



Università degli Studi di Padova

---

Dipartimento di Fisica e Astronomia "Galileo Galilei"

Corso di Laurea in Fisica

**Effetti di van der Waals a molti corpi nel modello  
degli oscillatori armonici quantistici. Applicazione  
a sistemi a bassa dimensionalità**

**Relatore:**

Prof. Pier Luigi Silvestrelli

**Correlatore:**

Dott. Alberto Ambrosetti

**Laureando:**

Federico Lanza

---

Anno Accademico 2015/2016



## **Abstract**

In this work, we use the model of the quantum harmonic oscillators (QHOs), which allows to describe van der Waals interactions beyond the two-body approximation interaction, including many-body effects. After a theoretical introduction, the model is used to study a system consisting of a one-dimensional linear chain of carbon atoms; we analyze the energy spectrum of this system and the charge density fluctuations of its constituents, and we calculate the van der Waals interaction energy per atom. We also compute the pairwise interaction energy, in order to compare the two-body approach with the many-body one. It comes out that many-body effects are highly relevant for this low-dimensional system; they also bring evident deviations from low-order perturbative approaches.



# Indice

<b>1</b>	<b>Introduzione</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Modello degli oscillatori armonici quantistici</b>	<b>2</b>
	2.1 Atomi come oscillatori armonici accoppiati .....	2
	2.2 Tensore di interazione dipolo-dipolo .....	3
	2.3 Matrice $M_{ij}$ .....	4
<b>3</b>	<b>Il modello nello spazio reciproco per un reticolo periodico in 1D</b>	<b>5</b>
<b>4</b>	<b>Implementazione computazionale</b>	<b>7</b>
<b>5</b>	<b>Risultati</b>	<b>7</b>
	5.1 Catena limitata a passo costante .....	7
	5.2 Catena periodica a passo costante .....	10
<b>6</b>	<b>Energia di interazione a due corpi per atomo</b>	<b>13</b>
<b>7</b>	<b>Conclusioni</b>	<b>15</b>
	7.1 Confronto tra l'approccio a molti corpi e quello a due corpi ....	15
	7.2 Possibili sviluppi futuri.....	16
<b>A</b>	<b>Codici sorgente in C++ .....</b>	<b>17</b>



# 1 Introduzione

Le forze di van der Waals o di dispersione assumono un ruolo significativo in qualità di forze intermolecolari in sistemi condensati di svariata natura [1], rendendo necessario il loro studio per migliorare la nostra capacità di comprendere molti problemi di interesse attuale, relativi, per esempio, alla nanofisica, oppure alla biologia [2]. Tali forze possono essere pensate come interazioni di carattere attrattivo tra dipoli istantanei generati dall'oscillazione degli elettroni degli atomi o molecole interagenti. Un modo comune per descrivere queste interazioni consiste nel modellizzare il potenziale che sussiste tra due o più costituenti fondamentali del sistema al variare della loro distanza reciproca; uno dei modelli più semplici e conosciuti è quello di Lennard-Jones, nel quale l'andamento del potenziale  $V(r)$  tra due corpi (atomi o molecole) in funzione della loro distanza  $r$  è dato da

$$V(r) = 4\varepsilon \left( \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right); \quad (1)$$

qui  $\varepsilon$  e  $\sigma$  sono due parametri ottenuti da misure sperimentali, che hanno le dimensioni rispettivamente di un potenziale e di una distanza e che variano a seconda del sistema fisico considerato. Tale formula tiene conto sia del contributo repulsivo, dovuto all'interazione di sovrapposizione e scambio tra le nuvole elettroniche e che si instaura ad una ridotta distanza, sia di quello attrattivo dovuto alle forze di van der Waals, che si instaura ad una distanza maggiore.

Considerando tutte le possibili coppie di oggetti costituenti il sistema, e sommando tutti i contributi di potenziale sopra descritto che sussiste tra ognuna delle coppie, si ottiene l'andamento dell'energia totale del sistema. Tale approccio viene detto a due corpi; si ottengono approcci analoghi se si considerano somme di potenziali tra più di due ma comunque pochi (tre, quattro) costituenti. L'approccio a due corpi risulta valido nel riprodurre i dati sperimentali relativi alle energie di legame di piccoli clusters di atomi [3, 4], ma risulta spesso inadeguato nel descrivere sistemi contenenti un gran numero di costituenti, come catene lineari, superfici e cristalli [5, 6]. In questi casi, tenere conto delle interazioni a molti corpi diventa fondamentale per lo studio dei sistemi di materia condensata e delle loro proprietà, come l'energia totale di interazione per atomo e la distribuzione di carica di questi.

In questo lavoro si concentrerà l'attenzione sullo studio di una catena lineare unidimensionale di atomi di carbonio: trattasi infatti di un tipico esempio spesso oggetto di ricerca, nella misura in cui rappresenta il punto di partenza per lo studio di strutture basate sul carbonio più sofisticate, come molecole biologiche o nanotubi.

## 2 Modello degli oscillatori armonici quantistici

### 2.1 Atomi come oscillatori armonici accoppiati

Viene presentata ora una breve premessa di carattere teorico che permette di comprendere il metodo utilizzato durante il lavoro.

Consideriamo un sistema generico di  $N$  atomi interagenti tra loro. Indicando con  $\vec{R}$  e  $\vec{r}$  i set di coordinate rispettivamente dei nuclei e degli elettroni che compongono il sistema, l'hamiltoniana relativa può essere formalmente scritta come [7]:

$$H(\vec{R}, \vec{r}) = T_{\vec{R}} + T_{\vec{r}} + V(\vec{r}, \vec{R}) \quad (2)$$

dove  $T_{\vec{R}}$  e  $T_{\vec{r}}$  sono gli operatori di energia cinetica dei nuclei e degli elettroni rispettivamente, mentre il termine di energia potenziale  $V(\vec{R}, \vec{r})$  descrive sia l'interazione tra il nucleo e gli elettroni dello stesso atomo, sia l'interazione tra atomi diversi. Essendo la velocità dei nuclei molto minore di quella degli elettroni, è però possibile studiare il sistema in approssimazione di Born-Oppenheimer, trattando la dinamica degli elettroni in maniera separata da quella dei nuclei, ed omettendo dunque il termine cinetico  $T_{\vec{R}}$ .

Il metodo qui proposto consiste nel sostituire ad ogni atomo in questione un oscillatore armonico quantistico (QHO) che simuli il comportamento del dipolo elettrico istantaneo e riproduca in maniera efficace gli effetti della polarizzabilità atomica. Ogni oscillatore simulerà di fatto la risposta degli elettroni di valenza dell'atomo a cui corrisponde. L'oscillatore  $i$  avrà dunque come massa  $m_i$  e come carica  $q_i$  la somma rispettivamente delle masse e delle cariche degli elettroni di valenza dell'atomo  $i$ :  $m_i = Z_i m_e$  e  $q_i = Z_i e$ , dove  $Z_i$  è il numero di elettroni di valenza; la sua frequenza caratteristica  $\omega_i$  sarà quella con cui oscilla in media la carica elettrica dell'atomo [8].

Detto  $\vec{x}_i$  il vettore spostamento dell'oscillatore  $i$  dalla sua posizione di equilibrio e  $\vec{p}_i$  il momento associato, l'hamiltoniana classica di un sistema di  $N$  oscillatori interagenti in approssimazione di dipolo è

$$H(\vec{x}, \vec{p}) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \frac{\vec{p}_i^2}{m_i} + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N m_i \omega_i^2 \vec{x}_i^2 + \sum_{i>j=1}^N q_i \vec{x}_i \cdot T_{ij} q_j \vec{x}_j; \quad (3)$$

qui il simbolo "." indica il prodotto scalare tra due vettori. I primi due termini consistono rispettivamente nelle somme di energie cinetiche e potenziali degli oscillatori disaccoppiati, mentre il terzo è dovuto all'accoppiamento tra i dipoli elettrici  $q_i \vec{x}_i$  e  $q_j \vec{x}_j$  tramite il tensore di interazione dipolo-dipolo  $T_{ij}$ . In analogia con il sistema di  $N$  atomi, l'energia cinetica degli oscillatori corrisponde a quella degli elettroni  $T_{\vec{r}}$ , mentre quella potenziale degli oscillatori e di interazione dipolo-dipolo vengono comprese nel termine potenziale  $V(\vec{R}, \vec{r})$ . Tenendo conto della natura quantistica di tali oscillatori, riformuliamo la (3) esprimendo l'operatore impulso associato a  $\vec{x}_i$  come  $-i\hbar \vec{\nabla}_{\vec{x}_i}$ , ottenendo l'operatore Hamiltoniana [9]:



$$H(\vec{x}, \vec{p}) = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{m_i} \vec{\nabla}_{\vec{x}_i}^2 + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N m_i \omega_i^2 \vec{x}_i^2 + \sum_{i>j=1}^N \omega_i \omega_j \sqrt{\alpha_i \alpha_j} \vec{x}_i \cdot T_{ij} \vec{x}_j; \quad (4)$$

in questa formula si é inoltre introdotta la polarizzabilit  elettrica  $\alpha_i = \frac{q_i^2}{m_i \omega_i^2}$  relativa all'atomo disaccoppiato. Per semplicit , d'ora in avanti adotteremo il sistema delle unit  atomiche, che prevede di porre  $m_e = \hbar = e = 1/4\pi\epsilon_0 = 1$ ; con questo sistema, riscaldando inoltre i vettori spostamento di ogni oscillatore con la radice quadrata della loro massa, si ottiene infine

$$H(\vec{x}, \vec{p}) = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \vec{\nabla}_{\vec{x}_i}^2 + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \omega_i^2 \vec{x}_i^2 + \sum_{i>j=1}^N \omega_i \omega_j \sqrt{\alpha_i \alpha_j} \vec{x}_i \cdot T_{ij} \vec{x}_j. \quad (5)$$

Grazie alla dipendenza quadratica dell'hamiltoniana rispetto alle coordinate  $\vec{x}_i$ , é possibile ottenere i valori di frequenza di oscillazione collettiva che il sistema pu  assumere tramite i  $3N$  autovalori della matrice [10]:

$$M_{ij} = \delta_{ij} \omega_i^2 + (1 - \delta_{ij}) \omega_i \omega_j \sqrt{\alpha_i \alpha_j} T_{ij}. \quad (6)$$

Detti  $\bar{\omega}_i^2$  gli autovalori, le loro radici quadrate corrispondono alle  $3N$  possibili frequenze di oscillazione collettiva.

Poich  si intendono studiare sistemi di particelle identiche, cio  atomi di carbonio, i valori di polarizzabilit , frequenza e numero di elettroni di valenza saranno uguali per tutti gli oscillatori. Dalla letteratura in merito [11] é noto che la frequenza dell'atomo di carbonio disaccoppiato é  $\omega_C = 0.43$  Ha (unit  di Hartree), mentre il numero di elettroni di valenza é  $Z = 4$ .

## 2.2 Tensore di interazione dipolo-dipolo

Forniamo ora maggiori dettagli sul tensore di interazione  $T_{ij}$ . Questi si ricava come

$$T_{ij} = \vec{\nabla}_{\vec{R}_i} \otimes \vec{\nabla}_{\vec{R}_j} V(R_{ij}) \quad (7)$$

dove  $V(R_{ij})$  denota il potenziale di interazione che sussiste tra due atomi in funzione della distanza reciproca  $R_{ij} = |\vec{R}_{ij}| = |\vec{R}_i - \vec{R}_j|$ , con  $\vec{R}_i$  e  $\vec{R}_j$  vettori posizione dei centri degli oscillatori  $i$  e  $j$  rispettivamente. La modellizzazione degli atomi come oscillatori armonici elettricamente carichi pu  indurre a pensare che il potenziale di interazione sia di tipo Coulombiano, cio   $V(R_{ij}) = 1/R_{ij}$ . Va per  tenuto conto della natura atomica di tali oggetti; a brevi distanze reciproche, si verifica infatti la sovrapposizione degli orbitali dei due atomi, introducendo effetti di natura diversa da quella dell'attrazione Coulombiana, la quale viene di fatto smorzata ('damped')

[10, 12]. Assumendo una distribuzione di carica Gaussiana per le nuvole elettroniche di ogni atomo, il potenziale di interazione assume la forma

$$V(R_{ij}) = \frac{\text{erf}(R_{ij}/\sigma_{ij})}{R_{ij}} \quad (8)$$

dove il parametro  $\sigma_{ij} = \sqrt{\sigma_i^2 + \sigma_j^2}$  regola l'attenuazione dell'interazione di Coulomb;  $\sigma_i$  corrisponde all'ampiezza della Gaussiana associata alla distribuzione dell'oscillatore  $i$ , ed é calcolabile come  $\sigma_i = (\sqrt{2/9\pi}\alpha_i)^{1/3}$  [12]. Fissati gli oscillatori  $i$  e  $j$ , indicando con  $\mu$  e  $\nu$  gli indici relativi alle loro rispettive componenti cartesiane  $(x, y, z)$ , il tensore diventa

$$T_{ij}^{\mu\nu} = \frac{\delta^{\mu\nu} R_{ij}^2 - 3R_{ij}^\mu R_{ij}^\nu}{R_{ij}^5} \left( \text{erf} \left( \frac{R_{ij}}{\sigma_{ij}} \right) - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{R_{ij}}{\sigma_{ij}} e^{-\left(\frac{R_{ij}}{\sigma_{ij}}\right)^2} \right) + \frac{4}{\sqrt{\pi}} \frac{1}{\sigma_{ij}^3} \frac{R_{ij}^\mu R_{ij}^\nu}{R_{ij}^2} e^{-\left(\frac{R_{ij}}{\sigma_{ij}}\right)^2}. \quad (9)$$

### 2.3 Matrice $M_{ij}$

Per come é stata definita, la matrice  $M_{ij}$  nell'equazione (6) ha dimensione  $3N \times 3N$ , in quanto per ciascun oscillatore si hanno tre direzioni di polarizzazione lungo le tre direzioni cartesiane. É simmetrica, poiché le interazioni interatomiche dipendono solo dalla distanza relativa tra gli atomi.  $M_{ij}$  può dunque essere pensata come composta da  $N^2$  blocchi  $B_{ij}$  di dimensione  $3 \times 3$ ; i blocchi diagonali  $B_{ii}$  sono matrici diagonali i cui elementi non nulli sono pari a  $\omega_i^2$ , mentre quelli  $B_{ij}$ , con  $i \neq j$ , sono simmetrici grazie alla simmetria rispetto alle componenti  $\mu$  e  $\nu$  che presenta il tensore  $T_{ij}^{\mu\nu}$ . Come esempio, si costruisce la matrice associata ad un sistema di due dipoli, uno posto nell'origine e l'altro a distanza  $a$  sull'asse  $z$ : risulta dunque  $\vec{R}_{12} = (0, 0, a)$  e  $R_{12} = a$ . Il tensore di interazione associato  $T_{12}^{\mu\nu}$  é

$$\begin{pmatrix} \beta/a^3 & 0 & 0 \\ 0 & \beta/a^3 & 0 \\ 0 & 0 & -2\beta/a^3 + \gamma \end{pmatrix}$$

dove si é posto  $\beta = \text{erf} \left( \frac{a}{\sigma_{12}} \right) - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{a}{\sigma_{12}} e^{-\left(\frac{a}{\sigma_{12}}\right)^2}$ ,  $\gamma = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \frac{1}{\sigma_{12}^3} e^{-\left(\frac{a}{\sigma_{12}}\right)^2}$ . La matrice  $M$ , scegliendo di porre  $\eta = \omega_1 \omega_2 \sqrt{\alpha_1 \alpha_2}$ , si può scrivere come:

$$\begin{pmatrix} \omega_1^2 & 0 & 0 & \eta\beta/a^3 & 0 & 0 \\ 0 & \omega_1^2 & 0 & 0 & \eta\beta/a^3 & 0 \\ 0 & 0 & \omega_1^2 & 0 & 0 & \eta(-2\beta/a^3 + \gamma) \\ \eta\beta/a^3 & 0 & 0 & \omega_2^2 & 0 & 0 \\ 0 & \eta\beta/a^3 & 0 & 0 & \omega_2^2 & 0 \\ 0 & 0 & \eta(-2\beta/a^3 + \gamma) & 0 & 0 & \omega_2^2 \end{pmatrix}$$

In questo caso, tutti e quattro i blocchi  $B_{ij}$  risultano diagonali; tale caratteristica viene mantenuta per un sistema di  $N$  atomi se questi si dispongono tutti lungo lo stesso asse, come accade per la catena di atomi di carbonio oggetto di studio di questo lavoro. Se la catena presenta un passo costante pari ad  $a$ , per ogni blocco, la distanza interatomica verrà calcolata come  $R_{ij} = |i - j|a$ . Tutto questo rende la matrice piú semplice; inoltre il costo computazionale ne risente positivamente rispetto ad una matrice densa, risultando possibile lavorare con sistemi di numerosi atomi anche con un calcolatore dalla potenza modesta.

### 3 Il modello nello spazio reciproco per un reticolo periodico in 1D

Prendiamo in considerazione un sistema composto da una catena di atomi identici tra loro ed equidistanziati, dove indichiamo con  $a$  la distanza tra un atomo e quello immediatamente successivo. Tale sistema può essere studiato come cluster di atomi di numero finito seguendo i ragionamenti illustrati nel precedente capitolo. Supponiamo però ora di avere  $a$  che fare con una catena infinitamente estesa; tale situazione viene matematicamente ricreata a partire da una catena di lunghezza finita  $L = Na$ , con  $N$  numero degli atomi, se si pongono ad essa delle condizioni periodiche al contorno, tali per cui, considerata una qualunque funzione  $n(z)$  che esprime una grandezza fisica relativa alla catena in funzione della coordinata  $z$ , si abbia  $n(z + L) = n(z)$ . La catena può dunque essere modellizzata come un reticolo unidimensionale lungo un asse (poniamo dunque l'asse  $\hat{z}$ ); essendo in questo caso tutti gli atomi uguali ed equidistanti tra loro, si ha che  $n(z)$  può essere scritta come combinazione lineare di onde piane [13]:

$$n(z) = \sum_{k \in B} n_k e^{ikz} \quad (10)$$

dove  $k$  è il numero d'onda che identifica l'onda piana, e  $B$  è la prima zona di Brillouin, e nel caso di un reticolo 1D a passo costante  $B \equiv [-\frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a}]$ : i numeri d'onda appartengono quindi a quest'intervallo, con una spaziatura tra un numero e l'altro pari a  $\frac{2\pi}{L} = \frac{2\pi}{Na}$ .

Considerando il modello degli oscillatori armonici, ponendoci in un sistema di riferimento per il quale il centro dell'oscillatore  $m$ -simo sia individuato dal vettore  $(0, 0, ma)$ , allora il vettore spostamento dalla sua posizione d'equilibrio,  $\vec{x}_m$ , e il momento associato,  $\vec{p}_m$ , possono essere riscritti in termini di variabili dello spazio reciproco (di Fourier), rispettivamente  $\vec{x}_k$  e  $\vec{p}_k$  [14]:

$$\vec{x}_m = \frac{1}{\sqrt{n}} \sum_{k \in B} \vec{x}_k e^{ikma} \quad (11a)$$

$$\vec{p}_m = \frac{1}{\sqrt{n}} \sum_{k \in B} \vec{p}_k e^{ikma} \quad (11b)$$

dove  $n$  esprime la densità atomica lineare, cioè  $n = \frac{1}{a}$ . Le equazioni (12) possono essere risolte in termini di  $\vec{x}_k$  e  $\vec{p}_k$ :

$$\vec{x}_k = \frac{1}{\sqrt{n}} \sum_m \vec{x}_m e^{-ikma} \quad (12a)$$

$$\vec{p}_k = \frac{1}{\sqrt{n}} \sum_m \vec{p}_m e^{-ikma} \quad (12b)$$

dove la sommatoria su  $m$  si intende eseguita su tutti gli atomi del reticolo unidimensionale, quindi da  $-\infty$  a  $+\infty$ . Computazionalmente, tale somma viene eseguita da  $-M$  a  $M$ , dove  $M$  è un intero sufficientemente grande da far convergere la sommatoria al valore, ottenibile analiticamente, della somma all'infinito, entro un errore ragionevole.

Riportiamo l'hamiltoniana, già introdotta nel paragrafo 2.1, per questo sistema di oscillatori armonici accoppiati tramite interazione dipolo-dipolo, dove gli oscillatori hanno la stessa polarizzabilità  $\alpha_0$  e frequenza propria di oscillazione  $\omega_0$

$$H(\vec{x}, \vec{p}) = \frac{1}{2} \sum_m \vec{p}_m^2 + \frac{1}{2} \omega_0^2 \sum_m \vec{x}_m^2 + \alpha_0 \omega_0^2 \sum_{m > m'} \vec{x}_m \cdot T_{mm'} \vec{x}_{m'}. \quad (13)$$

Sostituendo alle variabili dello spazio reale  $\vec{x}_m$  e  $\vec{p}_m$  le corrispettive variabili dello spazio reciproco  $\vec{x}_k$  e  $\vec{p}_k$ , l'hamiltoniana può essere riscritta come [14]:

$$H = \frac{1}{2} \sum_{k \in B} [\vec{p}_k^* \cdot \vec{p}_k + \vec{x}_k^* \cdot \Omega(k) \vec{x}_k] \quad (14)$$

dove  $\Omega(k)^{\mu\nu}$  è un tensore  $3 \times 3$  della forma

$$\Omega(k)^{\mu\nu} = \omega_0^2 \delta^{\mu\nu} + \omega_p^2 T(k)^{\mu\nu} \quad (15)$$

con  $\omega_p^2 = 4\pi\omega_0^2\alpha_0 n$  il quadrato della frequenza di plasma del sistema, e  $T(k)^{\mu\nu}$  un tensore che può essere espresso in termini del tensore di interazione dipolo-dipolo:

$$T(k)^{\mu\nu} = \frac{1}{4\pi n} \sum_m T_{0m}^{\mu\nu} e^{-ikma} \quad (16)$$

La (15) può essere interpretata come l'hamiltoniana di un sistema di  $N$  oscillatori anisotropi caratterizzati da tre frequenze collettive, una per ogni direzione di polarizzazione dell'oscillazione (una longitudinale e due trasversali rispetto all'asse individuato dal reticolo unidimensionale), date dalle radici quadrate degli autovalori della matrice  $\Omega(k)^{\mu\nu}$ : ciò è dovuto, analogamente alla matrice  $M_{ij}$  discussa nel capitolo 2, alla dipendenza quadratica di  $H$  rispetto alle coordinate  $\vec{x}_k$ .

Nel caso del reticolo in 1D il tensore  $T(k)^{\mu\nu}$  si presenta come diagonale, i cui termini corrispondono a:

$$\xi_1(k) = \xi_2(k) = \frac{1}{4\pi n} \sum_m \frac{1}{(ma)^3} \left( \operatorname{erf} \left( \frac{ma}{\sigma} \right) - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{ma}{\sigma} e^{-\left(\frac{ma}{\sigma}\right)^2} \right) e^{-ikma} \quad (17a)$$

$$\begin{aligned} \xi_3(k) = \frac{1}{4\pi n} \sum_m \left[ -\frac{2}{(ma)^3} \left( \operatorname{erf} \left( \frac{ma}{\sigma} \right) - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{ma}{\sigma} e^{-\left(\frac{ma}{\sigma}\right)^2} \right) + \right. \\ \left. + \frac{4}{\sqrt{\pi}} \frac{1}{\sigma^3} e^{-\left(\frac{ma}{\sigma}\right)^2} \right] e^{-ikma} \end{aligned} \quad (17b)$$

La loro parte reale coincide con gli autovalori del tensore  $T(k)^{\mu\nu}$ , poiché per simmetria della catena ci si aspetta che la parte immaginaria si annulli [14]. Osservando la (16), si intuisce che da essi discendono direttamente gli autovalori di  $\Omega(k)^{\mu\nu}$ , di cui prendiamo la radice quadrata per trovare le tre frequenze collettive:

$$\omega_i(k) = \omega_0 \sqrt{1 + 4\pi n \alpha_0 \xi_i(k)} \quad (18)$$

L'energia di interazione di van der Waals per atomo, relativa alla catena lineare a cui gli oscillatori sono associati, viene quindi ricavata integrando la funzione  $\frac{1}{2} \sum_{i=1}^3 \omega_i(k) - \frac{3}{2} \omega_0$  lungo tutta la prima zona di Brillouin; considerato comunque che la variabile  $k$  assume valori discreti, tale integrale viene, nella pratica, calcolato come sommatoria.

## 4 Implementazione computazionale

Tutto il lavoro computazionale é stato eseguito su un computer, con sistema operativo Mac OS X Versione 10.11.6, dotato di un processore Intel Core 2 Duo con frequenza di clock 2.4 GHz e una memoria RAM da 3 GB. Per ottenere i risultati mostrati nei seguenti capitoli, si sono implementati tre programmi nel linguaggio C++ mostrati in Appendice. Per i calcoli di algebra lineare si é fatto uso delle librerie *Armadillo* e *LAPACK*; per i grafici si é ricorso al software open-source *GNUPlot*.

## 5 Risultati

### 5.1 Catena limitata a passo costante

Riportiamo e discutiamo i risultati relativi all'analisi di una catena lineare unidimensionale di atomi di carbonio ('carbyne-like'), composta da  $N = 2000$  atomi equidistanziati, con distanza interatomica tra un costituente e quello consecutivo  $a$ . Per il momento, ci limitiamo a studiarla considerandola come cluster di atomi di numero finito, senza necessità di porre condizioni al contorno periodiche su di essa.

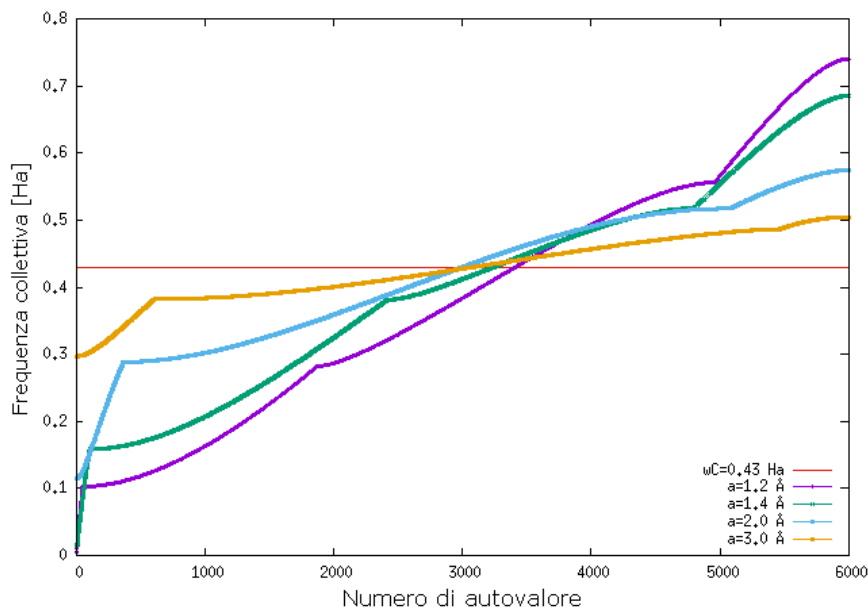


Figura 1: Spettro delle  $3N$  frequenze collettive in funzione del numero di autovalore corrispondente. Le quattro curve diverse si riferiscono a quattro diversi valori di distanza interatomica  $a$  per le quali si sono eseguiti i calcoli.

Dalla Figura 1 si può notare che lo spettro delle  $3N$  frequenze collettive, ricavate dai corrispondenti autovalori, varia in maniera continua se ordinato per numero ascendente di autovalore; graficando tali frequenze in funzione del numero di autovalore corrispondente si ottiene una curva pressoché monotona, la cui pendenza in media varia a seconda della distanza interatomica.

Osservando la curva relativa al sistema caratterizzato da  $a = 1.2 \text{ \AA}$ , che è il valore caratteristico del legame C-C nell'acetilene, si nota che la sua pendenza in media è notevole, e lo spettro è caratterizzato sia da valori molto bassi, che arrivano a raggiungere, in minimo, circa  $1/50$  del valore della frequenza disaccoppiata  $\omega_C$ , sia da valori che quasi la raddoppiano. Aumentando la distanza interatomica, la pendenza si riduce, così come cala la larghezza dell'intervallo di autovalori disponibili, che continua comunque a comprendere il valore  $\omega_C$ . Estrapolando tale andamento, si nota che nel limite  $a \rightarrow \infty$  la curva tende ad una retta orizzontale che assume il valore della frequenza dell'atomo disaccoppiato; questo comportamento è facilmente intuibile, se si pensa che, a distanze sempre maggiori, gli effetti di interazione atomo-atomo divengono sempre meno significanti, al punto che la frequenza di risonanza che può assumere il sistema tende a coincidere con quella propria degli atomi non interagenti tra loro.

A causa della conservazione della carica, la quantità  $\bar{\alpha}_i \bar{\omega}_i^2$ , dove  $\bar{\alpha}_i$  de-

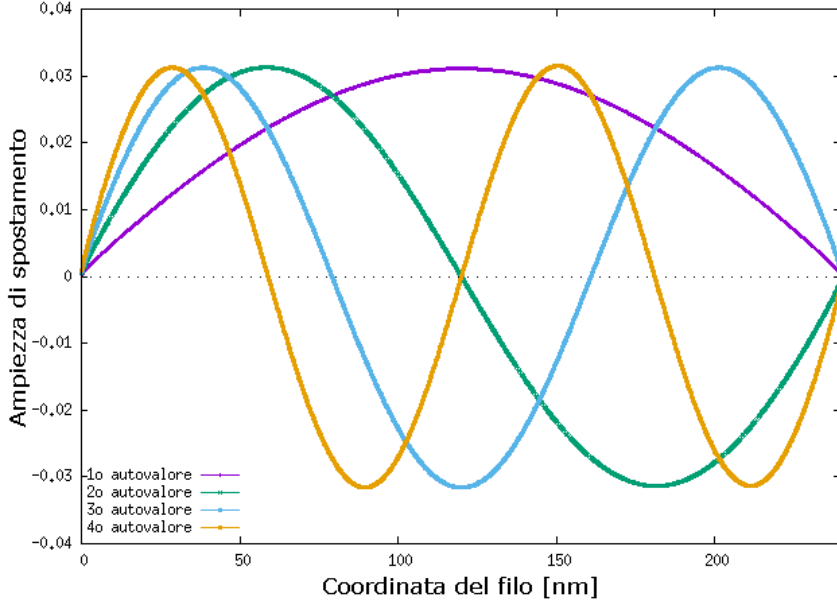


Figura 2: Ampiezza dello spostamento longitudinale (in unità arbitrarie) degli oscillatori associati agli atomi per i primi quattro autovalori di energia più bassa, in funzione della coordinata del filo, per  $a = 1.2 \text{ \AA}$ .

nota la polarizzabilità collettiva degli atomi associata all' $i$ -esimo autovalore, dev'essere equivalente per ogni autovalore, uguale cioè alla quantità  $Z = 4 = \alpha_C \omega_C^2$ . Quindi, a bassi valori di energia di oscillazione, si verifica un sostanziale incremento della polarizzabilità rispetto al singolo atomo: ciò è fortemente indicativo di una marcata delocalizzazione nelle fluttuazioni di densità di carica per ogni atomo del filo. Non solo, la particolare topologia di questa struttura si rivela cruciale nel favorire tali fluttuazioni delocalizzate lungo l'asse individuato dalla catena, il che comporta una forte anisotropia delle oscillazioni atomiche. Per verificare questo, analizziamo gli autovettori relativi agli autovalori associati alle energie più basse del sistema; gli autovettori presentano la struttura generale

$$\vec{V} = (x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2, \dots, x_{2000}, y_{2000}, z_{2000})$$

dove  $x_i$  indica l'ampiezza della componente lungo l'asse  $\hat{x}$  dello spostamento dell'oscillatore associato all'atomo  $i$  della catena, e analogamente per  $y_i$  e  $z_i$ . Ponendo come asse direzionale della catena l'asse  $\hat{z}$ , per gli autovettori relativi alle prime centinaia di autovalori dello spettro, le due componenti trasversali  $x_i$  e  $y_i$  risultano, per ogni  $i$ , assolutamente trascurabili rispetto alla corrispondente componente longitudinale  $z_i$ . La Figura 2 mostra inoltre un comportamento interessante: l'andamento della componente longitudinale al variare degli atomi della catena, e quindi della posizione lungo essa, corrisponde a quello di un'onda stazionaria, il cui numero di nodi segue la

relazione  $n_{nodi} = j + 1$ , con  $j$  numero di autovalore. Fisicamente, questo significa che gli atomi di una catena la cui energia risulta essere tra le piú basse dello spettro disponibile, fanno oscillare la propria densitá di carica sí alla stessa frequenza di risonanza, ma con spostamento diretto essenzialmente lungo l'asse longitudinale, e ampiezza variabile lungo la catena, con variazione governata da un'equazione d'onda ("wave-like").

Questo fenomeno si esaurisce risalendo lungo lo spettro energetico: ad energie maggiori, le componenti  $x_i$  e  $y_i$  non risultano essere sempre trascurabili; in corrispondenza delle energie piú alte, gli autovettori presentano componenti di polarizzazione trasversale al filo considerevoli, e componenti longitudinali trascurabili.

I risultati appena mostrati sono in accordo con quelli riportati in letteratura [11].

## 5.2 Catena periodica a passo costante

In questo caso, alla catena di 2000 atomi vengono poste delle condizioni periodiche al contorno, in modo da poterla trattare come reticolo 1D. Le Figure 3-6 mostrano l'andamento, lungo la prima zona di Brillouin, della frequenza collettiva di oscillazione longitudinale  $\omega_l(k)$  e trasversale  $\omega_t(k)$ , ottenute tramite i tre autovalori del tensore  $\Omega(k)^{\mu\nu}$  introdotto al capitolo 3: si ha che  $\omega_t(k) = \omega_1(k) = \omega_2(k)$  (in quanto degeneri) e  $\omega_l(k) = \omega_3(k)$ .

Confrontando i quattro grafici con quello di figura 1, si puó notare che vi é corrispondenza tra essi; per ognuna dei quattro valori di passo reticolare considerati, infatti, lo spettro dei possibili autovalori si estende lungo lo stesso intervallo per l'andamento di Figura 1 e il corrispondente nella zona di Brillouin. Si puó inoltre notare come la curva che descrive  $\omega_l(k)$  raggiunga, in tutti e quattro i casi, i valori piú bassi di tale spettro, assumendo il valore di minimo assoluto per  $k = 0$ ; ciò conferma il fatto, spiegato nel precedente paragrafo, che, quando il sistema si trova alle energie piú basse tra quelle possibili, le oscillazioni dipolari collettive dei suoi atomi presentano direzione longitudinale.

Per calcolare l'energia di interazione di van der Waals per atomo  $E_{QHO}$ , come discusso alla fine del capitolo 3, si é fatto ricorso al metodo di integrazione numerica detto "regola di Simpson" [15], che prevede, una volta suddiviso il dominio in  $N$  intervalli, tutti di ampiezza  $\Delta k$ , delimitati da  $N+1$  punti  $k_i$ , di stimare l'area sottesa da una funzione  $f(k)$  costruendo una parabola ogni tre punti discretizzati; in formule

$$E = \frac{\Delta k}{3} \left( f(k_0) + 4 \sum_{i=0}^{\frac{N}{2}-1} f(k_{2i+1}) + 2 \sum_{i=1}^{\frac{N}{2}-1} f(k_{2i}) + f(k_N) \right); \quad (19)$$

nel nostro caso  $\Delta k = \pi/((N/2)a)$ ,  $k_0 = -\pi/a$ ,  $k_N = \pi/a$  e  $f(k) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^3 \omega_i(k) - \frac{3}{2}\omega_0$ .



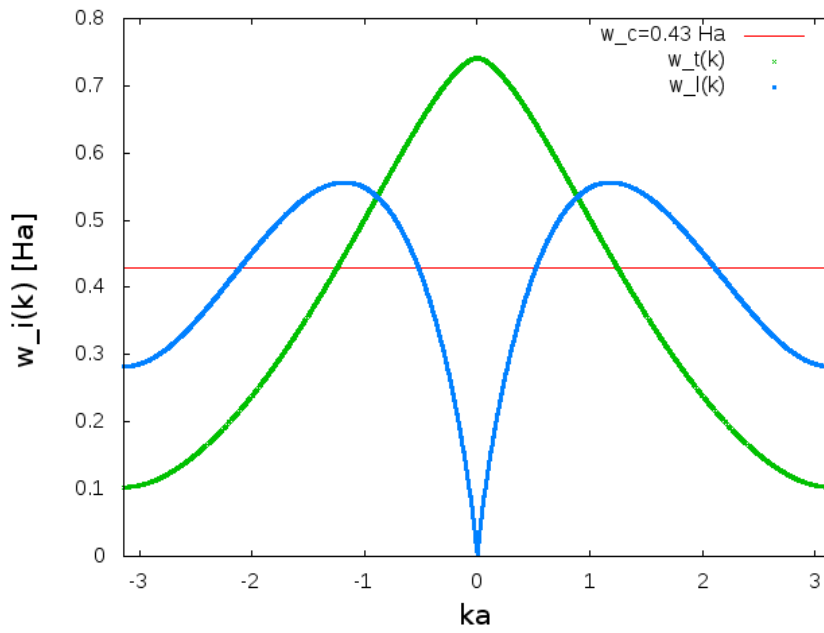


Figura 3: Andamento della frequenza collettiva di oscillazione lungo la componente trasversale,  $\omega_t$  (in verde), e longitudinale,  $\omega_l$ , (in blu) per  $a = 1.2 \text{ \AA}$ .

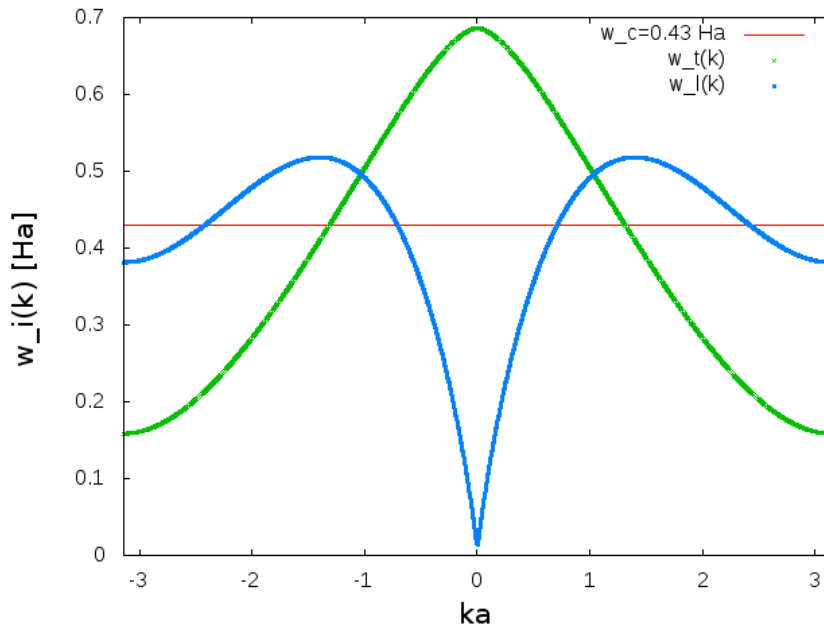


Figura 4: Andamento della frequenza collettiva di oscillazione lungo la componente trasversale,  $\omega_t$  (in verde), e longitudinale,  $\omega_l$  (in blu), per  $a = 1.4 \text{ \AA}$ .

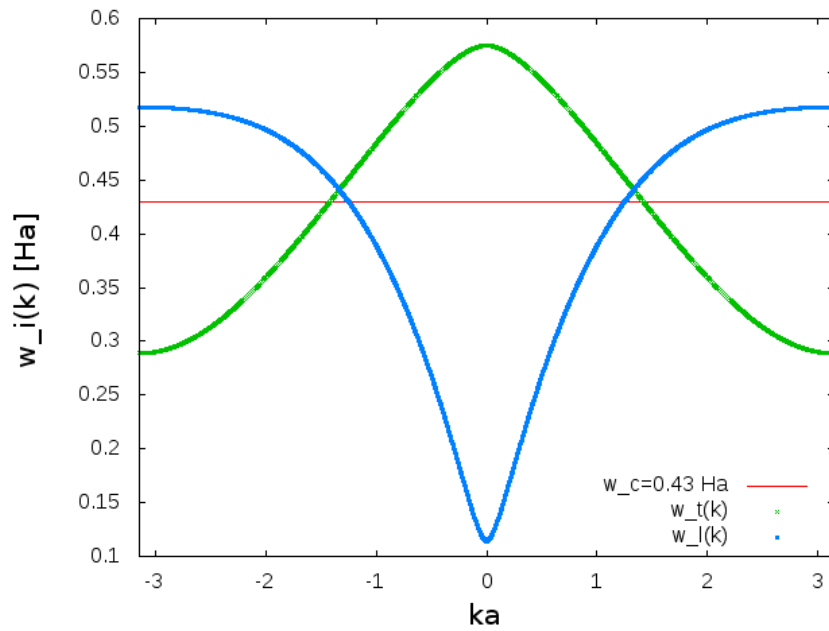


Figura 5: Andamento della frequenza collettiva di oscillazione lungo la componente trasversale,  $\omega_t$  (in verde), e longitudinale,  $\omega_l$  (in blu), per  $a = 2.0 \text{ \AA}$ .

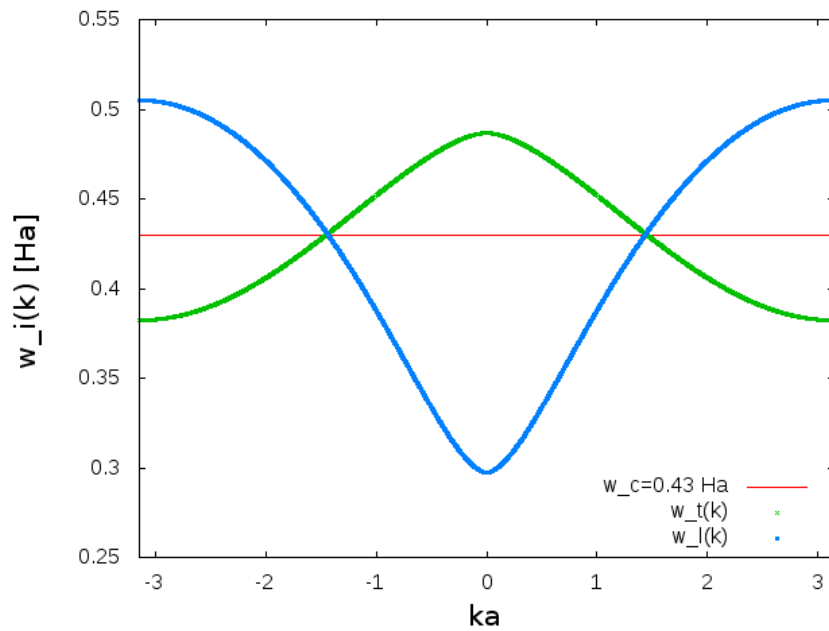


Figura 6: Andamento della frequenza collettiva di oscillazione lungo la componente trasversale,  $\omega_t$  (in verde), e longitudinale,  $\omega_l$  (in blu), per  $a = 3.0 \text{ \AA}$ .

a [Å]	$E_{QHO}$ [Ha]
1.2	$-1.78 \cdot 10^{-1}$
1.4	$-1.06 \cdot 10^{-1}$
2.0	$-3.24 \cdot 10^{-2}$
3.0	$-4.81 \cdot 10^{-3}$

Tabella 1: Energie di interazione per atomo  $E_{QHO}$ , calcolate per ogni valore di  $a$  considerato.

Riportiamo in Tabella 1 i valori di energia calcolati. Si nota come, all'aumentare di  $a$ , l'energia di interazione per atomo diminuisca considerevolmente, riproducendo il fatto che, incrementando la distanza interatomica, diminuisce la loro interazione reciproca.

## 6 Energia di interazione a due corpi per atomo

Calcoliamo ora l'energia di interazione tramite un approccio a due corpi, che, nelle Conclusioni, verrà poi confrontata con quella ottenuta tramite l'approccio a molti corpi visto fino ad ora.

Consideriamo un sistema di atomi, caratterizzati ognuno dalla trasformata di Fourier rispetto al tempo della loro polarizzabilità elettrica  $\alpha_j(i\omega)$ . Il teorema ACDF (Adiabatic Connection Fluctuation-Dissipation) fornisce un'espressione esatta per l'energia di interazione di tale sistema [16]. Utilizzando la Random Phase Approximation (RPA), questa prende la forma [12]:

$$E = -\frac{1}{2\pi} \int_0^\infty d\omega \sum_{n=2}^{\infty} \frac{1}{n} \text{Tr}[(\chi_0 V)^n]; \quad (20)$$

qui  $\chi_0$  é la funzione di risposta del sistema, mentre  $V$  é il potenziale di interazione tra i costituenti. Mostriamo ora che il troncamento al second'ordine nell'equazione (21), ottenuto considerando solo il primo termine della sommatoria, fornisce l'energia di interazione interatomica a coppie. Per un insieme di  $N$  atomi modellizzabili da altrettanti oscillatori armonici quantistici, la matrice  $\chi_0 V$  può essere scritta come  $AT$  [12]:  $T$  é il tensore di interazione dipolo-dipolo introdotto al paragrafo 2.2, composto da  $N^2$  blocchi  $3 \times 3$   $T_{ij}$ ;  $A$  é una matrice diagonale  $3N \times 3N$ , il cui  $j$ -esimo blocco diagonale  $3 \times 3$ , relativo dunque al  $j$ -esimo atomo, presenta, per ognuno dei tre termini non nulli in generale, il termine  $-\alpha_j(i\omega)$ . Per l'oscillatore associato all'atomo  $j$ -esimo,

$$\alpha_j(i\omega) = \frac{\alpha_{j,0}}{1 + (\omega/\omega_{j,0})^2}, \quad (21)$$

dove  $\alpha_{j,0}$  e  $\omega_{j,0}$  sono la polarizzabilità e la frequenza, rispettivamente, dell'oscillatore  $j$  disaccoppiato. Per due atomi caratterizzati dalle polarizzabilità  $\alpha_1(i\omega)$  e  $\alpha_2(i\omega)$  separati dalla distanza  $a$  lungo l'asse  $z$ , la matrice  $AT$  diventa

$$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & -\frac{\alpha_1(i\omega)\beta}{a^3} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -\frac{\alpha_1(i\omega)\beta}{a^3} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \alpha_1(i\omega)\left(2\frac{\beta}{a^3} - \gamma\right) \\ -\frac{\alpha_2(i\omega)\beta}{a^3} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{\alpha_2(i\omega)\beta}{a^3} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \alpha_2(i\omega)\left(2\frac{\beta}{a^3} - \gamma\right) & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

dove  $\beta$  e  $\gamma$  corrispondono alla notazione introdotta nel paragrafo 2.3. Il troncamento al second'ordine nell'equazione (21), con la matrice appena illustrata fornisce l'energia di interazione tra i due atomi:

$$E_{12}^{(2)} = -\frac{1}{2\pi} \int_0^\infty d\omega \alpha_1(i\omega)\alpha_2(i\omega)\text{Tr}[T_{12}^2]; \quad (22)$$

poiché siamo interessati al caso di atomi identici tra loro, si ha  $\alpha_1(i\omega) = \alpha_2(i\omega) = \alpha(i\omega)$ ; eseguendo i conti, otteniamo che

$$\text{Tr}[T_{12}^2] = \frac{6\beta^2}{a^6} - \frac{4\beta\gamma}{a^3} + \gamma^2, \quad (23)$$

$$\int_0^\infty d\omega \alpha^2(i\omega) = \int_0^\infty d\omega \frac{\alpha_0^2}{(1 + (\omega/\omega_0)^2)^2} = \frac{\pi\alpha_0^2}{4\sqrt{\frac{1}{\omega_0^2}}}, \quad (24)$$

quindi

$$E_{12}^{(2)} = -\frac{\alpha_0^2\omega_0}{8} \left( \frac{6\beta^2}{a^6} - \frac{4\beta\gamma}{a^3} + \gamma^2 \right). \quad (25)$$

Quest'espressione esprime di fatto l'energia di interazione che sussiste tra due atomi in funzione della loro distanza. Generalizziamo ora la trattazione al caso di un sistema di  $N$  atomi identici. Per ogni coppia di atomi distinti  $i$  e  $j$ , con  $i \neq j$ , distanti tra loro  $R_{ij}$ , si ha

$$\text{Tr}[T_{ij}^2] = \frac{6\beta_{ij}^2}{R_{ij}^6} - \frac{4\beta_{ij}\gamma_{ij}}{R_{ij}^3} + \gamma_{ij}^2, \quad (26)$$

dove, coerentemente con la notazione già introdotta,  $\beta_{ij} = \text{erf}\left(\frac{R_{ij}}{\sigma}\right) - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{R_{ij}}{\sigma} e^{-\left(\frac{R_{ij}}{\sigma}\right)^2}$  e  $\gamma_{ij} = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \frac{1}{\sigma^3} e^{-\left(\frac{R_{ij}}{\sigma}\right)^2}$ , con  $\sigma = \sqrt{2}(\sqrt{2/9\pi}\alpha)^{\frac{1}{3}}$ . Ciò permette di scrivere l'equazione (21) troncata al secondo ordine, nella forma semplificata:

$$E_{tot}^{(2)} = \sum_{i>j=1}^N E_{ij}^{(2)} = -\frac{\alpha_0^2\omega_0}{8} \sum_{i>j=1}^N \left( \frac{6\beta_{ij}^2}{R_{ij}^6} - \frac{4\beta_{ij}\gamma_{ij}}{R_{ij}^3} + \gamma_{ij}^2 \right). \quad (27)$$

a [Å]	$E_{QHO}^{(2)}$ [Ha]
1.2	$-5.48 \cdot 10^{-2}$
1.4	$-3.80 \cdot 10^{-2}$
2.0	$-1.64 \cdot 10^{-2}$
3.0	$-3.97 \cdot 10^{-3}$

Tabella 2: Energie di interazione a due corpi per atomo  $E_{QHO}^{(2)}$ , per una catena di 2000 atomi di carbonio, calcolate per ogni valore di  $a$  considerato.

L'energia di interazione tra due atomi viene quindi sommata per ogni coppia possibile di costituenti, per ottenere l'energia totale di interazione a due corpi; dividendo per il numero di atomi del sistema, si ottiene l'energia di interazione per atomo che chiameremo  $E_{QHO}^{(2)}$ . Nel caso di una catena lineare unidimensionale di  $N$  atomi identici, si ha semplicemente che  $R_{ij} = |i - j|a$ , con  $a$  distanza tra due atomi consecutivi. Per confrontare l'approccio a molti corpi con quello a due corpi, si é dunque calcolato  $E_{QHO}^{(2)}$  come appena descritto per una catena di 2000 atomi di carbonio; in Tabella 2 sono riportati tali valori.

## 7 Conclusioni

### 7.1 Confronto tra l'approccio a molti corpi e quello a due corpi

Nella Tabella 3 sono riepilogati e confrontati tra loro i valori di energia di interazione, ottenuti tramite un'approccio a molti corpi e uno a due corpi, per il sistema studiato.

La deviazione tra i due approcci per lo studio di questo sistema é evidente, osservando come, per ogni valore di passo reticolare, i valori di  $E_{QHO}$  e  $E_{QHO}^{(2)}$  risultino diversi tra loro. Si nota come, ad  $a$  fissato, l'approccio a molti corpi fornisca valori di energie maggiori in valore assoluto rispetto a quelle ottenute dall'approssimazione a due corpi; per questo sistema, gli effetti a molti corpi tenderanno dunque a renderlo piú legato. Si osserva inoltre come, per alti valori del passo reticolare, il rapporto  $E_{QHO}/E_{QHO}^{(2)}$  diminuisca considerevolmente rispetto ai valori di  $a$  piú bassi, tendendo progressivamente a divenire pari ad uno. Fisicamente, questo effetto puó essere spiegato considerando che i termini a molti corpi scalano con potenze inverse di molto maggiori del passo reticolare rispetto ai termini a due corpi; é quindi evidente che, diminuendo  $a$ , i termini a molti corpi tendano a prevalere rispetto agli effetti a due corpi; viceversa, all'aumentare di  $a$ , l'intensitá dell'interazione dipolare tra gli atomi diminuisce a tal punto che calcolarla

$a$ [Å]	$E_{QHO}$ [Ha]	$E_{QHO}^{(2)}$ [Ha]	$E_{QHO}/E_{QHO}^{(2)}$
1.2	$-1.78 \cdot 10^{-1}$	$-5.48 \cdot 10^{-2}$	3.25
1.4	$-1.06 \cdot 10^{-1}$	$-3.80 \cdot 10^{-2}$	2.78
2.0	$-3.24 \cdot 10^{-2}$	$-1.64 \cdot 10^{-2}$	1.97
3.0	$-4.81 \cdot 10^{-3}$	$-3.97 \cdot 10^{-3}$	1.21

Tabella 3: Confronto tra le energie di interazione per atomo a molti corpi  $E_{QHO}$  e a due corpi  $E_{QHO}^{(2)}$ , calcolate per ogni valore di  $a$  considerato.

con un'approccio a molti corpi e uno a due corpi non produce particolari deviazioni, anche per un sistema composto da molti atomi.

In definitiva, l'approccio a molti corpi ha permesso di riprodurre con efficacia alcuni comportamenti collettivi del sistema studiato, in particolare si é potuto descrivere l'andamento dello spettro energetico e la fluttuazione di densità di carica dei suoi costituenti, e si é calcolata l'energia di interazione di van der Waals. Evidenziamo quindi l'importanza dello studiare gli effetti a molti corpi nei sistemi periodici a bassa dimensionalità.

## 7.2 Possibili sviluppi futuri

A partire dal modello qui sviluppato, si potrebbero studiare strutture a bassa dimensionalità basate sul carbonio più complesse, come catene di atomi di carbonio a passo reticolare variabile con periodicità, oppure catene che presentano vacanze poste sempre ad intervalli periodici. Risulterebbe inoltre interessante uno studio dettagliato del potenziale di attrazione che si instaura per effetto dell'interazione tra due catene di atomi di carbonio poste parallelamente tra loro, che trova origine nelle fluttuazioni di densità di carica 'wave-like' lungo una catena, illustrate al paragrafo 5.1, rendendo dunque necessario l'utilizzo di un approccio a molti corpi [11].

# Appendice A

## Codici sorgente in C++

Primo codice:

```
1 //
2 //
3 // Autore: Federico Lanza.
4 // Il programma costruisce la matrice associata all'hamiltoniana relativa a un sistema di
5 // 2000 oscillatori armonici associati ad una catena di altrettanti atomi di carbonio,
6 // il cui valore di passo reticolare è da inserire in input. In seguito estrae gli autovalori
7 // e autovettori di tale matrice, e fornisce in output i file .txt che permettono di creare
8 // i grafici desiderati, come spiegato piu' sotto.
9
10 #include <iostream>
11 #include <fstream>
12 #include <cmath>
13 #include <math.h>
14 #include <vector>
15 #include <stdio.h>
16 #include <stdlib.h>
17 #include <armadillo>
18 #include <iomanip>
19 #include <unistd.h>
20 #include <libgen.h>
21
22 using namespace std;
23 using namespace arma;
24
25 double modulo (vec v){
26     return sqrt(v(0)*v(0)+v(1)*v(1)+v(2)*v(2));
27 }
28
29 void printfreq( vec v ,ofstream &file ){
30     for(unsigned int i=0; i<v.size(); i++){
31         file << i+1 <<" " <<v(i) << "\n";
32     }
33 }
34
35 void printlong( mat m , double passo, ofstream &file ){
36     for(unsigned int i=0; i<2000; i++){
37         file << 0.1*passo*i << " "<< m(3*i+2,0) <<" "<< m(3*i+2,1) <<" "
38         <<m(3*i+2,2) <<" "<< m(3*i+2,3) << "\n";
39     }
40 }
41
42 int main(int argc, char **argv)
43 {
44
45
46     int N=2000; //n.o atomi della catena
47     int Z=4; //numero elettroni di valenza per l'atomo di carbonio
48     double wC=0.43; //frequenza di oscillazione associata all'atomo di carbonio disaccoppiato
49     double alfa=Z/(wC*wC); //polarizzabilita' elettrica associata all'atomo di carbonio disaccoppiato
50     double a; //passo reticolare del cavo 1D di carbonio (1.2A=2.268u.a., 1.4A=2.646u.a.,
51         //2.0A=3,779u.a., 3A=5.669u.a.)
52     double angstrom;
53     cout << "Inserire il passo reticolare della catena in Angstrom: " ;
54     cin >> angstrom;
55     a=angstrom/0.5291; //converto il passo reticolare della catena in unita' atomiche
56     double sigma=sqrt(2)*pow(sqrt(2.0/(9*M_PI))*alfa, 1.0/3); //larghezza della distribuzione
```

```

//del momento di dipolo
59     int M=3*N;
    mat Mij(M,M); //matrice associata all'hamiltoniana del sistema di N oscillatori
61     for (int i=0; i<M; i++) {
        Mij(i,i)=wC*wC;}
63     vec Rij("0 0 0"); //vettore distanza tra i centri degli oscillatori i e j

65     for (int m=1; m<N; m++){
        Rij[2]=a*m;
67         for (int u=0; u<M-3*m; u++) {
            Mij(u,3*m+u)=wC*wC*alfa*(((3*Rij(u % 3)*Rij(u % 3)+modulo(Rij)*
69             modulo(Rij))/pow(modulo(Rij), 5))*(erf(modulo(Rij)/sigma)-
            2*modulo(Rij)*exp(-pow(modulo(Rij)/sigma,2))/(sqrt(M_PI)*sigma))+
71             4*Rij(u % 3)*Rij(u % 3)*exp(-pow(modulo(Rij)/sigma,2))/(sqrt(M_PI)*
            pow(sigma,3)*pow(modulo(Rij),2)));
73             Mij(3*m+u,u)=Mij(u,3*m+u);
        }
75     }

77     vec avl; //vettore degli autovalori
    mat avett; //matrice degli autovettori (la colonna i-esima corrisponde all'autovettore
79     //relativo all'i-esimo autovalore)
    eig_sym(avl, avett, Mij); //trova autovalori e autovettore della matrice Mij
81
    vec freq(M); //vettore delle frequenze (radici quadrate degli autovalori)
83     for(int i=0; i<M; i++){
        freq[i]=sqrt(avl[i]);
85     }

87     //fornisco in output un file che permette di graficare lo spettro delle frequenze in funzione
    //del numero di autovalore corrispondente;
89     ofstream file ( "frequenze.txt");
    printfreq(freq,file);
91
    //fornisco in outuput un file che permette di plottare l'andamento dello spostamento
93     // longitudinale, relativo ai primi quattro autovalori, in funzione della coordinata
    // della catena in nm;
95     ofstream file1 ( "longitudinali.txt");
    printlong(avett, angstrom, file1);
97
99     return 0;
101 }

```

Secondo codice:

```

1 //
2 //
3 // Autore: Federico Lanza.
4 // Il programma, per ogni punto della prima zona di Brillouin, esegue il calcolo dei 3
5 // autovalori del tensore 3x3 T(k), e da essi ricava i 3 corrispondenti valori di
6 // frequenza collettiva. Raccogliendo in un vettore tali valori, viene poi valutata
7 // l'energia di interazione per atomo, e viene infine fornito in output un
8 // file .txt dal quale poter estrarre l'andamento, nella prima zona di Brillouin,
9 // delle frequenze.
10 //
11 //
12
13 #include <iostream>
14 #include <fstream>
15 #include <cmath>
16 #include <vector>
17 #include <complex.h>
18 #include <stdio.h>
19 #include <stdlib.h>
20 #include <armadillo>
21 #include <iomanip>
22 #include <unistd.h>
23 #include <libgen.h>
24
25 using namespace std;
26 using namespace arma;
27
28
29
30
31 void printgraf4( vec v1 , vec v2 , vec v3 , vec v4 , ofstream &file ){
    for(unsigned int i=0; i<v1.size(); i++){
33         file << v1(i) << " " << v2(i) << " " << v3(i) << " " << v4(i) << "\n";
34     }
35 }
36
37

```



```

int main(int argc, char **argv)
39 {

41
    int Z=4; //numero elettroni di valenza per l'atomo di carbonio
43 double wC=0.43; //frequenza di oscillazione associata all'atomo di carbonio disaccoppiato
double alfa=Z/(wC*wC); //polarizzabilita' elettrica associata all'atomo di carbonio disaccoppiato
45 double a; //passo reticolare del cavo 1D di carbonio (1.2A=2.268u.a., 1.4A=2.646u.a.,
//2.0A=3,779u.a., 3A=5.669u.a.)
47 double angstrom;
cout << "Inserire il passo reticolare della catena in Angstrom: " ;
49 cin >> angstrom;
a=angstrom/0.5291; //converto il passo reticolare della catena in unita' atomiche
51 double n=1.0/a; //densita' lineare
double sigma=sqrt(2)*pow(sqrt(2.0/(9*M_PI))*alfa, 1.0/3); //larghezza della distribuzione
//del momento di dipolo
53 int Nk=2001; //numero di punti della zona di Brillouin in cui vengono evaluate le frequenze
int Nint=2000; //numero di intervalli che intercorrono tra questi punti
double k;
57 int j; j=0;
vec avl(3);
59 vec freq(3);
vec brill(Nk);
61 vec freqt(Nk); //contiene i valori di frequenza trasversale alla direzione della catena
vec freql(Nk); //contiene i valori di frequenza longitudinale rispetto tale direzione
63 vec freqtot(Nk);
double Eqho;

65 //valuto gli autovalori per ognuno dei punti della zona di Brillouin;
67 for(double k=-M_PI/a; k<=M_PI/a; k+=M_PI/((Nint/2)*a)){
//in questo caso, per ricreare la sommatoria all'infinito, la si e' eseguita da -2000 a 2000;
69 for (int m=-2000; m<=2000; m++){
if(m!=0){
71 avl(0)+=cos(-m*a*k)*(erf(m*a/sigma)-2*m*a*exp(-pow(m*a/sigma,2))
/(sqrt(M_PI)*sigma))/pow(m*a,3);
73 avl(2)+=cos(-m*a*k)*(-2*(erf(m*a/sigma)-2*m*a*exp(-pow(m*a/sigma,2)))/
(sqrt(M_PI)*sigma))/(pow(m*a,3))+4*exp(-pow(m*a/sigma,2))/
75 (sqrt(M_PI)*pow(sigma,3));}
avl(1)=avl(0);
77 for (int i=0; i<3; i++){
freq(i)=wC*sqrt(1+alfa*avl(i));
79 }
freqt(j)=freq(0);
81 freql(j)=freq(2);
freqtot(j)=freq(0)+freq(1)+freq(2);
83 brill(j)=k*a;
j++;
85 avl(0)=0;
avl(1)=0;
87 avl(2)=0;
}}

89 //calcolo Eqho integrando la somma delle frequenze lungo la zona di Brillouin con la regola di Simpson;
Eqho=0.5*(freqtot(0)-3*wC)*M_PI/(3*(Nint/2)*a);
91 for(int l=0; l<Nint/2-1; l++){
Eqho+=0.5*(4*(freqtot(2*l+1)-3*wC)+2*(freqtot(2*l+2)-3*wC))*M_PI/(3*(Nint/2)*a);}
93 Eqho+=0.5*(4*(freqtot(Nk-2)-3*wC)*M_PI/(3*(Nint/2)*a);
95 Eqho+=0.5*(freqtot(Nk-1)-3*wC)*M_PI/(3*(Nint/2)*a);

97 cout << "Eqho: " << Eqho << endl;

99
//fornisco in output un file che permette di creare il grafico che mostra
//l'andamento delle frequenze al variare della zona di Brillouin;
101 ofstream file_brill ( "brilltot.txt");
103 printgraf4(brill, freqt, freql, freqtot, file_brill);

105 return 0;
}

```

Terzo codice:

```

///
2 //
// Autore: Federico Lanza.
4 // Una volta fornito in input il valore di passo reticolare desiderato, il programma calcola l'energia
// di interazione, per atomo, a due corpi, per una catena di 2000 atomi di carbonio.
6 //

8 #include <stdio.h>
#include <iostream>
10 #include <fstream>
#include <cmath>
12 #include <stdlib.h>

```

```

#include <iomanip>
14 #include <unistd.h>
#include <libgen.h>
16
using namespace std;
18
int main()
20 {
22
double Z=4.0;//numero elettroni di valenza per l'atomo di carbonio
24 double wC=0.43; //frequenza di oscillazione associata all'atomo di carbonio disaccoppiato
double alfa=Z/(wC*wC); //polarizzabilita' elettrica associata all'atomo
26 //di carbonio disaccoppiato
double a; //passo reticolare del cavo 1D di carbonio (1.2A=2.268u.a., 1.4A=2.646u.a.,
28 // 2.0A=3,779u.a., 3A=5.669u.a.)
double angstrom;
30 cout << "Inserire il passo reticolare della catena in Angstrom: " ;
cin >> angstrom;
32 a=angstrom/0.5291; //converto il passo reticolare della catena in unita' atomiche
double sigma=sqrt(2)*pow(sqrt(2.0/(9*M_PI))*alfa, 1.0/3); //larghezza della distribuzione del
34 //momento di dipolo;
double beta; //coefficienti del potenziale di interazione dipolo-dipolo, la cui notazione
36 double gamma;//risulta coerente con quella introdotta durante il lavoro;
beta=0;
38 gamma=0;
double Eqho; //energia totale di interazione a due corpi per atomo
40 Eqho=0;
int m;
42 for (int i=0; i<=2000; i++){
for (int j=0; j<=2000; j++){
44 if (i!=j){
m=abs(i-j);
46 beta=erf(m*a/sigma)-2*m*a*exp(-pow(m*a/sigma,2))/(sqrt(M_PI)*sigma);
gamma=4*exp(-pow(m*a/sigma,2))/(sqrt(M_PI)*pow(sigma,3));
48 Eqho+=-alfa*alfa*wC*(1.0/16)*(6*beta*beta/pow(m*a,6)-
4*beta*gamma/pow(m*a,3)+gamma*gamma);
50 }
}
52
}
54 cout << "Eqho: " << Eqho/2000 << endl;
return 0;
56 }

```

# Bibliografia

- [1] F. London, *Zur Theorie und Systematik der Molecularkräfte*, Zeitschrift für Physik **63**, 245-279 (1930).
- [2] V. A. Parsegian, *Van der Waals Forces: A Handbook for Biologists, Chemists, Engineers and Physicists*, Cambridge University Press, 2006.
- [3] P. L. Silvestrelli, *Van Der Waals Interactions in DFT Made Easy by Wannier Functions*, Phys. Rev. Lett. **100**, 053002 (2008).
- [4] L. Goerigk, H. Kruse, S. Grimme, *Benchmarking Density Functional Methods against the S66 and S66x8 Datasets for Non-Covalent Interactions*, ChemPhysChem **12**, 3421-3433 (2011).
- [5] P. L. Silvestrelli, A. Ambrosetti, *Including screening in van der Waals corrected density functional theory calculations: The case of atoms and small molecules physisorbed on graphene*, J. Chem. Phys. **140**, 124107 (2014).
- [6] A. Ambrosetti, A. M. Reilly, R. A. DiStasio Jr. and A. Tkatchenko, *Long-range correlation energy calculated from coupled atomic response functions*, J. Chem. Phys. **140**, 18A508 (2014).
- [7] A. F. Borghesani, *Introduzione alla struttura della materia*, Libreria Progetto, 1997.
- [8] J. Cao and B. J. Berne, *Many-Body Dispersion forces of polarizable clusters and liquids*, J. Chem. Phys. **97**, 8628 (1992).
- [9] W. L. Bade, *Drude-Model Calculation of Dispersion Forces. I. General Theory*, J. Chem. Phys. **27**, 1280-1283 (1957).
- [10] A. Tkatchenko, A. Ambrosetti and R. A. DiStasio Jr., *Interatomic methods for the dispersion energy derived from the adiabatic connection fluctuation-dissipation theorem*, J. Chem. Phys. **138**, 074106 (2013).
- [11] A. Ambrosetti, N. Ferri, R. A. DiStasio Jr. and A. Tkatchenko, *Wave-like charge density fluctuations and van der Waals interactions at the nanoscale*, Science **351**, 1171-1176 (2016).

- [12] A. Tkatchenko, R. A. DiStasio Jr, R. Car and M. Scheffler, *Accurate and Efficient Method for Many-Body van der Waals Interactions*, Phys. Rev. Lett. **108**, 236402 (2012).
- [13] C. Kittel, *Introduction to solid state physics*, John Wiley & Sons, 2005.
- [14] A. Lucas, *Collective contribution to the long-range dipolar interaction in rare-gas crystals*, Physica **35**, 353-368 (1967).
- [15] N. J Giordano, H. Nakanishi, *Computational Physics*, Pearson/Prentice Hall, 2006.
- [16] A. L. Fetter, J. D. Walecka, *Quantum Theory of Many-Particle Systems*, Dover Books on Physics, 2003.

