—) e quadrata (- - - -) in funzione di $d/(r_s a_B)$ per $r_s = 30$. Le linee spezzate fungono da guida.

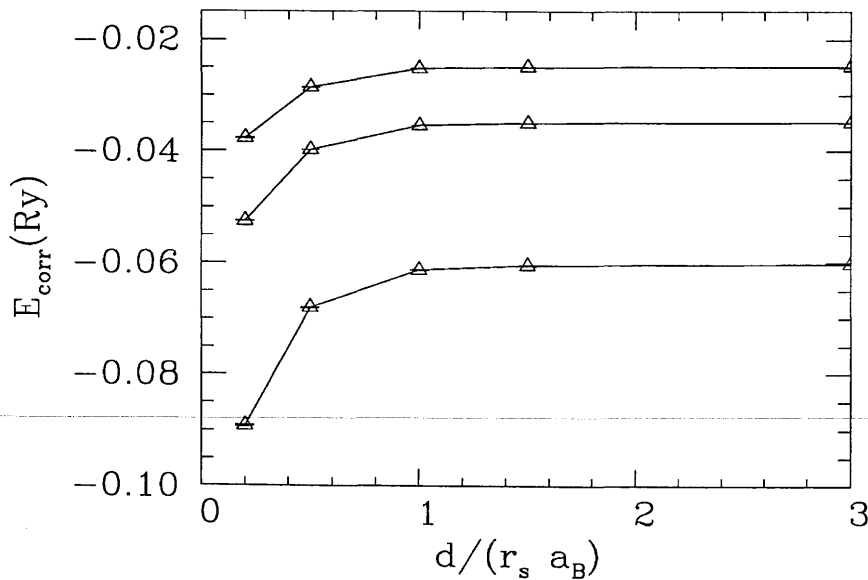


Figura 4.11: L'energia di correlazione (Ry) dei due fluidi spolarizzati accoppiati in funzione di $d/(r_s a_B) = 0.2, 0.5, 1.0, 1.5$, per $r_s = 10, 20, 30$. Le barre d'errore sono minori delle dimensioni dei simboli. I dati a distanza $d/(r_s a_B) = 3$ rappresentano le energie di piani isolati. Valori crescenti corrispondono a r_s crescenti.

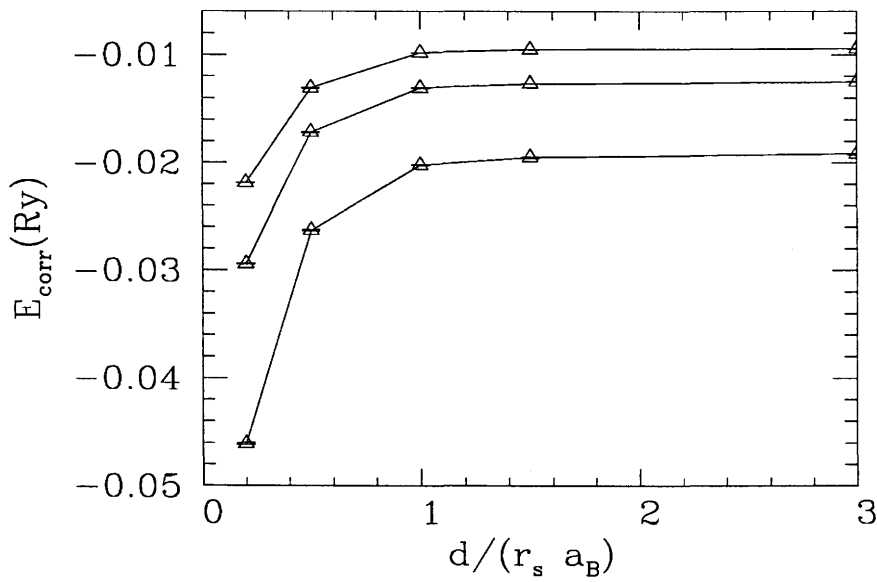


Figura 4.12: L'energia di correlazione (Ry) dei due fluidi polarizzati accoppiati in funzione di $d/(r_s a_B) = 0.2, 0.5, 1.0, 1.5$, per $r_s = 10, 20, 30$. Le barre d'errore sono minori delle dimensioni dei simboli. I dati a distanza $d/(r_s a_B) = 3$ rappresentano le energie di piani isolati. Valori crescenti corrispondono a r_s crescenti.

4.5 Proprietà strutturali

Come nel caso del *jellium* isolato abbiamo calcolato le funzioni di correlazione di coppia nel corso delle nostre simulazioni. La generalizzazione della definizione (3.75) al caso di un sistema a due componenti è data dalle espressioni

$$g_{aa}(r) = \frac{1}{Nn_0} \sum_{i \neq j=1}^N \langle \delta(|\mathbf{r}_i^a - \mathbf{r}_j^a - \mathbf{r}|) \rangle \quad (4.10)$$

e

$$g_{ab}(r) = \frac{1}{Nn_0} \sum_{i,j=1}^N \langle \delta(|\mathbf{r}_i^a - \mathbf{r}_j^b - \mathbf{r}|) \rangle \quad (4.11)$$

dove a e b designano le componenti, entrambe di densità media n_0 .

Dato che la $g(r)$ è un'osservabile non commutante con l'hamiltoniano, la stima viene fatta mediante l'estimatore estrapolato, che richiede il calcolo indipendente delle correlazioni VMC e DMC.

Lo studio delle funzioni di correlazione arricchisce molto la descrizione dell'energetica di questi sistemi. Da quanto abbiamo finora visto, l'effetto della correlazione si fa sentire per distanze minori di $r_{s,aB}$, modificando sostanzialmente l'ordinamento delle fasi rispetto a quello che si ha per un sistema planare isolato. La riduzione estrema degli effetti della correlazione tra piani per d maggiore della distanza $r_{s,aB}$ è resa evidente dalle Fig. (4.13,4.14,4.15) che rappresentano le funzioni di correlazione per le fasi fluide e per il cristallo triangolare nel sistema accoppiato, confrontate con quelle del sistema isolato, a $r_s = 30$ e $d = 1.5r_{s,aB}$.

Come si vede, per le tre fasi considerate non si ha variazione significativa nella correlazione in piano rispetto al piano isolato per distanze così alte. La correlazione interpiano invece è estremamente ridotta. Apparentemente questo non è vero per la fase cristallina, dove la $g(r)$ interpiano presenta una ben definita modulazione. Questo peraltro è un artefatto del modo in cui si riesce a campionare le correlazioni di coppia in un sistema a densità modulata in simulazioni numeriche. La definizione generale di funzione di correlazione a due corpi per sistemi non uniformi è infatti data da [39]

$$g(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{n^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)}{n^{(1)}(\mathbf{r}_1)n^{(1)}(\mathbf{r}_2)} \quad (4.12)$$

in cui $n^{(1)}$ e $n^{(2)}$ rappresentano le densità a uno e due corpi rispettivamente. Essa risulta semplicemente proporzionale alla $n^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ per sistemi omogenei e isotropi. Il campionamento della $g(r)$ usualmente fatto nelle simulazioni corrisponde, a meno di un fattore di proporzionalità, a quello della $n^{(2)}(\mathbf{r}', \mathbf{r}' + \mathbf{r})$ mediata su \mathbf{r}' e sulla direzione di \mathbf{r} . Esso è pertanto appropriato solo allo studio di fasi omogenee e isotrope, non a quello di fasi cristalline. In quest'ultimo caso, infatti la $n^{(2)}$ tiene conto non solo di correlazioni a due corpi (date dalla g) ma anche dell'ordine a un corpo (dato dalla $n^{(1)}$). Questo suggerisce che la correlazione apprezzabile in g_{ab} per i cristalli triangolari accoppiati a distanza $d = 1.5r_{s,aB}$ (mostrata in Fig. (4.15)) sia spuria e legata solo alla modulazione della $n^{(1)}$.

In Fig. (4.16,4.17) mostriamo come la correlazione interpiano vari in funzione della fase studiata per densità planare e distanza fissate. La Fig. (4.16) mostra la $g_{ab}(r)$ per

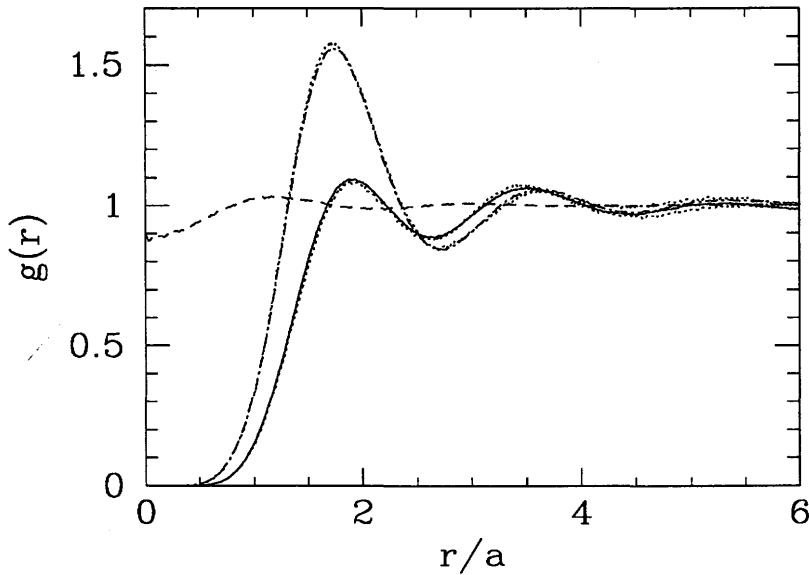


Figura 4.13: Le funzioni di correlazione di coppia in due fluidi elettronici bidimensionali spolarizzati a $r_s = 30$ e $d = 1.5r_s a_B$. La curva continua (—) rappresenta la $g_{\uparrow\uparrow}(r)$ in piano, la curva (·-·-·-·) la $g_{\uparrow\downarrow}(r)$ in piano, la curva (- - - -) rappresenta infine la correlazione interpiano. Le curve punteggiate sovrapposte rappresentano le funzioni di correlazione del piano isolato.

$r_s = 10$, $d = 0.2r_s a_B$. Per questi valori dei parametri fondamentali r_s e d le funzioni di correlazione sono molto simili; appare solo una modulazione decrescente nel passaggio fluido polarizzato–cristallo triangolare–cristallo quadrato–fluido spolarizzato. In Fig. (4.17) ($r_s = 20$, $d = 0.2r_s a_B$) la differenza tra le correlazioni interpiano si fa più evidente: la $g(r)$ per il fluido spolarizzato ha modulazione assai poco pronunciata, mentre per le altre tre fasi la modulazione è simile.

L'avvicinamento dei piani elettronici comporta un aumento della correlazione tra piani, come si vede in Fig. (4.18): qui mostriamo l'andamento della g_{ab} per una fase (il fluido spolarizzato a $r_s = 10$) al variare della distanza tra i piani.

L'aumento della correlazione interpiano avviene a scapito di quella in piano: in Fig. (4.19) si riportano tutte le funzioni di correlazione per la fase fluida polarizzata del sistema planare accoppiato a $r_s = 30$, $d = 0.2r_s a_B$. La g_{aa} è rappresentata dalla curva continua, la g_{ab} dalla curva tratteggiata. I punti indicano la $g(r)$ di un piano polarizzato isolato alla stessa densità. Il tratteggio lungo rappresenta la $g_{\uparrow\uparrow}(r)$ in piano di un sistema spolarizzato isolato a $r_s = 20$. In questo caso è chiaro come l'instaurarsi della correlazione tra piani differenti comporti una diminuzione della correlazione in piano rispetto al caso isolato. La correlazione interpiano è infatti molto maggiore di quella in piano. L'effetto spinge la correlazione in piano verso quella tra spin paralleli nel piano isolato spolarizzato a $r_s = 20$.

L'instaurarsi della correlazione interpiano a piccole distanze ha effetti ancora più drammatici sulla $g(r)$ per i piani fluidi spolarizzati accoppiati: qui infatti la diminuzione della distanza porta alla riduzione di correlazione in-piano nell'intervallo $0.5 \lesssim d/(r_s a_B) \lesssim 1.0$; al di sotto di $d = 0.5r_s a_B$ le correlazioni separano spazialmente gli spin in ogni piano, come risulta evidente dalle Fig. (4.20–4.22).

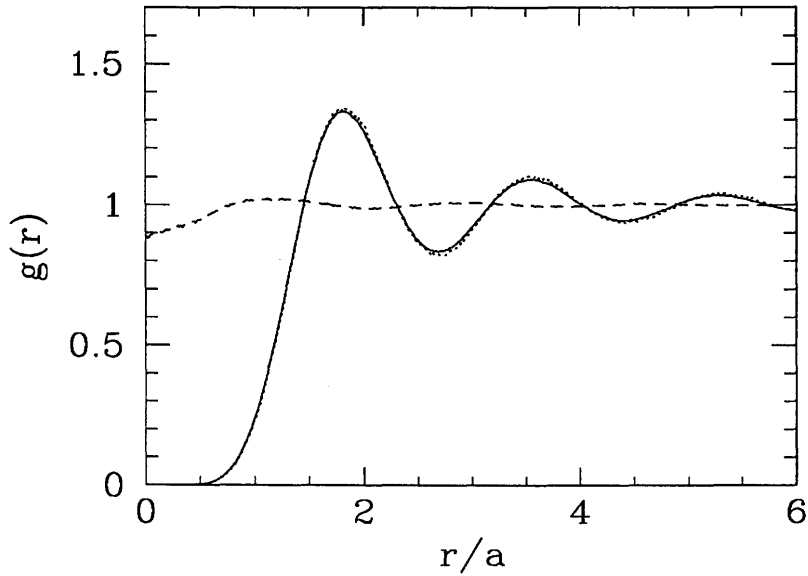


Figura 4.14: Le funzioni di correlazione di coppia in due fluidi elettronici bidimensionali polarizzati a $r_s = 30$ e $d = 1.5r_s a_B$. La curva continua (—) rappresenta la $g(r)$ in piano, la curva (---) rappresenta la $g(r)$ interpiano. La curva punteggiata sovrapposta rappresenta la funzione di correlazione del piano isolato.

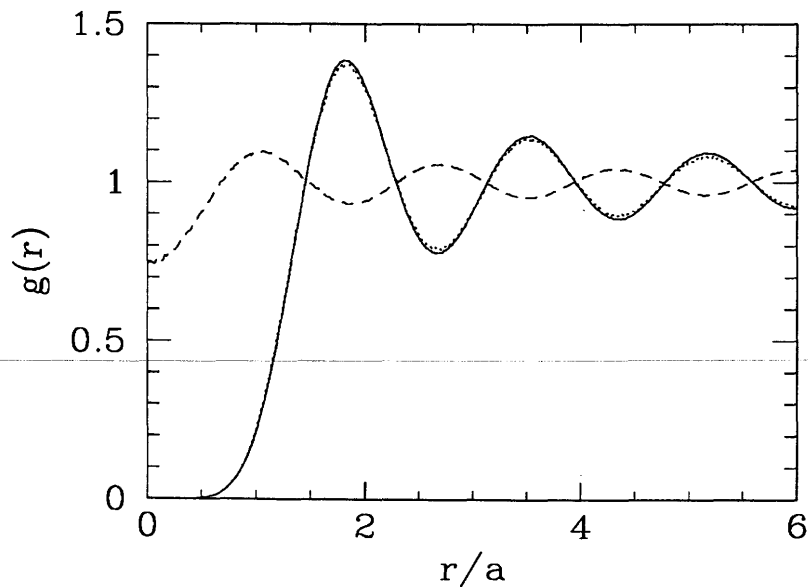


Figura 4.15: Le funzioni di correlazione di coppia in due cristalli elettronici triangolari a $r_s = 30$ e $d = 1.5r_s a_B$. La curva continua (—) rappresenta la $g(r)$ in piano, la curva (---) rappresenta la $g(r)$ interpiano. La curva punteggiata sovrapposta rappresenta la funzione di correlazione del piano isolato.

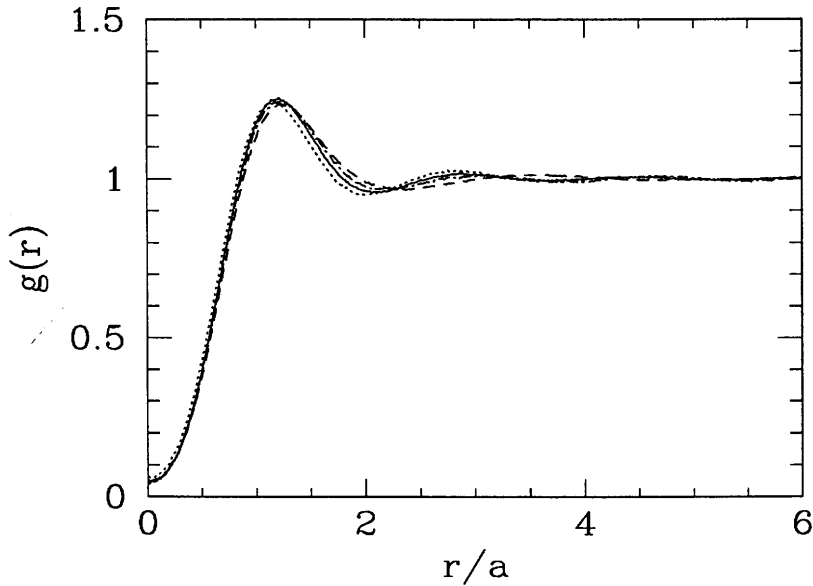


Figura 4.16: La funzione di correlazione interpiano per le quattro fasi dei piani elettronici accoppiati a $r_s = 10$ e $d = 0.2r_s a_B$. La linea tratteggiata rappresenta la $g(r)$ per la fase fluida spolarizzata, i punti la $g(r)$ per la fase polarizzata, la linea continua la funzione per i cristalli triangolari, infine la linea tratto-punto la $g(r)$ per i cristalli quadrati accoppiati.

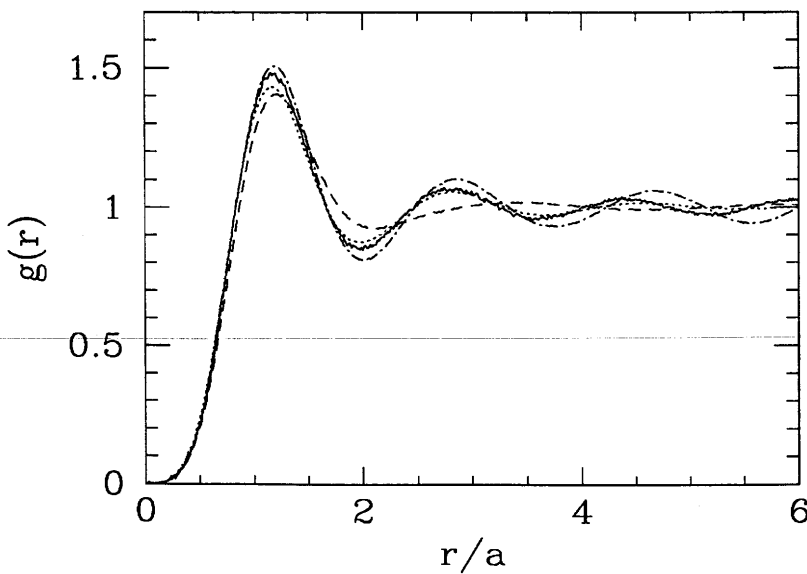


Figura 4.17: La funzione di correlazione interpiano per le quattro fasi dei piani elettronici accoppiati a $r_s = 20$ e $d = 0.2r_s a_B$. La linea tratteggiata rappresenta la $g(r)$ per la fase fluida spolarizzata, i punti la $g(r)$ per la fase polarizzata, la linea continua la funzione per i cristalli triangolari, infine la linea tratto-punto la $g(r)$ per i cristalli quadrati accoppiati.

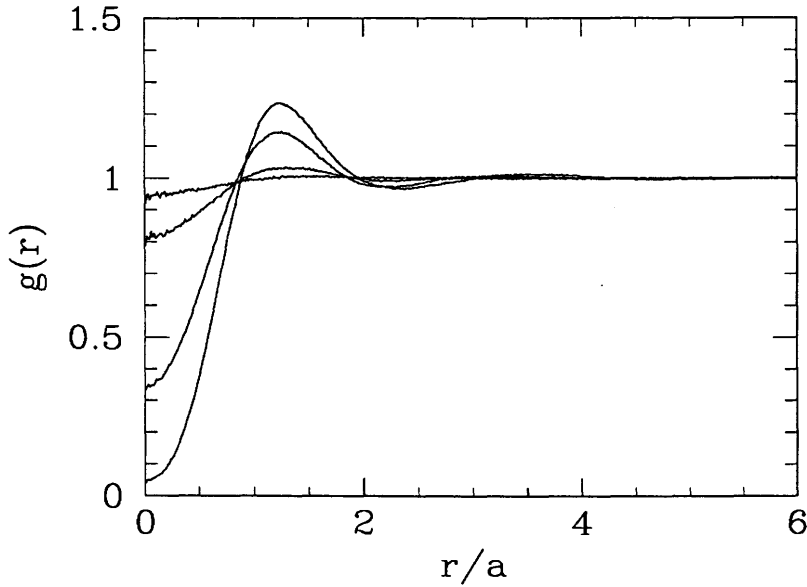


Figura 4.18: La funzione di correlazione interpiano per la fase fluida spolarizzata dei piani elettronici accoppiati a $r_s = 10$ al variare della distanza tra i piani ($d/(r_s a_B) = 0.2, 0.5, 1.0, 1.5$). Il picco diviene più pronunciato al diminuire della distanza.

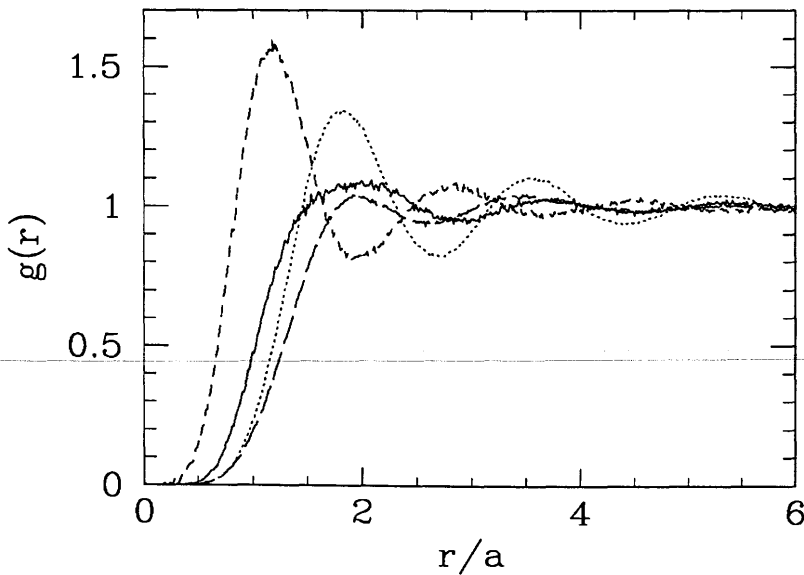


Figura 4.19: Le funzioni di correlazione per la fase fluida polarizzata dei piani elettronici accoppiati a $r_s = 30$ e $d = 0.2 r_s a_B$. La curva continua corrisponde alla g_{aa} , la tratteggiata alla g_{ab} . La curva punteggiata rappresenta la $g(r)$ del piano polarizzato isolato a $r_s = 30$; la curva a tratteggio lungo la $g_{\uparrow\uparrow}(r)$ di un piano isolato spolarizzato a $r_s = 20$.

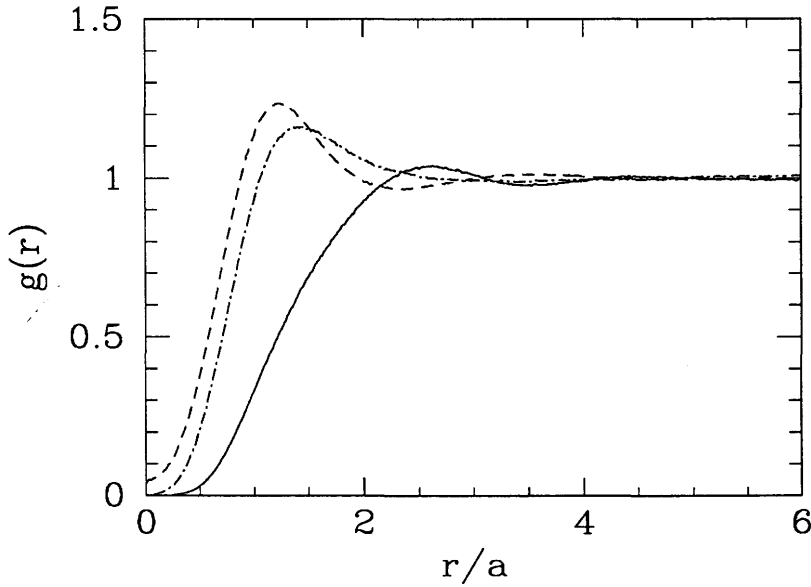


Figura 4.20: Le funzioni di correlazione per la fase fluida spolarizzata dei piani elettronici accoppiati a $r_s = 10$ e $d = 0.2r_s a_B$. La curva continua corrisponde alla $g_{aa}^{\uparrow\uparrow}$, la curva tratto-punto alla $g_{aa}^{\uparrow\downarrow}$, la tratteggiata alla g_{ab} .

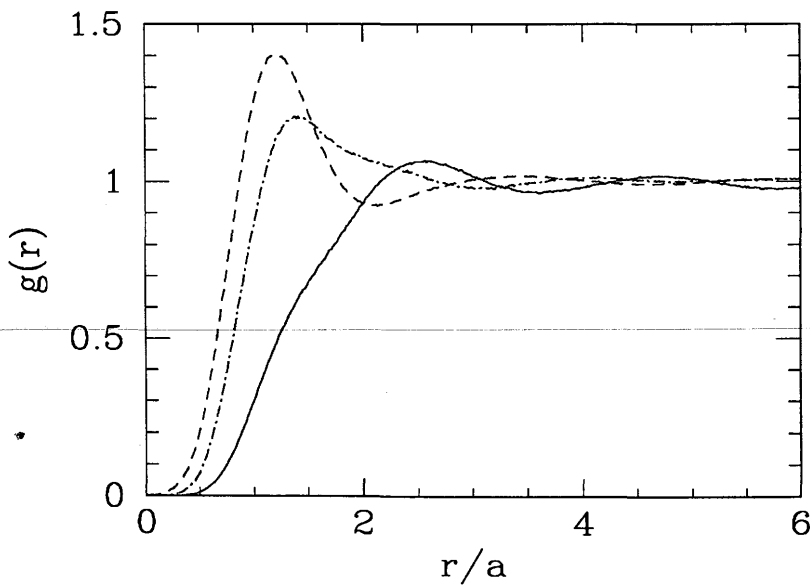


Figura 4.21: Le funzioni di correlazione per la fase fluida spolarizzata dei piani elettronici accoppiati a $r_s = 20$ e $d = 0.2r_s a_B$. La curva continua corrisponde alla $g_{aa}^{\uparrow\uparrow}$, la curva tratto-punto alla $g_{aa}^{\uparrow\downarrow}$, la tratteggiata alla g_{ab} .

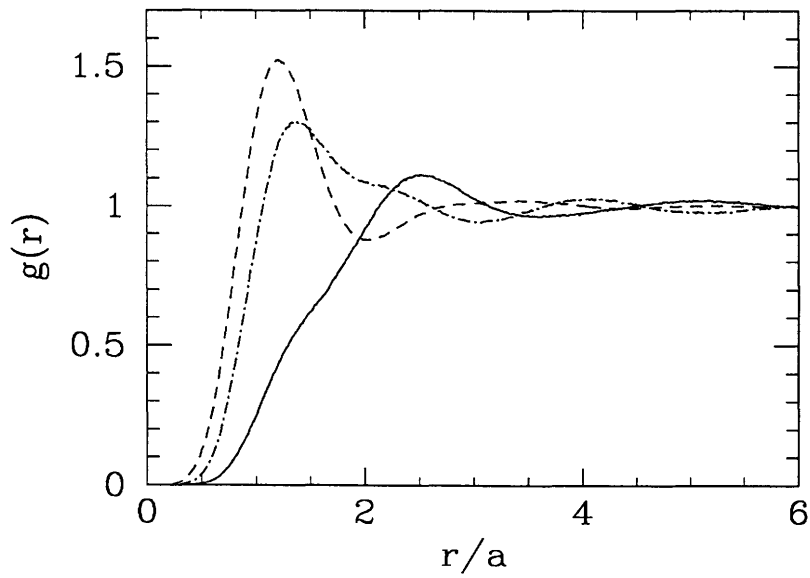


Figura 4.22: Le funzioni di correlazione per la fase fluida spolarizzata dei piani elettronici accoppiati a $r_s = 30$ e $d = 0.2r_s a_B$. La curva continua corrisponde alla $g_{aa}^{\uparrow\uparrow}$, la curva tratto-punto alla $g_{aa}^{\uparrow\downarrow}$, la tratteggiata alla g_{ab} .

Conclusioni

Nel corso di questa tesi abbiamo riportato risultati originali per sistemi elettronici in presenza di substrato neutralizzante omogeneo. I due metodi usati per l'indagine appartengono alla famiglia dei metodi Monte Carlo quantistici, e prendono il nome di Monte Carlo Variazionale (VMC) e Monte Carlo di Diffusione (DMC). Di essi abbiamo dato descrizione nel primo capitolo di questa tesi. Essi sono complementari rispetto alla maggioranza dei metodi usati nel calcolo di proprietà di sistemi quantistici a molti corpi dato che non ricorrono all'approssimazione di particella singola.

Il VMC [2] consiste in un approccio stocastico per il calcolo efficiente di integrali multi-dimensionali in regime quantistico, e le sue previsioni sono legate alla qualità della funzione d'onda a molti corpi usata per descrivere lo stato del sistema. Esso di solito offre solo delle indicazioni di massima sulla fisica dei sistemi indagati.

Il DMC [2, 13] invece è in principio scevro da restrizioni riguardanti la qualità della funzione d'onda, ed offre informazioni esatte sullo stato fondamentale del sistema. Nelle realizzazioni pratiche, tuttavia, alcune limitazioni derivano dall'eventuale natura fermionica delle particelle, ragion per cui si è soliti ricorrere alla cosiddetta approssimazione a nodi fissi (FN) [4, 24] che peraltro offre dei risultati eccellenti nel calcolo delle energie [51].

Il primo sistema da noi studiato, per illustrare le possibilità del Monte Carlo quantistico, è l'*harmonium*, sistema di due elettroni interagenti in un campo armonico, per il quale di conoscono soluzioni esatte in forma chiusa.

Il secondo sistema descritto è il gas di elettroni (*jellium*) bidimensionale. Esso mostra effetti di correlazione maggiori del corrispondente tridimensionale, per via della riduzione di gradi di libertà spaziali (da tre nel caso tridimensionale a due nel bidimensionale) [54]. Questi effetti si manifestano nella competizione delle tre fasi che abbiamo studiato: due fasi fluide — una completamente spolarizzata, l'altra completamente polarizzata — e una fase cristallina triangolare. Nel corso degli anni i risultati Monte Carlo sulla competizione delle fasi in questo sistema si sono andati contraddicendo: dapprima [5] la successione di fasi stabili trovata con il metodo VMC è, al diminuire della densità elettronica, fluido spolarizzato–fluido polarizzato–cristallo triangolare. In seguito [35], il metodo DMC è stato applicato nell'approssimazione di nodi fissi e il risultato è quello di un'apparente transizione diretta fluido spolarizzato–cristallo. Questo risultato è stato inficiato da uno studio parziale successivo [14], che ne ha mostrato l'inesattezza. Da qui la necessità di ripetere il completo studio delle tre fasi in maniera attendibile per stabilire con certezza quale sia la reale sequenza di fasi stabili. Il risultato da noi ottenuto riporta alla descrizione iniziale VMC [5], mostrando come esista un considerevole intervallo di densità in cui il fluido polarizzato è realmente stabile e rappresenta una fase intermedia nella transizione dal fluido spolarizzato

al cristallo di Wigner. Le transizioni di fase spolarizzato-polarizzato-cristallo avvengono alle densità $r_s = 20 \pm 2$ e $r_s = 34 \pm 4$. La fase fluida polarizzata sembra quindi essere rilevante nella finestra di densità $20 \leq r_s \leq 34$. Le proprietà strutturali del gas di elettroni bidimensionale sono state studiate in precedenza sotto forma delle sole funzioni di correlazione densità-densità; nel corso di questo studio abbiamo analizzato anche le funzioni di correlazione spin-spin.

Lo studio approfondito del gas di elettroni bidimensionale, oltre a rivestire un grande interesse, ha svolto un ruolo preparatorio in vista dell'analisi di altri sistemi, composti (i) da due strati di elettroni interagenti e (ii) da uno strato di elettroni e uno di lacune interagenti. Anche in questi casi scopo ultimo delle simulazioni è quello di calcolare il diagramma di fase, in funzione della distanza tra gli strati e della densità in ciascuno di essi. Il piano isolato rappresenta per questi sistemi il caso limite di distanza infinita tra i due piani (in pratica la condizione che essa sia molto maggiore della tipica distanza interelettronica in piano), ed è quindi necessario disporre di dati affidabili concernenti il diagramma di fase di un sistema elettronico bidimensionale isolato.

Nell'investigazione con uso dei metodi Monte Carlo citati in precedenza un ruolo fondamentale è svolto dalla funzione d'onda di prova, in quanto essa fornisce (i) la struttura nodale di cui fare uso nel corso delle simulazioni DMC-FN e (ii) le energie VMC e la loro dipendenza dalle dimensioni del sistema. La scelta da noi operata è quella di una funzione cosiddetta di Slater-Jastrow, dove la parte di Slater è un determinante di orbitali di singola particella opportunamente scelti (in forma di onde piane per le fasi fluide e di gaussiane centrate sui siti cristallini per la fase cristallina). La parte di Jastrow rende conto in maniera approssimata degli effetti della correlazione tra particelle. Un'espressione di quest'ultima nell'approssimazione *Random Phase Approximation* per il gas di elettroni è stata fornita da Ceperley [5], ma nessuna forma è mai stata presentata in letteratura per il caso di strati accoppiati. Abbiamo quindi esteso il calcolo RPA a questi casi.

Il sistema planare accoppiato (di elettroni e di elettroni-lacune) è stato studiato in maniera approssimata da vari autori [53, 20, 58] per via dei notevoli effetti derivanti dalla correlazione interelettronica. Essi consistono nella stabilizzazione di fasi modulate di tipo cristallino rispetto alle fasi fluide omogenee per distanze interpiano comparabili alla tipica distanza interelettronica in piano, a densità planari per le quali un piano isolato dovrebbe stabilire una densità omogenea. I nostri calcoli hanno coinvolto le tre fasi citate in precedenza (fluido spolarizzato, fluido polarizzato e cristallo *triangolare*). Oltre ad esse ne abbiamo studiata una quarta, il cristallo quadrato. Già per un sistema di cariche puntiformi classiche, infatti, la disposizione secondo reticoli quadrati in *stacking* AB dà una energia coulombiana più bassa, rispetto ad uno *stacking* AB di piani triangolari, per piccole distanze tra piani. Questo fenomeno ha trovato piena conferma dai nostri calcoli quantistici.

Il sistema è stato investigato nell'intervallo di densità $10 \leq r_s \leq 30$ e per distanze $d/(r_s a_B) = 0.2, 0.5, 1.0, 1.5$, cioè per valori dei parametri rilevanti per cui studi approssimati [53, 58] suggeriscono che l'effetto della correlazione favorisca l'instaurarsi di fasi con modulazione di carica. I risultati trovati mostrano che per grande accoppiamento, allorchè la distanza tra i due piani diminuisce e diviene infine paragonabile alla tipica distanza interparticella, la correlazione interpiano dapprima stabilizza la fase cristallina; ad un'ulteriore diminuzione della distanza l'effetto della correlazione provoca un aumento dello schermaggio che distrugge l'ordinamento cristallino in favore di un ritorno a fasi fluide. Anche per questi sistemi abbiamo condotto un'approfondita analisi delle proprietà strutturali nella forma di

funzioni di correlazione risolte per spin.

Nello studio di piani accoppiati di elettroni e lacune, diventa importante la possibilità di descrivere anche la fase nella quale elettroni e buche danno luogo a stati legati di coppie che condensano alla Bose, dando luogo ad un fenomeno di superconduttività. Al momento stiamo anche investigando questo fenomeno. A questo scopo abbiamo ulteriormente sviluppato il programma di simulazione in modo originale, che permette in generale di trattare problemi con condensazione di tipo *BCS*.

Parte dei risultati ottenuti su piani di elettroni isolati e accoppiati è oggetto di un articolo in corso di stampa [59]. Il resto dei risultati originali ottenuti sarà oggetto di altre pubblicazioni al momento in preparazione.

Ringraziamenti

Nel corso di questi tre anni di dottorato presso l'Università di Trieste ho avuto la possibilità di condividere spazi e interessi con alcune persone che desidero ringraziare per avermi arricchito molto, dal punto di vista scientifico e umano. Un primo ringraziamento in tal senso va al mio tutore, Gaetano Senatore, al quale devo molto per via del continuo stimolo alla ricerca e per aver svolto ottimamente il proprio ruolo di supervisore. Grazie a lui credo di aver aumentato il mio livello di conoscenza nel campo della fisica, sebbene rimanga molta ignoranza residua, di cui temo di avere l'unica responsabilità.

Un'altra persona che mi ha aiutato molto è stato Saverio Moroni, la cui esperienza pratica nel campo delle simulazioni Monte Carlo è stata fondamentale per lo svolgimento della mia ricerca. Egli è stato (ed è — ahilui) un continuo punto di riferimento per i dubbi di varia natura che mi hanno colto nel corso di questo lungo cammino; credo che non sarò mai in grado di ripagarlo adeguatamente per il tempo dedicatomi.

Ringrazio il Prof. David Neilson, dell'Università di Sydney (Australia) per aver suggerito l'argomento di ricerca che è divenuto la parte preponderante di questo lavoro, e con lui Jacek Szymanski e il Prof. Leszek Swierkowski che in varie occasioni si sono mostrati estremamente gentili e disponibili nei miei confronti. Sono molto grato anche al Prof. Ceperley che ha reso disponibili alcuni suoi programmi Fortran usati nello svolgimento della tesi.

Naturalmente la qualità del lavoro è stabilita anche dalle condizioni al contorno: credo che le mie siano state invidiabili, grazie ad alcune presenze per me fondamentali. Mi riferisco in particolare alla mia famiglia, che mi ha pazientemente e affettuosamente sostenuto sin da quando muovevo i primi passi nel mondo. Altre condizioni al contorno sono date da alcune amicizie che ho stabilito in questi anni e che si sono rivelate davvero preziose. Mi riferisco in particolare alle *donne Soliman*, con cui ho trascorso lunghe serate al ritmo della *salsa* e del *merengue*, parlando del più e del meno. A loro un fervido ringraziamento per avermi sopportato per qualche anno e per avermi insegnato i passi-base del ballo latinoamericano — se continuo ad essere una frana, è solo colpa mia. Molto ha determinato la presenza dei colleghi con cui ho condiviso ufficio e interessi vari: il placido Denis Comelli, Christos Likos e Andrea Gregori.

In ultimo ringrazio l'intero Dipartimento di Fisica Teorica dell'Università di Trieste per aver sopportato la mia presenza, sia fisica che virtuale, e il continuo ingombro di spazio-disco in conseguenza dei calcoli. Un particolare ringraziamento va a Giorgio Pastore ed Alessandra Richetti, per la disponibilità che hanno sempre mostrato nei miei confronti.

Appendice A
Le energie del gas di elettroni bidi-
mensionale calcolate con il Monte
Carlo quantistico

Tavola A.1: Energie per particella (in Ry) VMC e DMC-FN della fase fluida spolarizzata per $5 \leq r_s \leq 40$ e parametri di *fit* della dipendenza dal numero N di particelle usato nelle simulazioni. Si riportano le energie DMC-FN per $N=58$ e nel limite termodinamico, insieme con quelle di ref. [35] [in parentesi quadre]. Si riporta anche il valore dell'energia di correlazione E_c insieme con il valore E_c^* di *fit* e le energie cinetiche $\langle T \rangle$ e potenziali $\langle V \rangle$ ottenute dal nostro *fit* di Eq. (3.68).

N	$r_s = 5.0$	$r_s = 10.0$	$r_s = 20.0$	$r_s = 30.0$	$r_s = 40.0$
26	-0.29356(8)	-0.16851(3)	-0.09173(1)	-0.063346(6)	-0.048479(4)
42	-0.29596(5)	-0.16897(2)	-0.091802(9)	-0.063345(5)	-0.048477(3)
58	-0.29357(5)	-0.16837(2)	-0.091651(9)	-0.063283(5)	-0.048442(3)
74	-0.29446(5)	-0.16856(2)	-0.091677(8)	-0.063291(4)	-0.048446(3)
114	-0.29374(5)	-0.16837(2)	-0.091601(8)	-0.063257(6)	-0.048426(3)
E_∞^{VMC}	-0.29351(6)	-0.16826(2)	-0.091558(9)	-0.063230(6)	-0.048410(3)
b_1	0.043(1)	0.0099(4)	0.0024(2)	0.0008(1)	0.00044(7)
b_2	-0.046(3)	-0.017(1)	-0.0071(4)	-0.0038(3)	-0.0023(2)
χ^2	3.66	2.35	1.69	0.53	0.54
E_{58}^{DMC}	-0.2980(1)	-0.17036(2)	-0.09248(1)	-0.063805(5)	-0.048813(4)
	[-0.2998(1)]	[-0.17105(8)]	[-0.09273(2)]	[-0.063934(7)]	
E_∞^{DMC}	-0.2979(2)	-0.17023(4)	-0.09240(2)	-0.06375(1)	-0.048780(9)
	[-0.2996(1)]	[-0.17089(9)]	[-0.09268(2)]	[-0.06392(1)]	
$\langle T \rangle$	0.0745	0.02513	0.00875	0.00480	0.003159
$\langle V \rangle$	-0.3724	-0.19537	-0.10115	-0.06855	-0.051940
E_c	-0.0978(2)	-0.06019(4)	-0.03488(2)	-0.02485(1)	-0.019394(9)
	[-0.0955(1)]	[-0.06085(9)]	[-0.03516(2)]	[-0.02502(1)]	
E_c^*	-0.09783	-0.06019	-0.03487	-0.02484	-0.01939

Tavola A.2: Energie per particella (in Ry) VMC e DMC-FN della fase fluida polarizzata per $5 \leq r_s \leq 75$ e parametri di *fit* della dipendenza dal numero N di particelle usato nelle simulazioni. Si riportano le energie DMC-FN per $N=57$ e nel limite termodinamico, insieme con quelle di ref. [35] [in parentesi quadre]. Si riporta anche il valore dell'energia di correlazione E_c insieme con il valore E_c^* di *fit* e le energie cinetiche $\langle T \rangle$ e potenziali $\langle V \rangle$ ottenute dal nostro *fit* di Eq. (3.68).

N	$r_s = 5.0$	$r_s = 10.0$	$r_s = 20.0$	$r_s = 30.0$	$r_s = 40.0$	$r_s = 75.0$
21	-0.28958(7)	-0.16965(2)	-0.092584(8)	-0.063880(6)	-0.048851(4)	-0.026912(1)
37	-0.28603(9)	-0.16855(3)	-0.09222(1)	-0.063687(5)	-0.048727(3)	-0.026868(2)
57	-0.28401(8)	-0.16793(3)	-0.092025(9)	-0.063590(5)	-0.048670(3)	-0.026850(1)
69	-0.28529(7)	-0.16833(3)	-0.092136(7)	-0.063650(5)	-0.048697(2)	-0.026857(1)
113	-0.28401(7)	-0.16792(2)	-0.092004(7)	-0.063574(4)	-0.048657(2)	-0.026845(1)
E_∞^{VMC}	-0.28374(9)	-0.16785(3)	-0.09197(1)	-0.063558(6)	-0.048639(3)	-0.026836(1)
b_1	0.055(3)	0.017(1)	0.0050(3)	0.0026(2)	0.0014(1)	0.00041(4)
b_2	-0.050(6)	-0.015(2)	-0.0064(6)	-0.0033(4)	-0.0025(2)	-0.00103(8)
χ^2	0.27	0.13	0.46	3.31	4.13	4.77
E_{57}^{DMC}	-0.2869(1)	-0.16902(2)	-0.09246(1)	-0.063854(4)	-0.048865(4)	-0.026960(1)
	[-0.28581(9)]	[-0.16853(5)]	[-0.09237(2)]	[-0.063826(8)]	[-0.048841(2)]	[-0.026947(3)]
E_∞^{DMC}	-0.2866(2)	-0.16895(7)	-0.09240(2)	-0.06383(1)	-0.048843(9)	-0.026947(3)
	[-0.2858(2)]	[-0.16807(9)]	[-0.09223(2)]	[-0.06379(1)]	[-0.048844(7)]	[-0.026932(3)]
$\langle T \rangle$	0.0951	0.02846	0.00920	0.00488	0.003134	0.001210
$\langle V \rangle$	-0.3817	-0.19739	-0.10161	-0.06870	-0.051978	-0.028157
E_c	-0.0271(2)	-0.01918(7)	-0.01252(2)	-0.00946(1)	-0.007652(9)	-0.004667(3)
	[-0.0263(2)]	[-0.0183(1)]	[-0.0123(2)]	[-0.00942(1)]	[-0.007653(7)]	[-0.004652(3)]
E_c^*	-0.02711	-0.01915	-0.01252	-0.00946	-0.00765	-0.00467

Tavola A.3: Energie per particella (in Ry) VMC e DMC-FN del cristallo triangolare per $20 \leq r_s \leq 40$ e parametri di *fit* della dipendenza dal numero N di particelle usato nelle simulazioni. Si riportano le energie DMC-FN per $N=56$ e nel limite termodinamico, insieme con quelle di ref. [35] [in parentesi quadre]. $C(r_s)$ rappresenta la larghezza degli orbitali gaussiani di Eq. (3.31) in unità di $r_s a_B$ [5].

N	$r_s = 20.0$ $C = 0.7$	$r_s = 30.0$ $C = 0.75$	$r_s = 40.0$ $C = 0.8$	$r_s = 50.0$ $C = 1.0$	$r_s = 75.0$ $C = 1.25$
16	-0.092154(9)	-0.063753(5)	-0.048836(3)	-0.039631(2)	-0.026992(1)
30	-0.091974(8)	-0.063653(4)	-0.048768(3)	-0.039580(1)	-0.026963(1)
56	-0.091904(6)	-0.063613(3)	-0.048738(2)	-0.039560(1)	-0.026953(1)
80	-0.091897(6)	-0.063600(3)	-0.048727(2)	-0.039556(1)	-0.026949(1)
120	-0.091888(6)	-0.063592(3)	-0.048727(2)	-0.039553(1)	-0.026947(1)
E_∞^{VMC}	-0.091869(4)	-0.063585(2)	-0.048720(1)	-0.0395484(7)	-0.0269450(6)
c	-0.0180(7)	-0.0108(4)	-0.0075(2)	-0.0052(1)	-0.00300(8)
χ^2	3.26	0.96	4.07	1.48	0.89
E_{56}^{DMC}	-0.092376(8)	-0.063846(5)	-0.048878(2)	-0.039646(2)	-0.026993(1)
		[-0.063778(5)]	[-0.048863(5)]	[-0.039621(3)]	[-0.026988(1)]
E_∞^{DMC}	-0.09233(1)	-0.063820(6)	-0.048860(2)	-0.039634(2)	-0.026986(1)
		[-0.063760(9)]	[-0.048852(6)]	[-0.039613(5)]	[-0.026981(2)]

Tavola A.4: Parametri della funzione approssimante di Eq. (3.68) all'energia di correlazione delle fasi fluide spolarizzata e polarizzata, e di Eq. (3.67) per l'energia totale del cristallo triangolare. a_0 e c_1 sono in Ry.

	a_0	a_1	a_2	a_3	χ^2
Fluido spolarizzato	-0.3850	7.3218	0.16008	3.1698	0.09
Fluido polarizzato	-0.062217	4.4469	0.93426	8.0116	0.62
Cristallo triangolare	c_1	$c_{\frac{3}{2}}$	c_2	χ^2	
	-2.20943	1.58948	0.146762	2.55	

Tavola A.5: Parametri della funzione approssimante di Eq. (3.72) all'energia di correlazione delle fasi fluide. a_0 è in Ry.

	a_0	a_1	a_2	a_3	χ^2
Fluido spolarizzato	-0.3850	1.0808	1.0773	0.41362	1.37
Fluido polarizzato	-0.059007	1.1969	0.55300	0.86438	0.59

Appendice B

Pseudopotenziali RPA per il sistema di piani accoppiati

6.1 La funzione d'onda per le fasi fluide omogenee

Osserviamo innanzitutto che il sistema considerato è in tutto simile ad un sistema bidimensionale di due tipi distinguibili di particelle (dove la distinguibilità è data dal fatto che esse appartengono a due piani diversi) interagenti secondo i potenziali

$$V_{aa}(r) = \frac{1}{r} \quad (\text{B.1})$$

$$V_{ab}(r) = \frac{1}{\sqrt{r^2 + d^2}}. \quad (\text{B.2})$$

Esso è quindi un sistema a due componenti, con N_a particelle di tipo a e N_b di tipo b .

Conviene definire le quantità e le trasformazioni di interesse in un tale caso: le coordinate collettive sono definite banalmente dalla

$$\rho_{\mathbf{k}}^\alpha = \sum_{i=1}^{N_\alpha} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_i^\alpha}; \quad (\text{B.3})$$

si possono poi definire i fattori di struttura parziali

$$S_{\alpha\beta}(\mathbf{k}) = \frac{1}{\sqrt{N_\alpha N_\beta}} \langle \rho_{\mathbf{k}}^\alpha \rho_{-\mathbf{k}}^\beta \rangle. \quad (\text{B.4})$$

Inoltre, la generalizzazione della trasformata di Fourier data nella (3.18) è

$$f_{\alpha\beta}(\mathbf{k}) = \sqrt{n_\alpha n_\beta} \int d\mathbf{r} f_{\alpha\beta}(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \quad (\text{B.5})$$

con n_α, n_β rappresentanti le densità medie delle due componenti: $n_\alpha = N_\alpha/V$.

È evidente la natura matriciale del fattore di struttura; per comodità useremo il suo inverso nell'approssimazione RPA per un sistema classico a due componenti

$$S^{-1}(\mathbf{k}) = \begin{pmatrix} \frac{1}{S_{11}^{(0)}(\mathbf{k})} + 2u_{11}(\mathbf{k}) & 2u_{12}(\mathbf{k}) \\ 2u_{12}(\mathbf{k}) & \frac{1}{S_{22}^{(0)}(\mathbf{k})} + 2u_{22}(\mathbf{k}) \end{pmatrix}, \quad (\text{B.6})$$

ovvero

$$S_{\alpha\beta}^{-1}(\mathbf{k}) = \frac{\delta_{\alpha\beta}}{S_{\alpha\alpha}^{(0)}(\mathbf{k})} + 2u_{\alpha\beta}(\mathbf{k}). \quad (\text{B.7})$$

Quindi

$$S(\mathbf{k}) = \frac{1}{\Delta(\mathbf{k})} \begin{pmatrix} \frac{1}{S_{22}^{(0)}(\mathbf{k})} + 2u_{22}(\mathbf{k}) & -2u_{12}(\mathbf{k}) \\ -2u_{12}(\mathbf{k}) & \frac{1}{S_{11}^{(0)}(\mathbf{k})} + 2u_{11}(\mathbf{k}) \end{pmatrix} \quad (\text{B.8})$$

con

$$\Delta(\mathbf{k}) = \left(\frac{1}{S_{11}^{(0)}(\mathbf{k})} + 2u_{11}(\mathbf{k}) \right) \left(\frac{1}{S_{22}^{(0)}(\mathbf{k})} + 2u_{22}(\mathbf{k}) \right) - 4u_{12}^2(\mathbf{k}) \quad (\text{B.9})$$

determinante di $S^{-1}(\mathbf{k})$, $\Delta(\mathbf{k}) = \det(S^{-1}(\mathbf{k})) = 1/\det(S(\mathbf{k}))$.

Definendo $E_{\alpha\beta}^{(ij)} = 1 - \delta_{\alpha\beta}\delta_{ij}$, l'identità di Feenberg per il fattore di Jastrow prende la forma

$$\begin{aligned} J\nabla_i^\alpha{}^2 J &= \frac{1}{2}(J^2\nabla_i^\alpha{}^2 + \nabla_i^\alpha{}^2 J) - \\ &- \frac{1}{2} \sum_{\beta j} \nabla_i^\alpha{}^2 u_{\alpha\beta}(r_{ij}^{\alpha\beta}) E_{\alpha\beta}^{(ij)} + \\ &+ J^2 \left\{ \left(\sum_{\beta} \sum_{j=1}^{N_\beta} \nabla_i^\alpha u_{\alpha\beta}(r_{ij}^{\alpha\beta}) E_{\alpha\beta}^{(ij)} \right)^2 - \frac{1}{2} \sum_{\beta} \sum_{j=1}^{N_\beta} \nabla_i^\alpha{}^2 u_{\alpha\beta}(r_{ij}^{\alpha\beta}) E_{\alpha\beta}^{(ij)} \right\} \end{aligned} \quad (\text{B.10})$$

quindi l'energia cinetica diviene

$$\langle T \rangle_u = T_0 + \frac{\hbar^2}{2m} \left\langle \sum_{\alpha} \sum_{i=1}^{N_\alpha} \left[\sum_{\beta} \sum_{j=1}^{N_\beta} \nabla_i^\alpha u_{\alpha\beta}(r_{ij}^{\alpha\beta}) E_{\alpha\beta}^{(ij)} \right]^2 \right\rangle \quad (\text{B.11})$$

e, in approssimazione RPA,

$$\langle T \rangle_u = T_0 + \frac{\hbar^2}{2m} \sum_{\mathbf{k}} k^2 \sum_{\alpha\beta\gamma} u_{\alpha\beta}(k) u_{\alpha\gamma}(k) S_{\beta\gamma}(k). \quad (\text{B.12})$$

L'energia potenziale totale, in termini dei fattori di struttura parziali, è

$$\langle V \rangle_u = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}} [(S_{11}(k) - 1)v_{11}(k) + (S_{22}(k) - 1)v_{22}(k) + 2S_{12}(k)v_{12}(k)] \quad (\text{B.13})$$

e quindi

$$E_{RPA} = T_0 + \sum_{\alpha\beta} \sum_{\mathbf{k}} \left\{ S_{\alpha\beta}(k) \left[\frac{v_{\alpha\beta}(k)}{2} + \frac{\hbar^2}{2m} k^2 \sum_{\gamma} u_{\alpha\gamma}(k) u_{\beta\gamma}(k) \right] - \delta_{\alpha\beta} \frac{v_{\alpha\beta}(k)}{2} \right\} \quad (\text{B.14})$$

Scrivendo, per semplicità di notazione,

$$X_{\alpha\beta}(k) = \frac{4v_{\alpha\beta}(k)}{2\frac{\hbar^2}{2m}k^2}, \quad (\text{B.15})$$

si ha

$$E_{RPA} = T_0 + \frac{\hbar^2}{2m} \sum_{\alpha\beta} \sum_{\mathbf{k}} \frac{k^2}{4} \left\{ S_{\alpha\beta}(k) [X_{\alpha\beta}(k) + 4 \sum_{\gamma} u_{\alpha\gamma}(k) \dot{u}_{\beta\gamma}(k)] - \delta_{\alpha\beta} X_{\alpha\beta}(k) \right\}. \quad (\text{B.16})$$

Trattando le $S_{\alpha\beta}(k)$ come variabili indipendenti, la condizione di minimo dell'energia diviene

$$\frac{\partial E_{RPA}}{\partial u_{\alpha\beta}(k)} = 0 \implies \frac{\partial E_{RPA}}{\partial S_{\alpha\beta}(k)} = 0 \quad (\text{B.17})$$

e quindi, ricordando che $2u_{\alpha\beta}(k) = S_{\alpha\beta}^{-1}(k) - \delta_{\alpha\beta}/S_{\alpha\beta}^{(0)2}(k)$

$$(2 - \delta_{\alpha\beta})X_{\alpha\beta}(k) + \frac{\delta_{\alpha\beta}}{S_{\alpha\beta}^{(0)2}(k)} + \frac{\partial(S_{11}^{-1} + S_{22}^{-1})}{\partial S_{\alpha\beta}} = 0 \quad (\text{B.18})$$

dove gli $S_{\alpha\beta}^{-1}(k)$ sono dati dall'espressione matriciale (B.6).

Le condizioni di minimo divengono dunque

$$\begin{aligned} \frac{S_{12}^2(k) + S_{22}^2(k)}{[\Delta(k)]^2} &= X_{11}(k) + \frac{1}{S_{11}^{(0)2}(k)} \\ \frac{S_{12}^2(k) + S_{11}^2(k)}{[\Delta(k)]^2} &= X_{22}(k) + \frac{1}{S_{22}^{(0)2}(k)} \\ -\frac{2S_{12}(k)(S_{11}(k) + S_{22}(k))}{[\Delta(k)]^2} &= 2X_{12}(k) \end{aligned} \quad (\text{B.19})$$

o, più semplicemente

$$\begin{aligned} (S_{11}^{-1}(k))^2 + (S_{12}^{-1}(k))^2 &= X_{11}(k) + \frac{1}{S_{11}^{(0)2}(k)} \\ (S_{22}^{-1}(k))^2 + (S_{12}^{-1}(k))^2 &= X_{22}(k) + \frac{1}{S_{22}^{(0)2}(k)} \\ S_{12}^{-1}(k)(S_{11}^{-1}(k) + S_{22}^{-1}(k)) &= X_{12}(k). \end{aligned} \quad (\text{B.20})$$

Specializzando il calcolo al caso simmetrico (cioè $n_{\alpha} = n_{\beta}$, $v_{11}(k) = v_{22}(k) = v(k)$, $S_{11}^{(0)}(k) = S_{22}^{(0)}(k) = S_0(k)$, $S_{11}^{-1}(k) = S_{22}^{-1}(k)$) le condizioni di minimo diventano

$$\begin{aligned} \{S_{11}^{-1}(k)\}^2 + \{S_{12}^{-1}(k)\}^2 &= X_{11}(k) + \frac{1}{S_0^2(k)} \\ 2S_{12}^{-1}(k)S_{11}^{-1}(k) &= X_{12}(k). \end{aligned} \quad (\text{B.21})$$

e quindi

$$\begin{aligned} \{S_{11}^{-1}(k) + S_{12}^{-1}(k)\}^2 &= X_+(k) + \frac{1}{S_0^2(k)} \\ \{S_{11}^{-1}(k) - S_{12}^{-1}(k)\}^2 &= X_-(k) + \frac{1}{S_0^2(k)} \end{aligned} \quad (\text{B.22})$$

con $X_{\pm} = X_{11} \pm X_{12}$. Risulta pertanto

$$2u_{11}(k) = -\frac{1}{S_0(k)} + \frac{1}{2} \left(\sqrt{X_+(k) + \frac{1}{S_0^2(k)}} + \sqrt{X_-(k) + \frac{1}{S_0^2(k)}} \right) \quad (\text{B.23})$$

$$2u_{12}(k) = \frac{1}{2} \left(\sqrt{X_+(k) + \frac{1}{S_0^2(k)}} - \sqrt{X_-(k) + \frac{1}{S_0^2(k)}} \right).$$

Questo risultato è valido per un qualsiasi sistema binario; nel caso in esame,

$$X_{\pm}(k) = \frac{4e^2 m v(k)}{\hbar^2 k^2} (1 \pm \exp(-kd)). \quad (\text{B.24})$$

u_{11} verifica sempre la condizione di cuspidè (3.4) per spin antiparalleli, non richiesta per u_{12} , dato che due particelle appartenenti a due piani distinti non possono avvicinarsi a distanza minore di d .

Inoltre, questi pseudopotenziali verificano le naturali condizioni limite (i) di distanza infinita e (ii) di distanza nulla tra i piani.

6.2 La funzione d'onda per il cristallo

L'approccio che ha permesso di trovare uno pseudopotenziale per il singolo cristallo di Wigner è banalmente esteso al caso di due cristalli accoppiati. Come prima, nell'approssimazione che la localizzazione delle particelle attorno ai siti reticolari sia tale da rendere irrilevante l'effetto delle permutazioni tra particelle di uno stesso piano, i determinanti di Slater si riducono a funzioni d'onda di particelle distinguibili (particelle di Boltzmann), e quindi

$$\begin{aligned} \Psi_T(\mathbf{R}^a, \mathbf{R}^b) &= \prod_{i=1}^{N_a} \phi_a(\mathbf{r}_i^a - \mathbf{R}_i^a) \prod_{j=1}^{N_b} \phi_b(\mathbf{r}_j^b - \mathbf{R}_j^b) \exp \left(-\frac{1}{2N_a} \sum_{\mathbf{k}} u_{aa}(k) (\rho_{\mathbf{k}}^a \rho_{-\mathbf{k}}^a - \frac{1}{N_a}) \right. \\ &\quad \left. - \frac{1}{2N_b} \sum_{\mathbf{k}} u_{bb}(k) (\rho_{\mathbf{k}}^b \rho_{-\mathbf{k}}^b - \frac{1}{N_b}) - \frac{1}{2\sqrt{N_a N_b}} \sum_{\mathbf{k}} u_{ab}(k) (\rho_{\mathbf{k}}^a \rho_{-\mathbf{k}}^b + \rho_{\mathbf{k}}^b \rho_{-\mathbf{k}}^a) \right) = \\ &= \exp \left(-\sum_{i=1}^{N_a} C_a(\mathbf{r}_i^a - \mathbf{R}_i^a) - \sum_{j=1}^{N_b} C_b(\mathbf{r}_j^b - \mathbf{R}_j^b) \right. \\ &\quad \left. - \frac{1}{2N_a} \sum_{\mathbf{k}} u_{aa}(k) (\rho_{\mathbf{k}}^a \rho_{-\mathbf{k}}^a - \frac{1}{N_a}) - \frac{1}{2N_b} \sum_{\mathbf{k}} u_{bb}(k) (\rho_{\mathbf{k}}^b \rho_{-\mathbf{k}}^b - \frac{1}{N_b}) \right. \\ &\quad \left. - \frac{1}{2\sqrt{N_a N_b}} \sum_{\mathbf{k}} u_{ab}(k) (\rho_{\mathbf{k}}^a \rho_{-\mathbf{k}}^b + \rho_{\mathbf{k}}^b \rho_{-\mathbf{k}}^a) \right). \quad (\text{B.25}) \end{aligned}$$

L'energia locale diviene semplicemente la somma delle energie locali di due cristalli definite da un'equazione simile alla (3.35) con dei termini aggiuntivi di accoppiamento:

$$E_L(\mathbf{R}^a, \mathbf{R}^b) = E_L(\mathbf{R}^a) + E_L(\mathbf{R}^b) + \frac{1}{2\sqrt{N_a N_b}} \sum_{\mathbf{k}} (v_{ab}(k) - \frac{\hbar^2}{m} k^2 u_{ab}(k)) (\rho_{\mathbf{k}}^a \rho_{-\mathbf{k}}^b + \rho_{\mathbf{k}}^b \rho_{-\mathbf{k}}^a)$$

$$\begin{aligned}
& + \frac{\hbar^2}{2mN_aN_b} \sum_{\mathbf{k}\mathbf{q}} u_{ab}(\mathbf{k})u_{ab}(\mathbf{q}) \mathbf{k} \cdot \mathbf{q} (\rho_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^a \rho_{-\mathbf{k}}^b \rho_{-\mathbf{q}}^b + \rho_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^b \rho_{-\mathbf{k}}^a \rho_{-\mathbf{q}}^a) \\
& + \frac{\hbar^2}{m\sqrt{N_aN_b}} \sum_{\mathbf{k}\mathbf{q}} u_{ab}(\mathbf{q}) \mathbf{k} \cdot \mathbf{q} \left[\left(\frac{u_{aa}(\mathbf{k})}{N_a} \rho_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^a \rho_{-\mathbf{k}}^a \rho_{-\mathbf{q}}^b + \frac{u_{bb}(\mathbf{k})}{N_b} \rho_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^b \rho_{-\mathbf{k}}^b \rho_{-\mathbf{q}}^a \right) - \right. \\
& - i \frac{\hbar^2}{m\sqrt{N_aN_b}} \sum_{\mathbf{k}} u_{ab}(\mathbf{k}) \mathbf{k} \cdot \left[C_a \sum_{i=1}^{N_a} (\mathbf{r}_i^a - \mathbf{R}_i^a) (e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i^a} \rho_{-\mathbf{k}}^b - e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i^a} \rho_{\mathbf{k}}^b) + \right. \\
& \left. \left. + C_b \sum_{j=1}^{N_b} (\mathbf{r}_j^b - \mathbf{R}_j^b) (e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_j^b} \rho_{-\mathbf{k}}^a - e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_j^b} \rho_{\mathbf{k}}^a) \right] \right] \quad (\text{B.26})
\end{aligned}$$

Scrivendo, come prima, gli spostamenti delle particelle come

$$\mathbf{r}_i^\alpha - \mathbf{R}_i^\alpha = -\epsilon_\alpha \mathbf{q}_\alpha \frac{\sin(\mathbf{q}_\alpha \cdot \mathbf{R}_i^\alpha)}{q_\alpha^2} \quad (\text{B.27})$$

($\alpha = a, b$) E_L diviene, al second'ordine negli ϵ_α ,

$$E_L(\mathbf{R}^a, \mathbf{R}^b) = E_L(\mathbf{R}^a, \mathbf{R}^b, \epsilon = 0) + a_{aa}\epsilon_a^2 + a_{bb}\epsilon_b^2 + 2a_{ab}\epsilon_a\epsilon_b + O(\epsilon^3) \quad (\text{B.28})$$

con

$$\begin{aligned}
a_{\alpha\beta} & = \frac{\sqrt{N_\alpha N_\beta}}{4} \\
& \left[v_{\alpha\beta}(\mathbf{q}_\alpha) - \frac{\hbar^2}{m} (q_\alpha^2 u_{\alpha\beta}(\mathbf{q}_\alpha) (1 + (1 + \delta_{\alpha\beta} u_{12}(q_\alpha)) \frac{u_{11}(q_\alpha) + u_{22}(q_\alpha)}{1 + \delta_{\alpha\beta}}) \right] \\
& + \frac{2\hbar^2}{m} \mathbf{q}_\alpha \cdot \mathbf{q}_\beta \left[c_\alpha \frac{u_{\alpha\beta}(q_\alpha)}{q_\alpha^2} + c_\beta \frac{u_{\alpha\beta}(q_\beta)}{q_\beta^2} \right] \left(1 + \frac{\delta_{\alpha\beta}}{q_\alpha^4} \right) (\delta_{\mathbf{q}_\alpha + \mathbf{q}_\beta} + \delta_{\mathbf{q}_\alpha - \mathbf{q}_\beta}). \quad (\text{B.29})
\end{aligned}$$

Nel caso simmetrico, la condizione che la variazione di E_L sia nulla al second'ordine in $\epsilon_{\alpha,\beta}$ porta agli pseudopotenziali

$$2u_{11}(k) = -1 - \frac{4C}{k^2} + \frac{1}{2} \left(\sqrt{X_+(k) + 1 + \frac{8C}{k^2}} + \sqrt{X_-(k) + 1 + \frac{8C}{k^2}} \right) \quad (\text{B.30})$$

$$2u_{12}(k) = \frac{1}{2} \left(\sqrt{X_+(k) + 1 + \frac{8C}{k^2}} - \sqrt{X_-(k) + 1 + \frac{8C}{k^2}} \right).$$

con X_\pm definiti dalla (B.24).

Appendice C

Le energie del doppio strato elettronico calcolate con il Monte Carlo quantistico

Tavola C.1: Energie per particella (in Ry) VMC e DMC-FN delle quattro fasi (fluida spolarizzata, fluida polarizzata, cristallo triangolare, cristallo quadrato) di piani elettronici accoppiati a $r_s = 10$ e $d = 0.2r_s a_B$. Si riportano i parametri di *fit* della dipendenza VMC dalla taglia del sistema, le energie DMC-FN a numero finito di particelle ed i corrispondenti valori estrapolati al limite termodinamico. Sono indicati anche i valori delle energie di correlazione per le fasi fluide.

N	Fl. spol.	N	Fl. pol.	N	Crist. triang.	N	Crist. quadr.
26	-0.19551(3)	21	-0.19371(3)	30	-0.19328(3)	16	-0.19469(4)
42	-0.19608(2)	37	-0.19285(2)	56	-0.19312(2)	36	-0.19442(2)
58	-0.19549(2)	57	-0.19235(2)	80	-0.19308(2)	64	-0.19439(2)
74	-0.19570(2)	69	-0.19265(2)	120	-0.19312(2)	100	-0.19440(2)
114	-0.19550(2)	113	-0.19234(2)	132	-0.19312(2)	144	-0.19439(2)
E_∞^{VMC}	-0.19544(2)		-0.19227(3)		-0.19309(1)		-0.19436(1)
b_1	0.0106(4)		0.0130(8)			c	-0.019(3)
b_2	-0.014(1)		-0.013(2)	d	-0.9(2)		
χ^2	0.24		0.14		3.56		4.65
E_{58}^{DMC}	-0.19932(5)	E_{57}^{DMC}	-0.19593(5)	E_{56}^{DMC}	-0.19745(5)	E_{64}^{DMC}	-0.19843(5)
E_∞^{DMC}	-0.19925(7)	E_∞^{DMC}	-0.19585(9)	E_∞^{DMC}	-0.19741(5)	E_∞^{DMC}	-0.19839(6)
E_c	-0.08921(7)		-0.04608(9)				

Tavola C.2: Energie per particella (in Ry) VMC e DMC-FN delle quattro fasi (fluida spolarizzata, fluida polarizzata, cristallo triangolare, cristallo quadrato) di piani elettronici accoppiati a $r_s = 10$ e $d = 0.5r_s a_B$. Si riportano i parametri di *fit* della dipendenza VMC dalla taglia del sistema, le energie DMC-FN a numero finito di particelle ed i corrispondenti valori estrapolati al limite termodinamico. Sono indicati anche i valori delle energie di correlazione per le fasi fluide.

N	Fl. spol.	N	Fl. pol.	N	Crist. triang.	N	Crist. quadr.
26	-0.17527(2)	21	-0.17538(3)	30	-0.17411(2)	16	-0.17515(2)
42	-0.17580(2)	37	-0.17438(2)	56	-0.17390(2)	36	-0.17475(2)
58	-0.17524(2)	57	-0.17381(2)	80	-0.17384(2)	64	-0.17469(2)
74	-0.17543(1)	69	-0.17419(2)	120	-0.17386(2)	100	-0.17465(2)
114	-0.17523(1)	113	-0.17379(2)	132	-0.17388(2)	144	-0.17464(2)
E_∞^{VMC}	-0.17517(1)		-0.17374(3)		-0.17385(1)		-0.17461(1)
b_1	0.0100(4)		0.0158(8)			c	-0.033(2)
b_2	-0.0133(8)		-0.014(2)	d	-1.3(1)		
χ^2	0.24		0.92		4.01		1.54
E_{58}^{DMC}	-0.17817(4)	E_{57}^{DMC}	-0.17616(3)	E_{56}^{DMC}	-0.17682(5)	E_{64}^{DMC}	-0.17757(5)
E_∞^{DMC}	-0.17810(6)	E_∞^{DMC}	-0.17609(7)	E_∞^{DMC}	-0.17676(5)	E_∞^{DMC}	-0.17751(5)
E_c	-0.06806(6)		-0.02632(7)				

Tavola C.3: Energie per particella (in Ry) VMC e DMC-FN delle quattro fasi (fluida spolarizzata, fluida polarizzata, cristallo triangolare, cristallo quadrato) di piani elettronici accoppiati a $r_s = 10$ e $d = 1.0r_s a_B$. Si riportano i parametri di *fit* della dipendenza VMC dalla taglia del sistema, le energie DMC-FN a numero finito di particelle ed i corrispondenti valori estrapolati al limite termodinamico. Sono indicati anche i valori delle energie di correlazione per le fasi fluide.

N	Fl. spol.	N	Fl. pol.	N	Crist. triang.	N	Crist. quadr.
26	-0.16955(2)	21	-0.17047(2)	30	-0.16883(2)	16	-0.16947(2)
42	-0.17001(2)	37	-0.16942(2)	56	-0.16854(2)	36	-0.16900(2)
58	-0.16945(2)	57	-0.16884(2)	80	-0.16848(2)	64	-0.16890(2)
74	-0.16967(2)	69	-0.16923(2)	120	-0.16849(2)	100	-0.16886(2)
114	-0.16942(1)	113	-0.16884(1)	132	-0.16848(2)	144	-0.16887(2)
E_{∞}^{VMC}	-0.16934(1)		-0.16878(2)		-0.16847(1)		-0.16883(1)
b_1	0.0098(4)		0.0166(8)			c	-0.041(2)
b_2	-0.0158(8)		-0.014(1)	d	-1.8(1)		
χ^2	3.08		0.83		1.22		1.88
E_{58}^{DMC}	-0.17145(3)	E_{57}^{DMC}	-0.17005(2)	E_{56}^{DMC}	-0.17043(3)	E_{64}^{DMC}	-0.17088(3)
E_{∞}^{DMC}	-0.17134(5)	E_{∞}^{DMC}	-0.16999(5)	E_{∞}^{DMC}	-0.17035(3)	E_{∞}^{DMC}	-0.17080(3)
E_c	-0.06130(5)		-0.02022(5)				

Tavola C.4: Energie per particella (in Ry) VMC e DMC-FN delle quattro fasi (fluida spolarizzata, fluida polarizzata, cristallo triangolare, cristallo quadrato) di piani elettronici accoppiati a $r_s = 10$ e $d = 1.5r_s a_B$. Si riportano i parametri di *fit* della dipendenza VMC dalla taglia del sistema, le energie DMC-FN a numero finito di particelle ed i corrispondenti valori estrapolati al limite termodinamico. Sono indicati anche i valori delle energie di correlazione per le fasi fluide.

N	Fl. spol.	N	Fl. pol.	N	Crist. triang.	N	Crist. quadr.
26	-0.16878(2)	21	-0.16983(2)	30	-0.16812(2)	16	-0.16869(2)
42	-0.16927(2)	37	-0.16879(2)	56	-0.16785(2)	36	-0.16821(2)
58	-0.16866(2)	57	-0.16819(2)	80	-0.16777(2)	64	-0.16811(2)
74	-0.16889(2)	69	-0.16858(2)	120	-0.16774(2)	100	-0.16803(2)
114	-0.16867(2)	113	-0.16819(2)	132	-0.16776(2)	144	-0.16804(2)
E_∞^{VMC}	-0.16857(2)		-0.16812(3)		-0.16775(2)		-0.16801(1)
b_1	0.0102(4)		0.0165(8)			c	-0.044(2)
b_2	-0.016(1)		-0.014(2)	d	-1.9(1)		
χ^2	2.65		0.0041		2.58		1.98
E_{58}^{DMC}	-0.17058(3)	E_{57}^{DMC}	-0.16932(2)	E_{56}^{DMC}	-0.16959(2)	E_{64}^{DMC}	-0.17004(2)
E_∞^{DMC}	-0.17047(5)	E_∞^{DMC}	-0.16926(6)	E_∞^{DMC}	-0.16951(2)	E_∞^{DMC}	-0.16995(2)
E_c	-0.06043(5)		-0.01949(6)				

Tavola C.5: Energie per particella (in Ry) VMC e DMC-FN delle quattro fasi (fluida spolarizzata, fluida polarizzata, cristallo triangolare, cristallo quadrato) di piani elettronici accoppiati a $r_s = 20$ e $d = 0.2r_s a_B$. Si riportano i parametri di *fit* della dipendenza VMC dalla taglia del sistema, le energie DMC-FN a numero finito di particelle ed i corrispondenti valori estrapolati al limite termodinamico. Sono indicati anche i valori delle energie di correlazione per le fasi fluide.

N	Fl. spol.	N	Fl. pol.	N	Crist. triang.	N	Crist. quadr.
26	-0.10814(1)	21	-0.10791(1)	16	-0.10756(2)	16	-0.10831(2)
42	-0.10825(1)	37	-0.10765(1)	30	-0.10750(1)	36	-0.10820(2)
58	-0.10810(1)	57	-0.10752(1)	56	-0.10748(1)	64	-0.10814(1)
74	-0.10815(1)	69	-0.10760(1)	80	-0.10746(1)	100	-0.10814(1)
114	-0.10808(1)	113	-0.10751(1)	120	-0.10748(1)	144	-0.10813(1)
E_{∞}^{VMC}	-0.10806(1)		-0.10749(1)		-0.107464(7)		-0.108124(6)
b_1	0.0026(2)		0.0037(4)	c	-0.006(1)		-0.012(1)
b_2	-0.0049(5)		-0.0041(8)				
χ^2	0.59		1.05		2.88		1.77
E_{58}^{DMC}	-0.11004(3)	E_{57}^{DMC}	-0.10933(3)	E_{56}^{DMC}	-0.10942(2)	E_{64}^{DMC}	-0.10981(2)
E_{∞}^{DMC}	-0.11000(4)	E_{∞}^{DMC}	-0.10930(5)	E_{∞}^{DMC}	-0.10941(2)	E_{∞}^{DMC}	-0.10979(2)
E_c	-0.05248(4)		-0.02942(5)				

Tavola C.6: Energie per particella (in Ry) VMC e DMC-FN delle quattro fasi (fluida spolarizzata, fluida polarizzata, cristallo triangolare, cristallo quadrato) di piani elettronici accoppiati a $r_s = 20$ e $d = 0.5r_s a_B$. Si riportano i parametri di *fit* della dipendenza VMC dalla taglia del sistema, le energie DMC-FN a numero finito di particelle ed i corrispondenti valori estrapolati al limite termodinamico. Sono indicati anche i valori delle energie di correlazione per le fasi fluide.

N	Fl. spol.	N	Fl. pol.	N	Crist. triang.	N	Crist. quadr.
26	-0.09576(1)	21	-0.09617(1)	16	-0.09592(1)	16	-0.09631(2)
42	-0.09585(1)	37	-0.09588(1)	30	-0.09582(1)	36	-0.09619(2)
58	-0.095680(9)	57	-0.095713(8)	56	-0.09577(1)	64	-0.09614(1)
74	-0.095730(8)	69	-0.095793(7)	80	-0.09577(1)	100	-0.09614(1)
114	-0.095672(7)	113	-0.095688(6)	120	-0.09577(1)	144	-0.09612(1)
E_∞^{VMC}	-0.095628(8)		-0.095648(9)		-0.095755(6)		-0.096120(6)
b_1	0.0025(2)		0.0037(3)	c	-0.0105(8)		-0.012(1)
b_2	-0.0060(4)		-0.0061(6)				
χ^2	2.32		0.0077		1.52		1.69
E_{58}^{DMC}	-0.09737(1)	E_{57}^{DMC}	-0.09712(2)	E_{56}^{DMC}	-0.09715(1)	E_{64}^{DMC}	-0.09743(1)
E_∞^{DMC}	-0.09731(2)	E_∞^{DMC}	-0.09706(3)	E_∞^{DMC}	-0.09712(1)	E_∞^{DMC}	-0.09741(1)
E_c	-0.03979(2)		-0.01718(3)				

Tavola C.7: Energie per particella (in Ry) VMC e DMC-FN delle quattro fasi (fluida spolarizzata, fluida polarizzata, cristallo triangolare, cristallo quadrato) di piani elettronici accoppiati a $r_s = 20$ e $d = 1.0r_s a_B$. Si riportano i parametri di *fit* della dipendenza VMC dalla taglia del sistema, le energie DMC-FN a numero finito di particelle ed i corrispondenti valori estrapolati al limite termodinamico. Sono indicati anche i valori delle energie di correlazione per le fasi fluide.

N	Fl. spol.	N	Fl. pol.	N	Crist. triang.	N	Crist. quadr.
26	-0.092206(9)	21	-0.092997(7)	16	-0.092582(6)	16	-0.092539(8)
42	-0.092300(6)	37	-0.092653(6)	30	-0.092473(6)	36	-0.092336(6)
58	-0.092146(6)	57	-0.092468(7)	56	-0.092417(5)	64	-0.092297(6)
74	-0.092188(9)	69	-0.092582(6)	80	-0.092408(5)	100	-0.092282(5)
114	-0.092128(7)	113	-0.092458(5)	120	-0.092394(4)	144	-0.092279(5)
E_{∞}^{VMC}	-0.092091(8)		-0.092430(8)		-0.092388(3)		-0.092264(3)
b_1	0.0024(1)		0.0051(3)	c	-0.0126(5)		-0.0173(6)
b_2	-0.0056(4)		-0.0052(5)				
χ^2	0.17		1.27		3.23		3.18
E_{58}^{DMC}	-0.09302(1)	E_{57}^{DMC}	-0.09299(1)	E_{56}^{DMC}	-0.09297(1)	E_{64}^{DMC}	-0.09297(1)
E_{∞}^{DMC}	-0.09296(2)	E_{∞}^{DMC}	-0.09296(2)	E_{∞}^{DMC}	-0.09294(1)	E_{∞}^{DMC}	-0.09294(1)
E_c	-0.03544(2)		-0.01308(2)				

Tavola C.8: Energie per particella (in Ry) VMC e DMC-FN delle quattro fasi (fluida spolarizzata, fluida polarizzata, cristallo triangolare, cristallo quadrato) di piani elettronici accoppiati a $r_s = 20$ e $d = 1.5r_s a_B$. Si riportano i parametri di *fit* della dipendenza VMC dalla taglia del sistema, le energie DMC-FN a numero finito di particelle ed i corrispondenti valori estrapolati al limite termodinamico. Sono indicati anche i valori delle energie di correlazione per le fasi fluide.

N	Fl. spol.	N	Fl. pol.	N	Crist. triang.	N	Crist. quadr.
26	-0.091843(7)	21	-0.092671(7)	16	-0.092207(6)	16	-0.092972(7)
42	-0.091922(7)	37	-0.092331(6)	30	-0.092086(6)	36	-0.091848(1)
58	-0.091769(6)	57	-0.092135(6)	56	-0.092036(5)	64	-0.091815(5)
74	-0.091810(6)	69	-0.092255(5)	80	-0.092014(4)	100	-0.091798(4)
114	-0.091734(6)	113	-0.092117(6)	120	-0.092006(4)	144	-0.091788(4)
E_∞^{VMC}	-0.091696(7)		-0.092094(7)		-0.091998(3)		-0.091778(3)
b_1	0.0024(1)		0.0051(2)	c	-0.0136(4)		-0.0187(5)
b_2	-0.0064(3)		-0.0055(4)				
χ^2	1.87		2.20		3.21		2.93
E_{58}^{DMC}	-0.09260(1)	E_{57}^{DMC}	-0.092565(5)	E_{56}^{DMC}	-0.09252(1)	E_{64}^{DMC}	-0.09244(1)
E_∞^{DMC}	-0.09253(2)	E_∞^{DMC}	-0.09256(1)	E_∞^{DMC}	-0.09249(1)	E_∞^{DMC}	-0.09240(1)
E_c	-0.03501(2)		-0.01268(1)				

Tavola C.9: Energie per particella (in Ry) VMC e DMC-FN delle quattro fasi (fluida spolarizzata, fluida polarizzata, cristallo triangolare, cristallo quadrato) di piani elettronici accoppiati a $r_s = 30$ e $d = 0.2r_s a_B$. Si riportano i parametri di *fit* della dipendenza VMC dalla taglia del sistema, le energie DMC-FN a numero finito di particelle ed i corrispondenti valori estrapolati al limite termodinamico. Sono indicati anche i valori delle energie di correlazione per le fasi fluide.

N	Fl. spol.	N	Fl. pol.	N	Crist. triang.	N	Crist. quadr.
26	-0.075313(9)	21	-0.075269(9)	16	-0.075102(8)	16	-0.075685(9)
42	-0.075383(7)	37	-0.075139(9)	30	-0.075053(7)	36	-0.075603(7)
58	-0.075291(8)	57	-0.075078(6)	56	-0.075054(6)	64	-0.075578(5)
74	-0.075307(6)	69	-0.075105(5)	80	-0.075043(6)	100	-0.075578(4)
114	-0.075282(5)	113	-0.075056(5)	120	-0.075042(5)	144	-0.075565(4)
E_{∞}^{VMC}	-0.075261(6)		-0.075037(7)		-0.075037(4)		-0.075565(3)
b_1	0.0015(1)		0.0014(2)	c	-0.0039(6)		-0.0078(6)
b_2	-0.0030(3)		-0.0031(5)				
χ^2	2.38		1.13		1.65		3.27
E_{58}^{DMC}	-0.07660(1)	E_{57}^{DMC}	-0.07631(1)	E_{56}^{DMC}	-0.07632(1)	E_{64}^{DMC}	-0.07657(1)
E_{∞}^{DMC}	-0.07657(2)	E_{∞}^{DMC}	-0.07627(1)	E_{∞}^{DMC}	-0.07631(1)	E_{∞}^{DMC}	-0.07655(1)
E_c	-0.03767(2)		-0.02190(1)				

Tavola C.10: Energie per particella (in Ry) VMC e DMC-FN delle quattro fasi (fluida spolarizzata, fluida polarizzata, cristallo triangolare, cristallo quadrato) di piani elettronici accoppiati a $r_s = 30$ e $d = 0.5r_s a_B$. Si riportano i parametri di *fit* della dipendenza VMC dalla taglia del sistema, le energie DMC-FN a numero finito di particelle ed i corrispondenti valori estrapolati al limite termodinamico. Sono indicati anche i valori delle energie di correlazione per le fasi fluide.

N	Fl. spol.	N	Fl. pol.	N	Crist. triang.	N	Crist. quadr.
26	-0.066322(6)	21	-0.066627(7)	16	-0.066630(6)	16	-0.066975(8)
42	-0.066353(5)	37	-0.066464(6)	30	-0.066566(5)	36	-0.066885(5)
58	-0.066283(5)	57	-0.066378(5)	56	-0.066548(4)	64	-0.066868(4)
74	-0.066298(4)	69	-0.066420(4)	80	-0.066535(3)	100	-0.066856(3)
114	-0.066270(4)	113	-0.066369(4)	120	-0.066538(3)	144	-0.066854(3)
E_∞^{VMC}	-0.066249(6)		-0.066345(6)		-0.066530(2)		-0.066849(2)
b_1	0.0010(1)		0.0020(2)	c	-0.0063(4)		-0.0080(5)
b_2	-0.0030(2)		-0.0032(4)				
χ^2	0.01		1.28		2.99		0.85
E_{58}^{DMC}	-0.06754(1)	E_{57}^{DMC}	-0.067473(8)	E_{56}^{DMC}	-0.06751(1)	E_{64}^{DMC}	-0.06778(1)
E_∞^{DMC}	-0.06751(1)	E_∞^{DMC}	-0.06744(2)	E_∞^{DMC}	-0.06749(1)	E_∞^{DMC}	-0.06776(1)
E_c	-0.02861(1)		-0.01307(2)				

Tavola C.11: Energie per particella (in Ry) VMC e DMC-FN delle quattro fasi (fluida spolarizzata, fluida polarizzata, cristallo triangolare, cristallo quadrato) di piani elettronici accoppiati a $r_s = 30$ e $d = 1.0r_s a_B$. Si riportano i parametri di *fit* della dipendenza VMC dalla taglia del sistema, le energie DMC-FN a numero finito di particelle ed i corrispondenti valori estrapolati al limite termodinamico. Sono indicati anche i valori delle energie di correlazione per le fasi fluide.

N	Fl. spol.	N	Fl. pol.	N	Crist. triang.	N	Crist. quadr.
26	-0.063660(4)	21	-0.064160(3)	16	-0.064073(3)	16	-0.064022(4)
42	-0.063676(4)	37	-0.063985(3)	30	-0.063995(3)	36	-0.063897(3)
58	-0.063614(4)	57	-0.063890(3)	56	-0.063964(2)	64	-0.063880(3)
74	-0.063619(3)	69	-0.063942(3)	80	-0.063953(2)	100	-0.063867(2)
114	-0.063597(3)	113	-0.063878(4)	120	-0.063950(3)	144	-0.063866(3)
E_∞^{VMC}	-0.063572(3)		-0.063859(4)		-0.063942(2)		-0.063845(4)
b_1	0.00084(8)		0.0024(1)	c	-0.0084(2)		-0.0113(4)
b_2	-0.0032(2)		-0.0032(2)				
χ^2	1.83		0.60		0.77		0.71
E_{58}^{DMC}	-0.064164(5)	E_{57}^{DMC}	-0.064234(5)	E_{56}^{DMC}	-0.064258(4)	E_{64}^{DMC}	-0.064221(7)
E_∞^{DMC}	-0.06412(1)	E_∞^{DMC}	-0.06420(1)	E_∞^{DMC}	-0.064238(4)	E_∞^{DMC}	-0.06418(1)
E_c	-0.02522(1)		-0.00983(1)				

Tavola C.12: Energie per particella (in Ry) VMC e DMC-FN delle quattro fasi (fluida spolarizzata, fluida polarizzata, cristallo triangolare, cristallo quadrato) di piani elettronici accoppiati a $r_s = 30$ e $d = 1.5r_s a_B$. Si riportano i parametri di *fit* della dipendenza VMC dalla taglia del sistema, le energie DMC-FN a numero finito di particelle ed i corrispondenti valori estrapolati al limite termodinamico. Sono indicati anche i valori delle energie di correlazione per le fasi fluide.

N	Fl. spol.	N	Fl. pol.	N	Crist. triang.	N	Crist. quadr.
26	-0.063403(4)	21	-0.063943(3)	16	-0.063814(3)	16	-0.063673(4)
42	-0.063411(4)	37	-0.063755(3)	30	-0.063727(3)	36	-0.063544(3)
58	-0.063354(3)	57	-0.063658(3)	56	-0.063690(3)	64	-0.063506(2)
74	-0.063368(4)	69	-0.063709(3)	80	-0.063673(3)	100	-0.063497(2)
114	-0.063345(3)	113	-0.063640(3)	120	-0.063673(3)	144	-0.063495(3)
E_∞^{VMC}	-0.063322(3)		-0.063618(4)		-0.063664(2)		-0.063485(1)
b_1	0.00073(8)		0.0024(1)	c	-0.0097(3)		-0.0121(3)
b_2	-0.0028(2)		-0.0037(2)				
χ^2	3.85		2.79		4.61		3.77
E_{58}^{DMC}	-0.063873(7)	E_{57}^{DMC}	-0.063919(5)	E_{56}^{DMC}	-0.063923(5)	E_{64}^{DMC}	-0.063855(6)
E_∞^{DMC}	-0.06384(1)	E_∞^{DMC}	-0.06388(1)	E_∞^{DMC}	-0.063900(6)	E_∞^{DMC}	-0.063831(7)
E_c	-0.02494(1)		-0.00952(1)				

Bibliografia

- [1] N.Metropolis, *Monte Carlo: in the beginning and some great expectations in Monte Carlo Methods and Applications in Neutronics, Photonics and Statistical Physics* eds. R.Alcouffe, R.Dautran, A.Forster, G.Ledanois, B.Mercier (Springer 1985)
- [2] D.M.Ceperley, M.H.Kalos, *Quantum Many-Body Problems*, in *Monte Carlo Methods in Statistical Physics* ed. K.Binder (Springer 1979)
- [3] B.L.Hammond, P.J.Reynolds, W.A.Lester Jr., Phys.Rev.Lett. 61,2312(1988); D.M.Ceperley, J.Stat.Phys. 43,815(1986)
- [4] P.J.Reynolds, D.M.Ceperley, B.J.Alder, W.A.Lester Jr., J.Chem.Phys. 77,5593(1982)
- [5] D.M.Ceperley, Phys.Rev.B 18,3126(1978)
- [6] S.Fahy, X.W.Wang, S.G.Louie, Phys.Rev.B 42,3503(1990)
- [7] N.Metropolis, A.W.Rosenbluth, M.N.Rosenbluth, A.H.Teller, E.Teller, J.Chem.Phys. 21,1087(1953)
- [8] S.E.Koonin, D.C.Meredith, *Computational Physics* (Addison-Wesley 1990)
- [9] C.J.Umrigar, Phys.Rev.Lett. 71,408(1993)
- [10] L.D.Landau, E.M.Lifschitz, *Quantum Mechanics: non relativistic theory* (Pergamon Press 1985)
- [11] D.Ceperley, G.V.Chester, M.H.Kalos, Phys.Rev.B 16,3081(1977)
- [12] P.M.Morse, H.Feshbach, *Methods of theoretical physics* (McGraw-Hill 1953); R.Ghez, *A primer of diffusion problems* (Wiley 1988)
- [13] C.J.Umrigar, M.P.Nightingale, K.J.Runge J.Chem.Phys. 99,2865(1993)
- [14] Y.Kwon, D.Ceperley, R.M.Martin, Phys.Rev.B 48,12037(1993)
- [15] J.B.Anderson, J.Chem.Phys. 65,4121(1976)
- [16] D.M.Ceperley, B.J.Alder, Science 231,555(1986)
- [17] T.Kato, Comm.Pure and Appl.Math. 10,151(1957)
- [18] G.Senatore, N.H.March, Rev.Mod.Phys. 66,445(1994)

- [19] N.G. van Kampen, *Stochastic Processes in Physics and Chemistry* (North-Holland 1981)
- [20] K.S.Liu, M.H.Kalos, G.V.Chester, *Phys.Rev.A* 10,303(1974)
- [21] A.D.Sokal, *Monte Carlo Methods in Statistical Mechanics: Foundations and New Algorithms* (Troisième cycle de la physique en Suisse romande, 1989)
- [22] M.P.Allen, D.J.Tildesley, *Computer Simulation of Liquids* (Clarendon 1990)
- [23] G.Jacucci, A.Rahman, *Il Nuovo Cimento* 4,341(1984)
- [24] D.M.Ceperley, *J.Stat.Phys.* 63,1237(1991)
- [25] A.Messiah, *Quantum Mechanics* (North-Holland 1985)
- [26] I.Oriani, Tesi di laurea (Trieste 1992)
- [27] C.J.Umrigar, K.G.Wilson, J.W.Wilkins, *Phys.Rev.Lett.* 60,1719(1988); *A Method for Determining Many Body Wavefunctions in Computer Simulation Studies in Condensed Matter Physics* eds. D.P.Landau, K.K.Mon, H.B.Schütter (Springer 1988)
- [28] W.H.Press, S.A.Teukolsky, W.T.Vetterling, B.P.Flannery, *Numerical Recipes* (Cambridge 1992)
- [29] T.Ando, A.Fowler, F.Stern, *Rev.Mod.Phys.* 54,437(1982)
- [30] M.W.Cole, M.H.Cohen, *Phys.Rev.Lett.* 23,1238(1966)
- [31] A.Isihara, *Solid State Physics* 42,271(1989)
- [32] E. Wigner, *Trans.Faraday Soc.* 34, 678(1938)
- [33] F.Bloch, *Zeit.f.Physik* 57,549(1929)
- [34] A.W.Overhauser, *Phys.Rev.Lett.* 3,414(1959); *Phys.Rev.Lett.* 4,462(1960); *Phys.Rev.* 128,1437(1962)
- [35] B.Tanatar, D.M.Ceperley, *Phys.Rev.B* 39,5005(1989)
- [36] S.Moroni, G.Senatore, comunicazione privata
-
- [37] T.Gaskell, *Proc.Phys.Soc.London* 77,1182(1961); 80,1091(1962)
- [38] F.Stern, *Phys.Rev.Lett.* 18,546(1967)
- [39] J.P.Hansen, I.R.McDonald, *Theory of Simple Liquids* (Academic Press 1986)
- [40] G.Ortiz, P.Ballone, *Eur.Lett.* 23,7(1993); G.Ortiz, P.Ballone, *Phys.Rev.B* 50,1391(1994)
- [41] L.Bonsall, A.A.Maradudin, *Phys.Rev.B* 15,1959(1977)
- [42] V.Natoli, D.M.Ceperley, *J.Comput.Phys.* 117,171(1995)

- [43] M.P.Tosi, *Solid State Physics* 16,1(1964)
- [44] N.H.March, *Phys.Rev.B* 110,604(1958)
- [45] K.Moulopoulos, N.W.Ashcroft, *Phys.Rev.Lett.* 69,2555(1992); *Phys.Rev.B* 48,11646(1993)
- [46] G.Senatore, non pubblicato
- [47] M.Taut, *Phys.Rev.A* 48,3561(1993); *Sol.St.Comm.* 89,189(1994)
- [48] C.Filippi, C.J.Umrigar, M.Taut, *J.Chem.Phys.* 100,1290(1994)
- [49] S.Kais, D.R.Herschbach, N.C.Handy, C.W.Murray, G.J.Laming, *J.Chem.Phys.* 99,417(1993)
- [50] J.C.Slater, *Quantum Theory of matter* (McGraw-Hill 1968)
- [51] J.B.Anderson, *Int.Rev.Phys.Chem.* 14,85(1995)
- [52] S.Moroni, S.Fantoni, G.Senatore, *Eur.Lett.* 30,93(1995)
- [53] D.Neilson, L.Świerkowski, J.Szymański, L.Liu, *Phys.Rev.Lett.* 71,4035(1993)
- [54] L.Liu, Ph.D. thesis, Univ. of South Wales (Sydney 1995)
- [55] K.S.Singwi, M.P.Tosi, R.H.Land, A.Sjölander, *Phys.Rev.* 176,589(1968)
- [56] D.Pines, *Elementary Excitations in Solids* (W.A.Benjamin 1864)
- [57] J.D.Jackson, *Classical Electrodynamics* (Wiley 1962)
- [58] L.Zheng, A.H.MacDonald, *Phys.Rev.B* 49,5522(1994)
- [59] F.Rapisarda, G.Senatore, *Aust.J.Phys.* 49(1996)