

NOTE DI STRUTTURA DELLA MATERIA

MANUEL DEODATO

INDICE

1	Nozioni di meccanica statistica e termodinamica	4
1.1	Gas di particelle	4
1.2	Principi della termodinamica	4
1.3	Potenziali termodinamici	4
1.4	Calori specifici e compressibilità	5
1.5	Diagrammi di fase	5
1.6	Modello per sistemi statistici	5
1.6.1	Sistema in bagno termico	5
1.6.2	Funzione di granpartizione	6
1.6.3	Entropia e potenziali	6
1.6.4	Degenerazione dei livelli energetici	7
1.6.5	Applicazione – Particelle non-interagenti	7
1.6.6	Applicazione – Sistema a due stati*	7
1.7	Spazio delle fasi	7
1.7.1	Costante di Planck	8
1.7.2	Applicazione – Densità di energia ed energia per singola particella	8
1.7.3	Applicazione – Gas interagente	9
1.8	Gas perfetto	9
1.9	Distribuzione dell'energia	11
1.10	Incertezze quantistiche	11
2	Gas quantistici	12
2.1	Statistiche di Bose-Einstein e Fermi-Dirac	12
2.2	Gas perfetto debolmente degenere	12
2.3	Gas di Fermi	14
2.3.1	Comportamento del gas per $T > 0$	15
2.3.2	Proprietà termiche del gas di Fermi	15
2.3.3	Paramagnetismo di Pauli	17
2.3.4	Emissione termoionica	17
2.3.5	Effetto fotoelettrico	18
2.4	Gas di Bose	19
2.4.1	Condensato di Bose-Einstein	19
2.4.2	Oscillatori in una scatola	20
2.4.3	Corpo nero	21
3	Vibrazioni, trasporto e rumore nei cristalli	22
3.1	Modelli di Einstein e Debeye	22
3.1.1	Modello di Debeye continuo	22
3.2	Equazione del trasporto di Boltzmann	23
3.2.1	Conducibilità elettrica	24
3.2.2	Conducibilità termica	25
3.3	Fluttuazioni	25
3.3.1	Esperimento di Hanbury, Brown e Twiss	26
3.3.2	Introduzione al rumore Johnson e teorema di Wiener-Chinčin	27
3.3.3	Rumore Johnson	28
3.3.4	Rumore shot	29
4	Solidi cristallini	30
4.1	Livelli energetici di un cristallo	30

4.2	Reticoli e teorema di Bloch	31
4.3	Soluzione per \hat{H}_{HF} e bande energetiche	32

1 NOZIONI DI MECCANICA STATISTICA E TERMODINAMICA

1.1 Gas di particelle

Si considera gas di particelle non interagenti e puntiformi. Ciascuna particella soddisfa $\hat{H}\psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r})$ con $\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m}$ e $E = \frac{\hbar^2}{2m}q^2$, quindi la soluzione generale è:

$$\psi(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} \quad (1.1.1)$$

Imponendo condizione di periodicità al bordo della scatola $\Rightarrow q_i = \frac{2\pi}{L}l_i$, $l_i = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$

Si assumerà che particelle interagiscano abbastanza poco da rendere valida questa trattazione, e abbastanza tanto da permettere transizioni di fase.

1.2 Principi della termodinamica

- (a). **Primo principio:** per un sistema chiuso (niente scambio di particelle) e isolato, vi è conservazione dell'energia interna:

$$dE = \delta Q + \delta L \quad (1.2.1)$$

- (b). **Secondo principio:** l'entropia, data da $S = \kappa_B \log \Gamma^1$ (con Γ numero di microstati del sistema all'equilibrio), per un sistema isolato, soddisfa $\frac{dS}{dt} \geq 0$. L'uguaglianza vale quando è raggiunto l'equilibrio.

- (c). **Terzo principio:** l'entropia tende a 0 per sistemi perfettamente ordinati, cioè sistemi in cui tutte le particelle popolano un solo microstato $\Rightarrow S = \kappa_B \log 1 = 0$. Sistemi perfettamente ordinati sono cristalli perfetti a temperatura nulla; non tutti i materiali a $T = 0$ risultano perfettamente ordinati e alcuni presentano entropia residua.

1.3 Potenziali termodinamici

A seconda del caso, si usano diverse riscritture dell'energia.

- **Energia libera di Helmholtz:** $F = E - TS \Rightarrow dF = -SdT - PdV$. La sua variazione a temperatura costante restituisce lavoro compiuto sul sistema: $\delta F|_T = -P\delta V|_T = \delta L$.
- **Energia libera di Gibbs:** $\Phi = E - TS + PV = F + PV \Rightarrow d\Phi = VdP - SdT$. È adatta a descrivere transizioni di fase.
- **Entalpia:** $W = E + PV \Rightarrow dW = TdS + VdP$. La sua variazione a pressione costante è il calore scambiato dal sistema: $\delta W|_P = T\delta S|_P = \delta Q$.

Se è possibile scambio di particelle, la dipendenza da N nei potenziali si aggiunge con:

$$\mu = \left(\frac{\partial E}{\partial N} \right)_{SV} = \left(\frac{\partial F}{\partial N} \right)_{TV} = \left(\frac{\partial \Phi}{\partial N} \right)_{SP} \quad (1.3.1)$$

μ è esso stesso un potenziale: $d\mu = -S/NdT + V/NdP = -sdT + vdP^2$. Un altro potenziale utile è il **potenziale di Landau**: $\Omega = F - \mu N \Rightarrow d\Omega = -SdT - PdV - Nd\mu$.

¹Questa espressione è il caso limite della più generale $S = \kappa_B \sum_i p_i \log p_i$ che si ha quando il sistema non è all'equilibrio, cioè quando i microstati non sono popolati uniformemente.

²Aggiungendo particelle ferme ad un sistema, è ragionevole avere $\mu < 0$, visto che l'energia media diminuirebbe con l'aumentare di N .

1.4 Calori specifici e compressibilità

Calori specifici a volume e pressione costante:

$$\begin{aligned} c_V &= \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = -T \left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2} \right)_V \\ c_P &= \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_P = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P = -T \left(\frac{\partial^2 \Phi}{\partial T^2} \right)_P \end{aligned} \quad (1.4.1)$$

Vale

$$c_P \geq c_V \quad (1.4.2)$$

Compressibilità per trasformazioni isoterma e adiabatica:

$$k_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial^2 \Phi}{\partial P^2} \right)_T ; \quad k_S = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_S = \left[V \left(\frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \right)_S \right]^{-1} \quad (1.4.3)$$

1.5 Diagrammi di fase

Grafico che mostra stato fisico di una sostanza in funzione, solitamente, di temperatura e pressione. Assumendo di avere un sistema con due stati coesistenti $\Rightarrow N_1 + N_2 = \text{cost.} \Rightarrow \delta N_1 = -\delta N_2$, all'equilibrio:

$$\frac{\partial F}{\partial N_1} = \frac{\partial}{\partial N_1} (F_1 + F_2) = \frac{\partial F_1}{\partial N_1} - \frac{\partial F_2}{\partial N_2} = \mu_1 - \mu_2 = 0$$

da cui si ottiene relazione $\mu_1(P, T) = \mu_2(P, T)$ che permette di tracciare grafico $P = f(T)$. Lo stesso si può fare per tre stati coesistenti, individuando *punto triplo*.

Da $d\mu_1 = d\mu_2$, si ha $-s_1 dT + v_1 dP = -s_2 dT - v_2 dP$, quindi:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{s_2 - s_1}{v_2 - v_1} \quad (1.5.1)$$

1.6 Modello per sistemi statistici

Si tratteranno i sistemi dividendo l'Universo in sistema in esame (E, S, T) + parte complementare, chiamata **bagno termico** (E', S', T) . Quest'ultimo sarà assunto essere *sempre all'equilibrio e alla stessa temperatura del sistema*.

La variazione di energia del bagno termico dipende solo da variazione dell'entropia $\Rightarrow \delta E' = T \delta S'$; inoltre essendo l'Universo sempre isolato, la sua variazione di energia è nulla $\Rightarrow \delta E + \delta E' = 0$.

Unendo le due, si ha $\delta S' = -\delta E/T$; per il secondo principio, $\delta S + \delta S' \geq 0 \Rightarrow T \delta S - \delta E \geq 0 \Rightarrow \delta(E - TS) \leq 0$, da cui si deduce che un sistema a *temperatura fissata* è all'equilibrio quando $F = E - TS$ è al minimo.

Consentendo scambio di particelle, vale lo stesso principio con $\delta \Omega \leq 0$, quindi $\Omega = F - \mu N$ minimo.

1.6.1 Sistema in bagno termico

Si indica con \mathcal{S} il sistema immerso in bagno termico \mathcal{S}' e con \mathcal{S}_0 l'Universo. Questi hanno rispettivamente dipendenza dalle variabili (V, N, E, S) , (V', N', E', S') , (V_0, N_0, E_0, S_0) .

\mathcal{S} si trova in stato quantistico generico indicato tramite serie di numeri quantici α ; si assume che *il volume sia fissato* e si richiede che: $E_\alpha \ll E_0$ e $N_\alpha \ll N_0$; in questo modo *temperatura e potenziale chimico del bagno termico sono costanti*.

I microstati dell'Universo sempre equiprobabili perché è sempre all'equilibrio $\Rightarrow w_{eq} = 1/\Gamma_0$, con Γ_0 numero di microstati. La probabilità di avere uno stato α per il sistema, allora è $w_\alpha = \Gamma'_\alpha/\Gamma_0$, dove Γ'_α è il numero di microstati in cui \mathcal{S} è in α e \mathcal{S}' è in uno stato generico.

L'entropia di \mathcal{S}' è:

$$S'_\alpha = \kappa_B \log \Gamma'_\alpha = S'(E_0 - E_\alpha, N_0 - N_\alpha) \quad (1.6.1)$$

Inoltre:

$$S_0 - S'_\alpha = \kappa_B \log \Gamma_0 - \kappa_B \log \Gamma'_\alpha = -\kappa_B \log \frac{\Gamma'_\alpha}{\Gamma_0} = -\kappa_B \log w_\alpha \quad (1.6.2)$$

quindi

$$w_\alpha = \exp\left(-\frac{S_0 - S'_\alpha}{\kappa_B}\right) \equiv A e^{S'_\alpha/\kappa_B} \quad (1.6.3)$$

In questo modo, si può calcolare valore medio dell'entropia per \mathcal{S} (in genere α non è uno stato di equilibrio per \mathcal{S}):

$$\langle S \rangle \equiv \langle S_0 - S'_\alpha \rangle = -\kappa_B \sum_\alpha w_\alpha \log w_\alpha \quad (1.6.4)$$

1.6.2 Funzione di granpartizione

Sviluppando in serie eq. 1.6.1, si ha:

$$S'_\alpha \simeq S'(E_0, N_0) - \left(\frac{\partial S'}{\partial E'}\right)_{N'} E_\alpha - \left(\frac{\partial S'}{\partial N'}\right)_{E'} N_\alpha \Rightarrow S'_\alpha = \text{cost.} - \frac{E_\alpha - \mu N_\alpha}{T} \quad (1.6.5)$$

perciò la probabilità, comprensiva di normalizzazione, è:

$$w_\alpha = \frac{\exp[-(E_\alpha - \mu N_\alpha)/\kappa_B T]}{\sum_\alpha \exp[-(E_\alpha - \mu N_\alpha)/\kappa_B T]} \equiv \frac{1}{\mathcal{Z}} \exp\left(-\frac{E_\alpha - \mu N_\alpha}{\kappa_B T}\right) \quad (1.6.6)$$

con \mathcal{Z} **funzione di granpartizione**. Nel limite di $N_\alpha = N$, $\forall \alpha$, w_α tende al caso canonico con normalizzazione data dalla funzione di partizione \mathcal{Z} .

1.6.3 Entropia e potenziali

Ora si può calcolare $\langle S \rangle$:

$$\langle S \rangle = \kappa \log \mathcal{Z} + \frac{1}{T} \sum_\alpha w_\alpha E_\alpha - \frac{\mu}{T} \sum_\alpha w_\alpha N_\alpha = \kappa_B \log \mathcal{Z} + \frac{\langle E \rangle - \mu \langle N \rangle}{T} \quad (1.6.7)$$

Da questa si ottiene il potenziale di Landau:

$$\begin{aligned} \Omega &= -\kappa_B T \log \mathcal{Z} = -\kappa_B T \log \sum_\alpha \exp\left(-\frac{E_\alpha - \mu N_\alpha}{\kappa_B T}\right) \\ &= -\mu N - \kappa_B T \log \sum_\alpha \exp\left(-\frac{E_\alpha}{\kappa_B T}\right) = -\mu N - \kappa_B T \log \mathcal{Z} \end{aligned} \quad (1.6.8)$$

dove si è imposto $N_\alpha = N$, $\forall \alpha$. Conseguentemente $F = \Omega + \mu N = -\kappa_B T \log \mathcal{Z}$.

1.6.4 Degenerazione dei livelli energetici

Ammettendo che *diversi stati occupano stesso livello energetico*, continuando ad assumere $N_\alpha = N$, $\forall \alpha$:

$$w(E_\alpha) = \frac{1}{\mathcal{Z}} \rho(E_\alpha) \exp\left(-\frac{E_\alpha}{\kappa_B T}\right) \quad (1.6.9)$$

con ρ degenerazione relativa a energia E_α . Passando al continuo:

$$w(E_\alpha) \rightarrow w(\mathcal{E}) = \frac{1}{\mathcal{Z}} \rho(\mathcal{E}) \exp\left(-\frac{\mathcal{E}}{\kappa_B T}\right), \quad \mathcal{Z} \rightarrow \int_0^{+\infty} d\mathcal{E} \rho(\mathcal{E}) \exp\left(-\frac{\mathcal{E}}{\kappa_B T}\right) \quad (1.6.10)$$

Il numero di microstati si può riscrivere come:

$$d\Gamma = \frac{d\Gamma}{d\mathcal{E}} d\mathcal{E} = \rho(\mathcal{E}) d\mathcal{E} \quad (1.6.11)$$

1.6.5 Applicazione – Particelle non-interagenti

Per N particelle non-interagenti, ciascun grado di libertà fattorizza in \mathcal{Z} ; per particelle **distinguibili** (distribuzioni diverse delle particelle in microstati individuano stati diversi), si ha $\mathcal{Z}_{\text{tot}} = \mathcal{Z}_{1p}^N$; per particelle **indistinguibili**, una buona stima è: $\mathcal{Z}_{\text{tot}} = \frac{1}{N!} \mathcal{Z}_{1p}^N$. Si considera il secondo caso.

Si ha $F = -\kappa_B T \log \mathcal{Z} = \kappa_B T \log N! - \kappa_B N T \log \mathcal{Z}_{1p}$. Ricordando che $E_{q_i} = \frac{\hbar^2 q_i^2}{2m}$, con $q_i = \frac{2\pi l_i}{L}$, quindi $E_q \propto L^{-2} = V^{-2/3}$, pertanto:

$$\begin{aligned} P &= -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = \frac{N\kappa_B T}{\mathcal{Z}_{1p}} \frac{\partial \mathcal{Z}_{1p}}{\partial V} = -\frac{N\kappa_B T}{\mathcal{Z}_{1p}} \frac{1}{\kappa_B T} \sum_i \frac{\partial E_{q_i}}{\partial V} \exp\left(-\frac{E_{q_i}}{\kappa_B T}\right) \\ &= \frac{2N}{3V} \frac{1}{\mathcal{Z}_{1p}} \sum_i E_{q_i} \exp\left(-\frac{E_{q_i}}{\kappa_B T}\right) \equiv \frac{2N}{3V} \langle E \rangle \end{aligned}$$

1.6.6 Applicazione – Sistema a due stati*

*Sistema in cui particelle interagiscono solo tramite spin
Valutare se va scritto*

1.7 Spazio delle fasi

Per sistema di N particelle, è uno spazio $6N$ -dimensionale delle coordinate e impulsi. Fissare energia dell'Universo equivale a definire un'ipersuperficie Σ_0 a $(6N - 1)$ dimensioni data da $\mathcal{E}_0(\{x_i\}, \{p_i\}) = E_0$.

Si discretizza lo spazio in celle che rispettano $\Delta x_k \Delta p_k = \tau$, con τ costante generica. Si assume che *le celle siano piccoli a sufficienza da avere un solo stato in ciascuna*; allora numero di stati sarà area dell'ipersuperficie normalizzata con elemento di volume:

$$\Gamma_0 = \frac{1}{\tau^{f_0}} \iint_{\Sigma_0} \prod_{i=1}^{f_0} dx_i, dp_i, \quad \text{con } f_0 = 3N \quad (1.7.1)$$

Allora l'entropia dell'Universo è:

$$S_0 = \kappa_B \log \iint_{\Sigma_0} \prod_{i=1}^{f_0} dx_i dp_i - \kappa_B f_0 \log \tau \quad (1.7.2)$$

Per Σ' ipersuperficie data da $E'_\alpha = E_0 - E_\alpha$, si può ripetere il discorso per il bagno termico:

$$S'_\alpha = \kappa_B \log \iint_{\Sigma'} \prod_{i=1}^{f'} dx_i dp_i - \kappa_B f' \log \tau \quad (1.7.3)$$

In questo modo, l'entropia media del sistema è:

$$\langle S \rangle = \kappa_B \log \iint_{\Sigma_0} \prod_{i=1}^{f_0} dx_i dp_i - \left\langle \kappa_B \log \iint_{\Sigma'} \prod_{i=1}^{f'} dx_i dp_i \right\rangle - \kappa_B (f_0 - f') \log \tau \quad (1.7.4)$$

L'entropia è singolare per $\tau \rightarrow 0$, quindi deve essere un valore finito.

1.7.1 Costante di Planck

Si ricava per particella confinata in segmento L . I livelli energetici sono $E_q = \hbar^2 q^2 / (2m)$ con $q = 2\pi l / L$, e $l \in \mathbb{Z}$. Il conteggio degli stati nella cella $L\Delta p$ è $\Delta l = L\Delta q / (2\pi) = L\Delta p / (2\pi\hbar)$; d'altra parte:

$$\frac{1}{\tau} \int_{L\Delta p} dx dp = \frac{L}{\tau} \Delta p \Rightarrow \tau = 2\pi\hbar = h$$

1.7.2 Applicazione – Densità di energia ed energia per singola particella

Per singola particella libera, usando coordinate cilindriche per gli impulsi:

$$\Gamma = \frac{1}{h^3} \iint d^3x d^3p = \frac{V}{h^3} \int 4\pi p^2 dp \quad (1.7.5)$$

Visto che $\mathcal{E} = p^2 / 2m$, tramite confronto:

$$\rho(\mathcal{E}) d\mathcal{E} = \frac{4\pi V}{h^3} p^2 \frac{dp}{d\mathcal{E}} d\mathcal{E} = \frac{4\pi V m^{3/2}}{h^3} \sqrt{2\mathcal{E}} d\mathcal{E} \quad (1.7.6)$$

Si può calcolare l'energia media:

$$\langle \mathcal{E} \rangle = \frac{\int_0^{+\infty} \mathcal{E} e^{-\mathcal{E}/\kappa_B T} \rho(\mathcal{E}) d\mathcal{E}}{\int_0^{+\infty} e^{-\mathcal{E}/\kappa_B T} \rho(\mathcal{E}) d\mathcal{E}} = \kappa_B T \frac{\int_0^{+\infty} dx x^{3/2} e^{-x}}{\int_0^{+\infty} dx x^{1/2}} e^{-x} = \kappa_B T \frac{\Gamma(5/2)}{\Gamma(3/2)} = \frac{3}{2} \kappa_B T$$

1.7.3 Applicazione – Gas interagente

Gas non-relativistico immerso in potenziale generico dipendente solo dalle coordinate. Elemento differenziale dello spazio delle fasi è $d\Gamma = \rho(\mathcal{E})d\mathcal{E} = \frac{1}{N!h^{3N}} \prod_{i=1}^{3N} dx_i dp_i$, da cui essendo $\mathcal{E} = U(\{x_i\}) + \sum_{i=1}^{3N} p_i^2/2m$

$$\begin{aligned}\mathcal{Z} &= \int e^{-\mathcal{E}/\kappa_B T} \rho(\mathcal{E}) d\mathcal{E} = \frac{1}{N!h^{3N}} \iint \prod_{i=1}^{3N} dx_i dp_i e^{-\mathcal{E}/\kappa_B T} \\ &= \frac{1}{N!h^{3N}} \iint \prod_{i=1}^{3N} dx_i dp_i \exp \left[-\frac{\sum_{i=1}^{3N} p_i^2}{2m\kappa_B T} - \frac{U(\{x_i\})}{\kappa_B T} \right] \\ &= \frac{1}{N!h^{3N}} \int \prod_{i=1}^N d^3 p_i \exp \left[-\frac{\sum_{i=1}^N p_i^2}{2m\kappa_B T} \right] \int \prod_{i=1}^N d^3 x_i \exp \left[-\frac{U(\{x_i\})}{\kappa_B T} \right]\end{aligned}$$

Il primo integrale, insieme al prefattore, si può ricondurre a quello di un gas ideale, a meno di un V^N :

$$\mathcal{Z}_{IG} = \frac{1}{N!} \left[\frac{1}{h^3} \iint d^3 x d^3 p \exp \left(-\frac{p^2}{2m\kappa_B T} \right) \right]^N = \frac{V^N}{N!h^{3N}} \int \prod_{i=1}^N d^3 p_i \exp \left(-\frac{\sum_{i=1}^N p_i^2}{2m\kappa_B T} \right) = \frac{1}{N!} \frac{V^N}{\Lambda^{3N}}$$

con $\Lambda = 2\pi\hbar/\sqrt{2\pi m\kappa_B T}$ lunghezza d'onda termica di de Broglie. Il secondo dipende dalla forma del potenziale ed è detto **integrale delle configurazioni**:

$$\mathcal{D} \equiv \int \prod_{i=1}^N d^3 x_i \exp \left(-\frac{U(\{x_i\})}{\kappa_B T} \right) \quad (1.7.7)$$

Quindi:

$$\mathcal{Z} = \frac{1}{N!} \frac{\mathcal{D}}{\Lambda^{3N}} \quad (1.7.8)$$

Per la funzione di granpartizione¹:

$$\begin{aligned}\mathcal{Z} &= \sum_{\alpha} \exp \left[-\frac{E_{\alpha} - \mu N_{\alpha}}{\kappa_B T} \right] = \sum_{N_{\alpha}} \left[\exp \left(\frac{\mu N_{\alpha}}{\kappa_B T} \right) \sum_{\alpha|N_{\alpha}} \exp \left(-\frac{E_{\alpha}}{\kappa_B T} \right) \right] \\ &= \sum_{N_{\alpha}} \left\{ \left[\exp \left(\frac{\mu}{\kappa_B T} \right) \right]^{N_{\alpha}} \sum_{\alpha|N_{\alpha}} \exp \left(-\frac{E_{\alpha}}{\kappa_B T} \right) \right\} \equiv \sum_{N_{\alpha}} \left[z^{N_{\alpha}} \sum_{\alpha|N_{\alpha}} \exp \left(-\frac{E_{\alpha}}{\kappa_B T} \right) \right]\end{aligned} \quad (1.7.9)$$

dove z è detta **fugacità**. Nel limite al continuo, si trova:

$$\mathcal{Z} = \sum_N \frac{z^N \mathcal{D}_N}{N! \Lambda^{3N}} \quad (1.7.10)$$

con \mathcal{D}_N integrale delle configurazioni relativo agli stati α con N particelle.

1.8 Gas perfetto

Particelle confinate in scatola con autostati dell'energia individuati dagli impulsi q . Numero di particelle in uno stato è n_q .

¹Nella seconda uguaglianza, si spezza la somma, raggruppando i termini della somma stessa in base a N_{α} , per questo $\alpha|N_{\alpha}$ indica una somma sugli α relativa a ciascun N_{α} .

Per gas ideale, la maggior parte dei microstati sarà vuota, cioè $w(0) \approx 1$, e la probabilità di avere più di una particella in un microstato è praticamente nulla, quindi $w(1) \ll 1$ e $w(n \geq 2) \approx 0$. Usando $\mathcal{L} = \exp[-\Omega/\kappa_B T]$:

$$w(n_q) = \exp \left[\frac{\Omega_q - n_q(E_q - \mu)}{\kappa_B T} \right] \quad (1.8.1)$$

Allora le condizioni di popolazione dei microstati si traducono in:

$$\begin{aligned} w(0) \approx 1 &\Rightarrow \exp \left(\frac{\Omega_q}{\kappa_B T} \right) \approx 1 \\ w(n) = e^{\Omega_q/\kappa_B T} \left[\exp \left(-\frac{E_q - \mu}{\kappa_B T} \right) \right]^n &\equiv w^n(1) \ll 1, \forall q \iff \exp \left(\frac{\mu}{\kappa_B T} \right) \ll 1 \end{aligned} \quad (1.8.2)$$

quindi $\mu \rightarrow -\infty$. Da questo, il numero medio di particelle in uno stato q è:

$$\langle n_q \rangle = \frac{\sum_{n_q} n_q \exp[-n_q(E_q - \mu)/\kappa_B T]}{\sum_{n_q} \exp[-n_q(E_q - \mu)/\kappa_B T]} \approx \exp \left(-\frac{E_q - \mu}{\kappa_B T} \right) \quad (1.8.3)$$

avendo usato $w(1) \ll 1$. Dal potenziale di Landau, si ottiene equazione di stato dei gas perfetti:

$$\Omega_q \approx -\kappa_B T \log \left[1 + \exp \left(-\frac{E_q - \mu}{\kappa_B T} \right) \right] = -\kappa_B T \log (1 + \langle n_q \rangle) \approx -\kappa_B T \langle n_q \rangle$$

Essendo $\Omega \approx -\kappa_B T \sum_q \langle n_q \rangle \equiv -\kappa_B T N$ e valendo allo stesso tempo $\Omega = -PV$, si ha $PV = \kappa_B NT$.

Ora si ricava N in funzione di T, V, μ . Usando la densità di stati $\rho(\mathcal{E})$ trovata per singola particella in §1.7.2, si ha:

$$\begin{aligned} N &= \int \rho(\mathcal{E}) \exp \left(-\frac{\mathcal{E} - \mu}{\kappa_B T} \right) d\mathcal{E} = \frac{4\pi\sqrt{2}Vm^{3/2}}{h^3} e^{\mu/\kappa_B T} \int d\mathcal{E} e^{-\mathcal{E}/\kappa_B T} \mathcal{E}^{1/2} \\ &= \frac{V}{\Lambda^3} e^{\mu/\kappa_B T} \end{aligned} \quad (1.8.4)$$

Usando $PV = N\kappa_B T$, si può scrivere

$$\begin{aligned} \mu &= -\kappa_B T \log \frac{\kappa_B T}{P\Lambda^3} \\ \Phi &= N\mu = -\kappa_B NT \log \frac{\kappa_B T}{P\Lambda^3} \end{aligned} \quad (1.8.5)$$

Quindi, espandendo il logaritmo del prodotto nelle somme dei logaritmi e nuovamente la legge $PV = N\kappa_B T$ per sostituire la pressione nel primo logaritmo:

$$S = - \left(\frac{\partial \Phi}{\partial T} \right)_{PN} = -N\kappa_B \log \frac{V}{N} + \frac{5}{2} N\kappa_B \log \kappa_B T + N\kappa_B \left(\frac{5}{2} + \frac{3}{2} \log \frac{m}{2\pi\hbar^2} \right) \quad (1.8.6)$$

Da questa trattazione, si ricavano tutti gli altri risultati, come:

$$c_P = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P = \frac{5}{2} N\kappa_B ; \quad c_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = \frac{3}{2} N\kappa_B$$

Dalla formula per μ , la condizione di gas ideale diventa:

$$\frac{\kappa_B T}{P\Lambda^3} \gg 1 \iff \frac{N\Lambda^3}{V} \ll 1 \quad (1.8.7)$$

Infine, fissando N (ensemble canonico):

$$F = -N\kappa_B T \log \frac{V}{\Lambda^3} + \kappa_B T \log N! \quad (1.8.8)$$

mentre fissando $\langle N \rangle$ (ensemble grancanonico):

$$F = \Phi - PV = -N\kappa_B T \log \frac{V}{\Lambda^3} + \kappa_B T (N \log N - N) \quad (1.8.9)$$

Per N grandi, queste espressioni coincidono, essendo $\log N! \approx N \log N - N$.

1.9 Distribuzione dell'energia

In assenza di potenziale, vincolo sull'energia è fissato da $\mathcal{E} = \frac{1}{2m} \sum_{i=1}^{3N} p_i^2$; in questo, un elemento dello spazio delle fasi $d\Gamma$ sarà proporzionale ad un elemento di volume, a sua volta proporzionale al raggio: $\rho(\mathcal{E})d\mathcal{E} \propto dV^*(\mathcal{E}) \propto (p^*)^{3N}$, con $p^* = \sqrt{2m\mathcal{E}} = \sqrt{\sum_{i=1}^{3N} p_i^2}$.

Ricordando che $w(\mathcal{E}) = \frac{1}{\mathcal{Z}} \rho(\mathcal{E}) e^{-\mathcal{E}/\kappa_B T}$ (nel caso di degenerazione di un livello energetico e $N_\alpha = N$, $\forall \alpha$):

$$\begin{aligned} dV^* &\propto \frac{\partial V^*}{\partial \mathcal{E}} d\mathcal{E} \propto (p^*)^{3N-1} \frac{\partial p^*}{\partial \mathcal{E}} d\mathcal{E} \propto \mathcal{E}^{3N/2-1} d\mathcal{E} \\ \Rightarrow w(\mathcal{E}) &\propto \mathcal{E}^{3N/2-1} \exp\left(-\frac{\mathcal{E}}{\kappa_B T}\right) \Rightarrow w(\mathcal{E}) = \frac{1}{\Gamma(3N/2)} \left(\frac{\mathcal{E}}{\kappa_B T}\right)^{3N/2-1} \frac{\exp(-\mathcal{E}/\kappa_B T)}{\kappa_B T} \end{aligned}$$

L'energia più probabile si ottiene imponendo $\partial_{\mathcal{E}} w \stackrel{!}{=} 0$, da cui $\mathcal{E}_{\max} = (3N/2 - 1)\kappa_B T$. D'altra parte, il valore medio è $E = \int d\mathcal{E} w(\mathcal{E}) \mathcal{E} = \frac{3}{2} N \kappa_B T$: i due differiscono per fattore additivo indipendente da N , quindi per N molto grandi, la distribuzione è piccata attorno al valore medio.

Per la varianza $\sigma_{\mathcal{E}}^2 = \langle \mathcal{E}^2 \rangle - E^2$, si usa $\partial_T^2 F = (E^2 - \langle \mathcal{E}^2 \rangle)/(\kappa_B T^3)$ e $c_V = \partial_T E = 3N\kappa_B/2$, quindi:

$$\sigma_{\mathcal{E}}^2 = -\kappa_B T^3 \frac{\partial^2 F}{\partial T^2} = \kappa_B T^2 c_V = \frac{3}{2} N \kappa_B^2 T^2 \quad (1.9.1)$$

Per la singola particella, allora: $\sigma_{\mathcal{E}} \sim \kappa_B T$.

1.10 Incertezze quantistiche

Valutare se aggiungere

2 GAS QUANTISTICI

2.1 Statistiche di Bose-Einstein e Fermi-Dirac

Perché valga indistinguibilità delle particelle, a bassa temperatura si devono modificare gli stati occupabili. Per sistema di due particelle, deve risultare $|\psi(1, 2)|^2 = |\psi(2, 1)|^2$, cioè la probabilità di trovare le particelle in un punto dello spazio deve essere uguale se si scambiano le due particelle.

Quindi $\psi(1, 2) = \pm\psi(2, 1)$. Si assume che le due particelle stiano o in a , o in b , si suppone che le funzioni d'onda delle singole particelle siano fattorizzate; le uniche combinazioni che rispettano la condizione $\psi(1, 2) = \pm\psi(2, 1)$ sono una simmetrica e una antisimmetrica:

$$\psi_S = \psi_a(1)\psi_b(2) + \psi_a(2)\psi_b(1); \quad \psi_A = \psi_a(1)\psi_b(2) - \psi_a(2)\psi_b(1) \quad (2.1.1)$$

Quando entrambe sono nello stesso stato ($a = b$), $\psi_A = 0$; questo è il principio di esclusione di Pauli.

Particelle con funzione d'onda antisimmetrica sono dette **fermioni**, mentre con funzione d'onda simmetrica sono dette **bosoni**.

Per principio di esclusione, i fermioni possono soddisfare $n_q = 0, 1$ solamente, quindi:

$$\Omega_q = -\kappa_B T \log \left[1 + \exp \left(\frac{\mu - E_q}{\kappa_B T} \right) \right] \quad (2.1.2)$$

da cui si ricava la **statistica di Fermi-Dirac**:

$$\langle n_q \rangle = -\frac{\partial \Omega_q}{\partial \mu} = \frac{1}{\exp \left[(E_q - \mu) / \kappa_B T \right] + 1} \quad (2.1.3)$$

Per ottenere potenziale di Landau e numero di particelle totali, basta sommare su q . Per i bosoni, invece, tutti gli n sono possibili e si deve calcolare la somma di una serie geometrica, che converge solamente se $\mu \leq E_0$ ¹. In questa trattazione $E_0 = 0$, quindi μ deve essere negativo e

$$\Omega_q = -\kappa_B T \log \sum_{n=0}^{+\infty} \exp \left[\frac{n(\mu - E_q)}{\kappa_B T} \right] = \kappa_B T \log \left[1 - \exp \left(\frac{\mu - E_q}{\kappa_B T} \right) \right] \quad (2.1.4)$$

da cui la **statistica di Bose-Einstein** è:

$$\langle n_q \rangle = \frac{1}{\exp \left[(E_q - \mu) / \kappa_B T \right] - 1} \quad (2.1.5)$$

2.2 Gas perfetto debolmente degenere

Si studia comportamento quantistico del gas perfetto. Per passare al continuo, è necessario che fluttuazioni statistiche siano maggiori della separazione tra i livelli, quindi

$$\kappa_B T \gg \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{2\pi}{L} \right)^2 \quad (2.2.1)$$

¹Visto che E_0 è l'energia minore, la condizione più restrittiva è $\mu \leq E_0$.

Se $L \sim 1$ cm e $m \sim 10^{-24}$ g (massa atomo di idrogeno), si ha $T \gg 10^{-13}$ K; per elettroni $T \gg 10^{-10}$ K. Dal punto di vista pratico, queste sono sempre soddisfatte.

In assenza di campi, ogni spin S ha $g = 2S+1$ orientazioni possibili e si deve aggiungere nel conteggio dei microstati¹. La correzione per misura dello spazio delle fasi è:

$$d\Gamma = \frac{d^3x d^3p}{h^3} \rightarrow g \frac{d^3x d^3p}{h^3}$$

Si sviluppano in serie le espressioni dei potenziali di Landau per ciascuna statistica (eq. 2.1.2, 2.1.4) (segno superiore per FD, inferiore per BE):

$$\begin{aligned}\Omega &= \mp \kappa_B T \sum_q \log \left[1 \pm \exp \left(-\frac{E_q - \mu}{\kappa_B T} \right) \right] \\ &\simeq -\kappa_B T \sum_q \exp \left(-\frac{E_q - \mu}{\kappa_B T} \right) \pm \frac{\kappa_B T}{2} \sum_q \exp \left(-2\frac{E_q - \mu}{\kappa_B T} \right) \\ &= \Omega_{\text{class}} \pm \frac{\kappa_B T}{2} \sum_q \exp \left(-2\frac{E_q - \mu}{\kappa_B T} \right)\end{aligned}$$

Si esegue il passaggio al continuo e si sostituisce $\mathcal{E} \rightarrow 2\mathcal{E}$, usando $\rho(\mathcal{E}) \propto \sqrt{\mathcal{E}}$; inoltre si riscrive il potenziale classico:

$$\begin{aligned}\sum_q \exp \left(-\frac{2E_q}{\kappa_B T} \right) &\rightarrow \int_0^{+\infty} \rho(\mathcal{E}) \exp \left(-\frac{2\mathcal{E}}{\kappa_B T} \right) d\mathcal{E} \rightarrow \left(\frac{1}{2} \right)^{3/2} \int_0^{+\infty} \rho(\mathcal{E}) \exp \left(-\frac{\mathcal{E}}{\kappa_B T} \right) d\mathcal{E} \\ \Omega_{\text{class}} &\rightarrow -\kappa_B T \exp \left(\frac{\mu}{\kappa_B T} \right) \int_0^{+\infty} \rho(\mathcal{E}) \exp \left(-\frac{\mathcal{E}}{\kappa_B T} \right) d\mathcal{E}\end{aligned}$$

Da questi passaggi, si ottiene:

$$\Omega \simeq \Omega_{\text{class}} \left(1 \mp \frac{e^{\mu/\kappa_B T}}{2^{5/2}} \right) \quad (2.2.2)$$

Usando $\Omega = -PV$ e $\Omega_{\text{class}} = -N\kappa_B T$:

$$PV \simeq N\kappa_B T \left(1 \mp \frac{e^{\mu/\kappa_B T}}{2^{5/2}} \right) \quad (2.2.3)$$

La statistica agisce come sorta di forza sulle particelle; per capire se attrattiva o repulsiva, si deve passare da Ω a F^2 , in cui sono fissati T, V, N . Definendo $\delta\Omega = \Omega - \Omega_{\text{class}}$ e $\delta F = F - F_{\text{class}}$, si ha $(\delta\Omega)_{T,V,\mu} = (\delta F)_{T,V,N}$.

Per eliminare μ in $\delta\Omega = \pm N\kappa_B T e^{\mu/\kappa_B T} / 2^{5/2}$, si usa espressione classica $\mu_{\text{class}} = -\kappa_B T \log V / (N\Lambda^3)$, da cui:

$$\begin{aligned}F &= F_{\text{class}} \pm \frac{N^2 \kappa_B T \Lambda^3}{2^{5/2} V} \\ \Rightarrow P &= -\frac{\partial F}{\partial V} = \frac{N\kappa_B T}{V} \left(1 \pm \frac{N\Lambda^3}{2^{5/2} V} \right)\end{aligned} \quad (2.2.4)$$

Quindi la statistica di Fermi corrisponde ad una forza repulsiva, mentre quella di Bose a una attrattiva.

¹ Aumentando il numero di microstati di g , l'entropia subisce un aumento per un termine $\kappa_B \log g$.

² Usando Ω , si è trovato risultato in cui P/N ha N variabile.

2.3 Gas di Fermi

Si considera gas di fermioni nel limite $T \rightarrow 0$, in cui le particelle occuperanno i livelli energetici più bassi consetiti dal principio di esclusione, iniziando dal ground state a salire, fino a esaurimento particelle.

Allora lo spazio delle fasi di singola particella¹ avrà tutte le celle piene dall'origine fino a un'energia $E_f = p_f^2/2m$, con E_f **energia di Fermi** e p_f **impulso di Fermi**, relativa all'energia del più alto stato quantistico occupabile da una particella²; lo spazio delle fasi a molti corpi, invece, consiste in un solo punto.

Nel limite $T \rightarrow 0$, il grafico (E_q, n_q) (numero di occupazione in funzione dell'energia) è un gradino con $n_q = 1$ per $0 \leq E_q \leq \mu_0$ e 0 altrimenti, con $\mu(T=0) \equiv \mu_0 \equiv E_f$.

Quest'ultimo è fissato dal numero totale di particelle dato da:

$$N = \lim_{T \rightarrow 0} \sum_q \frac{1}{\exp[(E_q - \mu)/\kappa_B T] + 1} \rightarrow \lim_{T \rightarrow 0} \int_0^{+\infty} \frac{\rho(\mathcal{E}) d\mathcal{E}}{\exp[(\mathcal{E} - \mu)/\kappa_B T] + 1} \quad (2.3.1)$$

$$= \frac{gV}{h^3} \frac{4}{3} \pi p_f^3$$

con $g = 2S + 1$ degenerazione degli stati quantistici dovuta allo spin. L'ultima uguaglianza è verificata perché, in questo caso, N è # di celle in una sfera di raggio p_f nello spazio delle fasi di singola particella.

Da questo, $p_f = h[3N/(4\pi Vg)]^{1/3}$, quindi il valore dell'energia di Fermi è:

$$E_f = \frac{h^2}{2m} \left(\frac{N}{V} \right)^{2/3} \left(\frac{3}{4\pi g} \right)^{2/3} \quad (2.3.2)$$

Da questa si ottiene **temperatura di Fermi** $\kappa_B T_f = E_f$.

La sfera nello spazio di singola particella è detta **sfera di Fermi**, o **mare di Fermi**, mentre il guscio è detto **superficie di Fermi**.

Essendo $\rho(\mathcal{E}) \propto \mathcal{E}^{1/2}$, l'energia media per particella è:

$$\langle \mathcal{E} \rangle = \frac{\int_0^{E_f} \mathcal{E} \rho(\mathcal{E}) d\mathcal{E}}{\int_0^{E_f} \rho(\mathcal{E}) d\mathcal{E}} = \frac{\int_0^{E_f} \mathcal{E}^{3/2} d\mathcal{E}}{\int_0^{E_f} \mathcal{E}^{1/2} d\mathcal{E}} = \frac{3}{5} E_f \quad (2.3.3)$$

Quindi l'energia totale è $E = \frac{3}{5} N E_f$.

Entropia del sistema è nulla (una sola possibile configurazione nello spazio delle fasi del gas) e l'energia complessiva del sistema coincide con l'energia interna (sempre perché il sistema si può trovare in un solo stato); allora la pressione è:

$$P = - \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_N = \frac{2}{3} \frac{E}{V} \quad (2.3.4)$$

Pressione finita a temperatura nulla è conseguenza della forza repulsiva tra i fermioni.

¹Per spazio delle fasi di singola particella, si fa riferimento all'insieme di tutti i possibili stati che una particella può occupare; in avanti, si menzionerà lo spazio delle fasi complessivo (quello di tutto il gas), il quale rappresenterà tutti gli stati occupabili dall'intero sistema. Essendo le particelle indistinguibili, quest'ultimo deve collassare a un punto perché i fermioni si possono distribuire solo in stati di singola particella ad energia via via crescente.

²In quanto tale, dipenderà dal numero totale di particelle e dal volume in cui è confinato il gas.

2.3.1 Comportamento del gas per $T > 0$

Si considera cosa succede al gas quando la temperatura sale di poco sopra 0, quindi nel limite $T \ll T_f$ ¹. Questo modello si userà per studiare comportamento degli elettroni nei metalli, quindi si stima T_f usando massa e spin dell'elettrone e densità di elettroni di conduzione nel rame, ottenendo $T_f \approx 8.5 \times 10^4$ K; questa risulta due ordini di grandezza sopra la temperatura di fusione del rame stesso, quindi il gas di elettroni è sempre in limite di basse temperature.

Con aumento di T , le particelle sulla superficie di Fermi (nei livelli energetici più esterni) possono eccitarsi con energia $\sim \kappa_B T$, mentre quelli nel mare no perché i livelli successivi sono occupati. Numero di elettroni eccitati $\sim T/T_f$ per il totale.

Il grafico di $n(\mathcal{E})$ è un gradino consumato nell'intervallo attorno a E_f , di larghezza $\sim \kappa_B T$.

Questo modello, per elettroni in metallo con background uniforme positivamente carico², è valido finché $\lambda \gg a$, con λ lunghezza d'onda elettroni e a dimensione caratteristica del reticolo del metallo.

La condizione è verificata per stati a bassi impulsi ($p = \hbar q$), per i quali si può assumere che $E \propto q^2$ (l'energia continua ad obbedire la legge di dispersione), mentre avrà una forma diversa fuori da questo regime. In realtà, anche in questo caso, è diversa: $E = \frac{\hbar^2 q^2}{2m^*}$, con m^* massa efficace dovuta all'interazione degli elettroni con gli ioni.

2.3.2 Proprietà termiche del gas di Fermi

Indicando con $\bar{n}(\mathcal{E})$ la statistica di Fermi-Dirac, si sa da eq. 2.3.4 che $\Omega = -\frac{2}{3}E$, quindi:

$$\Omega = -\frac{2}{3} \int_0^{+\infty} \mathcal{E} \rho(\mathcal{E}) \bar{n}(\mathcal{E}) d\mathcal{E} = -\frac{2}{3} \frac{4\pi V g \sqrt{2} m^{2/3}}{h^3} \int_0^{+\infty} \frac{\mathcal{E}^{3/2}}{\exp[(\mathcal{E} - \mu)/\kappa_B T] + 1} d\mathcal{E}$$

Si deve, quindi, risolvere integrale della forma $I = \int_0^{+\infty} \frac{f(\mathcal{E}) d\mathcal{E}}{\exp[(\mathcal{E} - \mu)/\kappa_B T] + 1}$. Visto che $\bar{n}(\mathcal{E})$ è una funzione gradino per $T \ll T_f$, il contributo maggiore nell'integrale sarà da 0 a E_f in cui $n(\mathcal{E}) = 1$. L'integrale su questi estremi si chiama I_0 . La correzione su I è δI in modo che $I = I_0 + \delta I$; essendo $I = I_0$ per $T = 0$, il comportamento termico è incluso in δI .

Per ricavare δI , si calcola differenza tra integrale sul gradino e integrale esatto: $\delta I = I - I_0$.

Nel calcolo di I_0 al posto di I , si introduce una sovrastima prima di E_f e una sottostima dopo per avere gradino perfetto. Si prende $z = (\mathcal{E} - \mu)/\kappa_B T$. Si definiscono $g_0(z)$, $g_1(z)$ come

$$g_1(z) = \frac{1}{e^z + 1} ; \quad g_0(z) = 1 - \frac{1}{e^z + 1} = \frac{1}{e^{-z} + 1}$$

Si nota che la loro differenza rappresenta esattamente la differenza tra la funzione gradino e la vera statistica; allora δI è dato da³

$$\delta I = \int_0^{+\infty} d\mathcal{E} f(\mathcal{E}) [g_1(z) - g_0(z)] = \int_{-\infty}^{+\infty} \kappa_B T f(\mu + \kappa_B T z) [g_1(z) - g_0(z)] dz$$

¹La scala di grandezza delle temperature è data solo da T_f in questo caso, quindi si usa questa come riferimento.

²Approssimazione in cui gli ioni si immaginano come una carica positiva uniformemente distribuita invece che come punti discreti facenti parte di un reticolo, per questo l'approssimazione è valida nella condizione riportata.

³L'estremo inferiore è $-\infty$ perché per temperature sufficientemente basse, si ha $-\mu/\kappa_B T \approx -\infty$; questo permette di semplificare calcolo dell'integrale.

Visto che $g_1 - g_0 \neq 0$ solo intorno a $z = 0$, si sviluppa, f attorno a $z = 0$:

$$f(\mu + \kappa_B T z) \simeq f(\mu) + \kappa_B T z \left(\frac{\partial f}{\partial \mathcal{E}} \right)_{\mathcal{E}=\mu} = f(\mu) + \kappa_B T z f'(\mu)$$

$$\Rightarrow \delta I = \kappa_B T f(\mu) \int_{-\infty}^{+\infty} dz [g_1(z) - g_0(z)] + \kappa_B^2 T^2 f'(\mu) \int_{-\infty}^{+\infty} dz [g_1(z) - g_0(z)] z$$

Essendo $g_1(z)$ la parte di \bar{n} per $z \geq 0$ e $g_0(z) = 1 - \bar{n}$, per $z \leq 0$: Allora, mandando $z \rightarrow -z$ e considerando che $g_1(z) \neq 0$ solo per $z \geq 0$ e $g_0(z) \neq 0$ solo per $z \leq 0$, il primo termine in δI è nullo, mentre il secondo è

$$\int_0^{+\infty} dz z g_1(z) - \int_{-\infty}^0 dz z g_0(z) = 2 \int_0^{+\infty} \frac{z dz}{e^z + 1} = \frac{\pi^2}{6}$$

Complessivo di correzione quadratica in T , il potenziale di Landau è:

$$\Omega = -\frac{2}{3} \frac{4\pi\sqrt{2}Vgm^{3/2}}{h^3} \left[\frac{2}{5}\mu^{5/2} + \frac{\pi^2}{4}\sqrt{\mu}(\kappa_B T)^2 \right] \quad (2.3.5)$$

quindi

$$N = -\frac{\partial \Omega}{\partial \mu} = N_0 \left[1 + \frac{\pi^2}{8} \left(\frac{\kappa_B T}{\mu} \right)^2 \right] \quad (2.3.6)$$

Questo risultato è utile nel caso di esperimenti in cui vi è un gran numero di particelle e il potenziale chimico viene tenuto costante. In altri esperimenti, capita di lavorare con N fisso e conviene trovare un'espressione per μ , che sarà funzione di T .

Si consiera stato iniziale a $T = 0$ con $N = N_0 \propto (\mu(T=0))^{3/2} \equiv \mu_0^{3/2}$; per assunzione, N è costante, quindi ad una certa temperatura $T \gtrsim 0$, si ha:

$$N' = N_0' \left[1 + \frac{\pi^2}{8} \left(\frac{\kappa_B T}{\mu'} \right)^2 \right]$$

con $\mu' \equiv \mu(T)$. Ora, imponendo conservazione del numero di particelle, deve valere $N'/N = N'/N_0 \stackrel{!}{=} 1$, ossia:

$$\left[1 + \frac{\pi^2}{8} \left(\frac{\kappa_B T}{\mu'} \right)^2 \right] \left(\frac{\mu'}{\mu_0} \right)^{3/2} = 1$$

Si risolve per μ' , sostituendo μ' con μ_0 al denominatore (che porta errore oltre secondo ordine) e si sviluppa in serie:

$$\mu' = \frac{\mu_0}{[1 + \pi^2/8(\kappa_B T/\mu')^2]^{2/3}} \simeq \mu_0 \left[1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{\kappa_B T}{\mu_0} \right)^2 \right] \quad (2.3.7)$$

Sostituendo in Ω , si possono trovare entropia e calore specifico:

$$S = -\left(\frac{\partial \Omega}{\partial T} \right)_{V,\mu} = \frac{4\pi\sqrt{2}Vgm^{3/2}}{h^3} \frac{\pi^2}{3} \mu^{1/2} \kappa_B^2 T \simeq \frac{\pi^2}{2} N \kappa_B \frac{T}{T_f}$$

$$c_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V \simeq \frac{\pi^2}{2} N \kappa_B \frac{T}{T_f}$$

Stima per calore specifico in accordo con dati sperimentali, ma stime migliori si ottengono per $m \rightarrow m^*$. La massa effettiva si può misurare tramite campi magnetici ed è legata a frequenza di ciclotrone: $\omega_c = e|\mathbf{H}|/(m^*c)$.

2.3.3 Paramagnetismo di Pauli

Immergendo sistema in campo magnetico, la degenerazione dovuta allo spin è rotta e si ha $\mathcal{E}_{\pm} = \frac{p^2}{2m} \pm \mu B$, con μ momento magnetico della particella. Questo termine aggiuntivo trasla energia e va considerato in calcolo del numero di occupazione e densità di stati.

Se $T = 0, B = 0$, densità di popolazioni con spin up e spin down è uguale per entrambe e pari a $\rho(\mathcal{E})/2$ e lo spazio delle fasi è riempito dall'origine a E_f .

Quando $B \neq 0$, questo interagisce con momento magnetico intrinseco delle particelle e l'energia per gli stati dei due tipi di spin cambia secondo energia di Zeeman:

$$E_{\uparrow} = E - \mu B ; \quad E_{\downarrow} = E + \mu B$$

quindi stati \uparrow avranno energia minore e quindi saranno più popolati, nonostante l'energia di Fermi rimanga invariata.

La differenza di popolazione ΔN si può approssimare con $E_{\downarrow}\rho(E_f)/2 - E_{\uparrow}\rho(E_f)/2 = \Delta E\rho(E_f)/2$, assumendo $\rho(\mathcal{E})$ uniforme. In questo modo:

$$\Delta N = 2\mu B \frac{\rho(E_f)}{2} = 2\mu B \frac{4\pi V m^{3/2}}{\sqrt{2}h^3} \sqrt{E_f} = \frac{3}{2} \frac{\mu B}{E_f} N$$

con N calcolato sulla densità per $B = 0, T = 0$:

$$N = \int_0^{E_f} \rho(\mathcal{E}) d\mathcal{E} = \int_0^{E_f} \frac{4\pi\sqrt{2}Vm^{3/2}}{h^3} \mathcal{E}^{1/2} d\mathcal{E} = \frac{4\pi\sqrt{2}Vm^{3/2}}{h^3} \frac{2}{3} E_f^{3/2}$$

Questa forma di paramagnetismo, con magnetizzazione

$$M = \mu \Delta N = \frac{3N}{2} \frac{\mu^2}{E_f} B \quad (2.3.8)$$

è detta **paramagnetismo di Pauli**.

2.3.4 Emissione termoionica

Emissione di elettroni indotta termicamente nei conduttori. Si fanno le seguenti ipotesi:

- il metallo è una buca di potenziale alta W ;
- il rate di emissione è basso \Rightarrow numero di elettroni nel metallo è \sim costante;
- è presente campo elettrico esterno che rimuove elettroni emessi (altrimenti il rate sarebbe nullo);
- è il compleanno di Stefano (tanti auguri).

Affinché vi sia effettiva emissione, si impone che in direzione z (arbitraria) valga $p_z > \sqrt{2mW}$. Se dt tempo di emissione, si deve avere $dz = v_z dt = (p_z/m)dt$.

Il numero di elettroni emessi sarà proporzionale all'integrale del numero di occupazione sulla parte di spazio delle fasi in cui si può verificare l'emissione; dividendo per dt , si ottiene il rate. Definendo rate per unità di superficie, si taglia l'integrale su $dS = dx dy$:

$$dR = \frac{g\bar{n}d\Gamma}{dSdt} = \frac{2\bar{n}}{h^3} \frac{dx dy v_z dt d^3 p}{dSdt} = \frac{2\bar{n}}{h^3} \frac{p_z}{m} d^3 p$$

quindi:

$$\begin{aligned}
R &= \frac{2}{h^3} \int_{\sqrt{2mW}}^{+\infty} \frac{p_z dp_z}{m} \iint_{\mathbb{R}^2} \frac{dp_x dp_y}{\exp[(p^2/2m - \mu)/\kappa_B T] + 1} \\
&= \frac{2}{h^3} \int_{\sqrt{2mW}}^{+\infty} \frac{p_z dp_z}{m} \int_0^{+\infty} \frac{2\pi p' dp'}{\exp[(p'^2 + p_z^2)/2m - \mu)/\kappa_B T] + 1} \\
&= \frac{4\pi\kappa_B T}{h^3} \int_{\sqrt{2mW}}^{+\infty} p_z \log \left[1 + \exp \left(\frac{\mu - p_z^2/2m}{\kappa_B T} \right) \right] dp_z = \frac{4\pi m \kappa_B T}{h^3} \int_W^{+\infty} d\mathcal{E}_z \log \left[1 + \exp \left(\frac{\mu - \mathcal{E}_z}{\kappa_B T} \right) \right]
\end{aligned}$$

Infine, bisogna imporre che $W - \mu \gg \kappa_B T^1$, per cui $\exp \left(\frac{\mu - \mathcal{E}_z}{\kappa_B T} \right) \ll 1$; allora sviluppando:

$$R \simeq \frac{4\pi m \kappa_B T}{h^3} \int_W^{+\infty} d\mathcal{E}_z \exp \left(\frac{\mu - \mathcal{E}_z}{\kappa_B T} \right) = \frac{4\pi m \kappa_B^2 T^2}{h^3} \exp \left(\frac{\mu - W}{\kappa_B T} \right) \quad (2.3.9)$$

Dal rate, si ottiene la densità di corrente:

$$J = eR = \frac{4\pi e m e \kappa_B^2 T^2}{h^3} \exp \left(\frac{\mu - W}{\kappa_B T} \right) \quad (2.3.10)$$

2.3.5 Effetto fotoelettrico

Gas di elettroni nel metallo colpito da fotoni di energia $h\nu$. La condizione in direzione di fuga diventa: $\frac{p_z^2}{2m} + h\nu > W$, quindi:

$$R = \frac{4\pi m \kappa_B T}{h^3} \int_{W-h\nu}^{+\infty} d\mathcal{E}_z \log \left[1 + \exp \left(\frac{\mu - \mathcal{E}_z}{\kappa_B T} \right) \right]$$

Non si può sviluppare in serie come prima perché potrebbe essere $h\nu \sim W$. Si prende $x = \frac{\mathcal{E}_z - W + h\nu}{\kappa_B T}$ e $h\nu_0 = W - \mu \approx W - E_f = \phi$:

$$R = \frac{4\pi m \kappa_B^2 T^2}{h^3} \int_0^{+\infty} dx \log \left[1 + \exp \left(\frac{h(\nu - \nu_0)}{\kappa_B T} - x \right) \right]$$

Integrali del genere hanno soluzioni della forma

$$\int_0^{+\infty} dx \log (1 + e^{\delta - x}) = f_2(e^\delta)$$

Per trovare espressione di f_2 si considerano i casi limite, rispettivamente radiazione molto energetica e poco energetica:

$$\begin{aligned}
h(\nu - \nu_0) &\gg \kappa_B T \Rightarrow e^\delta \gg 1 \Rightarrow f_2(e^\delta) \simeq \frac{\delta^2}{2} \\
\nu < \nu_0 &\Rightarrow h|\nu - \nu_0| \gg \kappa_B T \Rightarrow e^\delta \ll 1 \Rightarrow f_2(e^\delta) \simeq e^\delta
\end{aligned}$$

¹Si richiede che il potenziale di estrazione sia molto maggiore del potenziale chimico, altrimenti elettroni fuggirebbero spontaneamente.

Nel primo caso, l'espressione della corrente è

$$J \simeq \frac{me}{\hbar} (v - v_0)^2 \quad (2.3.11)$$

cioè la corrente non ha dipendenza dalla temperatura perché l'emissione degli elettroni è prevalentemente dovuta all'incisione di fotoni ad alta energia.

Nel secondo caso, invece:

$$J \simeq \frac{4\pi me \kappa_B^2 T^2}{h^3} \exp\left(\frac{h\nu - \phi}{\kappa_B T}\right) \quad (2.3.12)$$

che è una correzione alla corrente termoionica.

2.4 Gas di Bose

2.4.1 Condensato di Bose-Einstein

Bosoni descritti dalla statistica

$$\bar{n}(\mathcal{E}) = \frac{1}{\exp[(\mathcal{E} - \mu)/\kappa_B T] - 1}$$

e deve valere $\mu < 0$. Nel limite $\mu \rightarrow 0$:

- a T costante, esiste massimo numero di particelle consentito, sopra cui si dovrebbe avere $\mu > 0$;
- a N fissato, esiste limite inferiore per T , imposto sempre dal segno di μ .

Ci si aspetterebbe, però, di poter osservare un gas a qualsiasi temperatura con qualsiasi numero di particelle. Si cerca il motivo di questo risultato.

Si calcola N a T costante passando da somma a integrale:

$$N = \sum_q \bar{n}_q = \frac{4\pi V g \sqrt{2} m^{3/2}}{h^3} \int_0^{+\infty} \frac{\mathcal{E}^{1/2} d\mathcal{E}}{\exp[(\mathcal{E} - \mu)/\kappa_B T] - 1}$$

Si manda $\mu \rightarrow 0$ e si prende $\mathcal{E} = \kappa_B T x$, quindi:

$$N = \frac{4\pi V g \sqrt{2} m^{3/2}}{h^3} (\kappa_B T)^{3/2} \int_0^{+\infty} \frac{\sqrt{x} dx}{e^x - 1}$$

L'integrale ha soluzione generale: $\int_0^{+\infty} \frac{x^n dx}{e^x - 1} = \Gamma(n+1) \zeta(n+1)$; il risultato corrisponderebbe alle aspettative se l'integrale divergesse, mentre $\int_0^{+\infty} \frac{\sqrt{x} dx}{e^x - 1} = \frac{\sqrt{\pi}}{2} 2.612 = 2.31$. Si definiscono, quindi, una densità critica e una temperatura critica, rispettivamente, sopra cui e sotto cui sorgono problemi:

$$\left(\frac{N}{V}\right)_c = \frac{2.612}{\Lambda^3} \quad (2.4.1)$$

$$T_c = \frac{1}{2.31} \left(\frac{N}{V}\right)_c^{2/3} \frac{h^2}{(4\pi\sqrt{2})^{2/3} m \kappa_B}$$

L'errore è dovuto nel passaggio al continuo: per quanto la condizione $\kappa_B T \gg \frac{1}{2m}(h/L)^2 \Rightarrow N^{2/3} \gg 2.31 \frac{(4\pi\sqrt{2})^{2/3}}{2} \approx 7.8$ sia solitamente verificata, si ha, contemporaneamente al passaggio al continuo, anche $\lim_{\mathcal{E} \rightarrow 0} \rho(\mathcal{E}) = 0$, quindi nei conti precedenti, si sono trascurate le particelle nello stato fondamentale.

Queste, però, tendono a popolare sempre più lo stato fondamentale più si sale sopra la densità critica a T fissato, o si scende sotto temperatura critica a N fissato.

Quello che si verifica è una **transizione di fase** in uno stato conosciuto come **condensato di Bose-Einstein**, con numero di particelle nello stato fondamentale dato da:

$$\bar{n}_0 = \frac{1}{\exp(-\mu/\kappa_B T) - 1} \quad (2.4.2)$$

che coerentemente diverge per $\mu \rightarrow 0$.

Valore di N calcolato prima, in realtà, è $N^* = N - N_0 = N(T/T_c)^{3/2}$, da cui:

$$N_0 = N \left[1 - \left(\frac{T}{T_c} \right)^{3/2} \right] \quad (2.4.3)$$

OSSERVAZIONE 2.1. In due dimensioni non vi può essere condensazione perché la densità di stati è costante in energia; infatti per $p^2 = p_i^2 + p_j^2$:

$$d\mathcal{E} = \frac{p dp}{m} \Rightarrow dp_i dp_j = 2\pi p dp = 2\pi m d\mathcal{E}$$

Per $\mu \rightarrow 0$ e per $T < T_c$, ricordando che le particelle nel condensato hanno energia nulla, l'energia media è:

$$E = \int_0^{+\infty} \frac{\rho(\mathcal{E}) d\mathcal{E}}{\exp(\mathcal{E}/\kappa_B T) - 1} = \frac{4\pi V g \sqrt{2} m^{3/2}}{h^3} (\kappa_B T)^{3/2} \kappa_B T \int_0^{+\infty} \frac{x^{3/2} dx}{e^x - 1} \approx 0.77 \cdot N \kappa_B T \left(\frac{T}{T_c} \right)^{3/2} \propto T^{5/2} \quad (2.4.4)$$

da cui la capacità termica è:

$$c_V \approx 1.9 \cdot N \kappa_B \left(\frac{T}{T_c} \right)^{3/2} = 1.9 \cdot N^* \kappa_B \propto T^{3/2} \quad (2.4.5)$$

Per T grande, però, c_V deve tenere a $3N\kappa_B/2$; l'andamento trovato sopra cambia bruscamente per $T \sim T_c$.

Infine, la pressione si ottiene a partire dalla formula valida per tutti i gas perfetti a dispersione quadratica:

$$P = \frac{2}{3} \frac{E}{V} \approx 0.513 \cdot \frac{N \kappa_B T}{V} \left(\frac{T}{T_c} \right)^{3/2} \quad (2.4.6)$$

Essendo calcolata a $\mu(P, T) = 0$, questa identifica la curva di coesistenza tra stato gassoso non degenere e del condensato di Bose-Einstein.

2.4.2 Oscillatori in una scatola

L'Hamiltoniano di singolo oscillatore è:

$$H = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + \frac{m\omega^2 \mathbf{x}^2}{2} \quad (2.4.7)$$

L'energia media classica è data dal principio di equipartizione ed è $E = 3N\kappa_B T$, mentre l'energia quantizzata per singola particella è $E_n = (n + 1/2)\hbar\omega$.

La funzione di partizione di singola particella, quindi, è:

$$Z_1 = \sum_{n=0}^{+\infty} \exp \left[- \left(n + \frac{1}{2} \right) \frac{\hbar\omega}{\kappa_B T} \right] = \frac{1}{2 \sinh(\hbar\omega/\kappa_B T)} \quad (2.4.8)$$

Da questa, si ottiene energia media per oscillatore:

$$E = \frac{1}{2}\hbar\omega + \frac{\hbar\omega}{\exp(\hbar\omega/\kappa_B T) - 1} = \left(\bar{n} + \frac{1}{2} \right) \hbar\omega \quad (2.4.9)$$

Dall'ultima, si ha che gli oscillatori seguono la statistica di Bose-Einstein con $\mu = 0$:

$$\bar{n}(\omega) = \frac{1}{\exp(\hbar\omega/\kappa_B T) - 1} \quad (2.4.10)$$

2.4.3 Corpo nero

Si usa gas di oscillatori come modello per campo elettromagnetico: si vede campo come un oscillatore con diversi livelli popolati secondo la statistica \bar{n} , o come unico livello popolato da \bar{n} fotoni.

Essendo $\mu = 0$, non esiste legge di conservazione per numero totale di quasiparticelle: se ne possono creare e distruggere a piacimento.

Inserendo gas in scatola con pareti perfettamente assorbenti (quindi con condizione di annullamento ai bordi), la legge di dispersione è $\omega = ck$, quindi $\mathcal{E} = cp$.

Allora elemento di spazio delle fasi è:

$$d\Gamma = 2V \frac{4\pi p^2 dp}{h^3} = V \frac{\omega^2 d\omega}{\pi^2 c^3} \rho(\omega) d\omega \quad (2.4.11)$$

dove il fattore 2 è perché esistono due modi possibili di propagazione, linearmente indipendenti fra loro, per il campo (circolare destra e circolare sinistra), associata allo spin del fotone.

La densità di energia per unità di volume è ottenuta moltiplicando energia del singolo fotone per numero di occupazione e densità (a meno di V), trascurando energia $\hbar\omega/2$ che non è misurabile e farebbe divergere energia totale. Quindi:

$$u(\omega)d\omega = \frac{\rho(\omega)}{V} \bar{n}(\omega) \hbar\omega d\omega = \frac{\hbar\omega^3}{\exp(\hbar\omega/\kappa_B T) - 1} \frac{d\omega}{\pi^2 c^3} \quad (2.4.12)$$

Questa è la **legge di Planck** per radiazione di corpo nero.

Integrando sulle frequenze, si ha energia totale del corpo nero in funzione della temperatura:

$$E = \int_0^{+\infty} u(\omega) d\omega = \sigma T^4 \quad (2.4.13)$$

con σ **costante di Stefan-Boltzmann**. Il calore specifico è

$$c_V = \frac{\partial E}{\partial T} \propto T^3 \quad (2.4.14)$$

e diverge con T perché N non è fissato e ω non ha limite superiore, quindi si possono aggiungere quasiparticelle con energia grande a piacere. Il limite classico per alte T non si osserva perché gli oscillatori trattati sono infiniti.

3 VIBRAZIONI, TRASPORTO E RUMORE NEI CRISTALLI

3.1 Modelli di Einstein e Debeye

Si modellano atomi di un cristallo come oscillatori armonici indipendenti; classicamente $c_V = 3N\kappa_B$ (in base a quanto trovato nel capitolo precedente) che è la **legge di Dulong-Petit**.

Sperimentalmente, però, si vede che $c_V \rightarrow 0$ per $T \rightarrow 0$. Per gas di oscillatori, si è visto che:

$$E = E_0 + 3N \frac{\hbar\omega}{\exp(\hbar\omega/\kappa_B T) - 1}$$

che soddisfa $c_V \rightarrow 0$ per $T \rightarrow 0$ e $c_V \rightarrow 3N\kappa_B$ per $T \rightarrow +\infty$. Questo è il **modello di Einstein**.

Anche questo è in disaccordo con gli esperimenti perché $c_V \rightarrow 0$ proporzionalmente a T^3 , non esponenzialmente.

L'errore è trattare oscillatori indipendenti: così facendo, ω non dipende dalla densità, quindi l'energia non dipende dal volume \Rightarrow compressibilità infinita.

Nel **modello di Debeye**, gli oscillatori sono accoppiati e i *fononi* sono i modi di oscillazione collettiva degli atomi.

La lunghezza d'onda dei fononi è *limitata superiormente* dalla dimensione del solido e *inferiormente* dal passo del reticolo del cristallo.

3.1.1 Modello di Debeye continuo

Si tratta modello di Debeye per $k \rightarrow 0$ per poter approssimare reticolo come continuo. Per mezzi continui: $\partial_t \rho + \nabla(\rho \mathbf{v}) = 0$ e $\rho \partial_t \mathbf{v} + \nabla P = 0$. Se pressione e densità si discostano di poco dall'equilibrio, cioè $P = P_0 + P'$ e $\rho = \rho_0 + \rho'$: $\nabla P' + \rho_0 \partial_t \mathbf{v} = 0$ e $\partial_t \rho' + \rho_0 \nabla \cdot \mathbf{v} = 0$.

Si assume che ρ dipenda solo da P ; sviluppando: $\rho \simeq \rho(P_0) + P' \partial_P \rho$, con $\rho_0 \equiv \rho(P_0)$. Quindi deve valere $\rho' = P' \partial_P \rho \equiv P'/c^2$, dove $c^2 \equiv \partial_P P = 1/k\rho$, in cui $k = k_T = k_V$ è la compressibilità.

Le equazioni differenziali diventano:

$$\begin{cases} c^2 \nabla \rho' + \rho_0 \frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} = 0 \\ \frac{\partial \rho'}{\partial t} + \rho_0 \nabla \cdot \mathbf{v} = 0 \end{cases} \implies \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \rho'}{\partial t^2} - \nabla^2 \rho' = 0 \quad (3.1.1)$$

L'equazione di d'Alambert è ottenuta sottraendo la divergenza della prima e la derivata parziale temporale della seconda. Una base per le soluzioni sono le onde piane con

$$\rho'(t, \mathbf{x}) \propto e^{-(\omega t - \mathbf{q} \cdot \mathbf{x})}, \quad \omega = cq \quad (3.1.2)$$

I fononi sono bosoni con legge di dispersione uguale a quella dei fotoni in una scatola. La loro densità spettrale è identica a meno di fattore di molteplicità. Nel conteggio, bisogna includere modi di propagazione trasversi e propagazione longitudinale, la quale avrà, in generale, velocità diversa:

$$\begin{aligned} u(\omega) d\omega &= \frac{\hbar\omega}{\exp(\hbar\omega/\kappa_B T) - 1} \rho(\omega) d\omega = \left(\frac{1}{c_L^3} + \frac{2}{c_T^3} \right) \frac{V \hbar \omega^3}{\exp(\hbar\omega/\kappa_B T) - 1} \frac{d\omega}{2\pi^2} \\ &= \frac{3V}{2\pi^2 c^3} \frac{\hbar \omega^3 d\omega}{\exp(\hbar\omega/\kappa_B T) - 1} \end{aligned} \quad (3.1.3)$$

Nell'ultima uguaglianza, si è considerata velocità media \bar{c} per semplificare trattazione.

Si calcola energia totale per basse temperature, ossia $\kappa_B T \ll \hbar\omega_{\max} = \frac{hc}{\lambda_{\min}}$ ¹ e si ottiene:

$$E = E_0 + \int_0^{+\infty} u(\omega) d\omega \propto T^4 \Rightarrow c_V \propto T^3 \quad (3.1.4)$$

in accordo con gli esperimenti.

Si sa che per modi ad alta frequenza, il calore specifico dipende dal numero totale dei modi, non dalla loro distribuzione, quindi si estende integrale della densità fino a una frequenza di taglio definita, detta **frequenza di Debye**, definita da:

$$3N = \int_0^{\omega_m} \rho(\omega) d\omega \quad (3.1.5)$$

Questa dipende dal materiale e dalla velocità media del suono in tale materiale:

$$\omega_m = 2\pi\bar{c} \left(\frac{3N}{4\pi V} \right)^{1/3} \quad (3.1.6)$$

3.2 Equazione del trasporto di Boltzmann

Se f distribuzione nello spazio delle fasi per sistema conservativo, il teorema di Liouville permette di scrivere:

$$f(t + dt, \mathbf{x} + d\mathbf{x}, \mathbf{v} + d\mathbf{v}) = f(t, \mathbf{x}, \mathbf{v})$$

Si cerca quantità che tenga conto del lasciare poco fuori equilibrio il sistema; questa deve essere t.c.:

- sia proporzionale alla distanza del sistema dall'equilibrio;
- faccia tendere sistema verso equilibrio;
- tenga conto del tempo caratteristico τ_c degli urti tra particelle che ristabiliscono l'equilibrio.

La forma più semplice è quella della derivata collisionale:

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{coll}} = -\frac{f - f_0}{\tau_c} \quad (3.2.1)$$

con f_0 distribuzione all'equilibrio. In assenza di capi, questa ha soluzione

$$f(t) - f_0 = [f(0) - f_0] e^{-t/\tau_c} \quad (3.2.2)$$

Il teorema di Liouville si generalizza come:

$$f(t + dt, \mathbf{x} + d\mathbf{x}, \mathbf{v} + d\mathbf{v}) - f(t, \mathbf{x}, \mathbf{v}) = \left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{coll}} dt \quad (3.2.3)$$

Da questa si ottiene l'**equazione del trasporto di Boltzmann**:

¹Questa condizione equivale a richiedere che il contributo della coda dello spettro sia molto piccolo; in questo modo, si lega la temperatura alla spaziatura del reticolo.

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \frac{d\mathbf{r}}{dt} \cdot \nabla_{\mathbf{r}} f + \frac{d\mathbf{v}}{dt} \cdot \nabla_{\mathbf{v}} f = \left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{coll}} \quad (3.2.4)$$

Le soluzioni stazionarie si ottengono ponendo $\partial_t f = 0$.

Unidimensionalmente, lungo x , si ha:

$$v_x \frac{\partial f}{\partial x} + \dot{v}_x \frac{\partial f}{\partial v_x} = \frac{f - f_0}{\tau_c} \Rightarrow f = f_0 - \tau_c \left(a \frac{\partial f}{\partial v_x} + v \frac{\partial f}{\partial x} \right)$$

con $a = \dot{v}_x$. Si assume sistema poco fuori equilibrio, cioè $f \simeq f_0 + \Delta$, quindi, compiendo errore al secondo ordine nelle derivate:

$$f = f_0 - \tau_c \left(a \frac{\partial f_0}{\partial v_x} + v \frac{\partial f_0}{\partial x} \right) \quad (3.2.5)$$

3.2.1 Conducibilità elettrica

Gas di elettroni portato di poco fuori equilibrio da debole campo elettrico. Si usa equazione del trasporto per calcolare la conducibilità elettrica.

La trattazione è semi-classica perché si tratteranno elettroni come particelle, sotto l'assunzione che la lunghezza d'onda di de Broglie degli elettroni sia molto più piccola della lunghezza caratteristica su cui variano statistica e potenziale elettrico.

Da argomenti di parità, si mostra che la correzione alle autoenergie svanisce al primo ordine in teoria delle perturbazioni, cioè per piccoli campi, la struttura dei livelli energetici è invariata.

Si assume che gli elettroni siano localmente distribuiti secondo la Fermi-Dirac:

$$f_0 = \frac{1}{\exp[(\mathcal{E} - \mu)/\kappa_B T] + 1} \quad (3.2.6)$$

Inoltre, si assume che potenziale chimico e temperatura siano uniformi nello spazio: $\partial_x \mu = \partial_x T = 0$. Si ricorda ancora che l'energia è indipendente da x al primo ordine perturbativo.

Si ha:

$$\partial_x f_0 = \frac{\partial f_0}{\partial \mu} \frac{\partial \mu}{\partial x} + \frac{\partial f_0}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial x} = 0; \quad \partial_{v_x} f_0 = \frac{\partial f_0}{\partial \mathcal{E}} \frac{\partial \mathcal{E}}{\partial v_x} = m v_x \frac{\partial f_0}{\partial \mathcal{E}}$$

Usando $a = eE/m$, si trova:

$$f = f_0 - \tau_c e E v_x \frac{\partial f_0}{\partial \mathcal{E}} \quad (3.2.7)$$

Per basse temperature, a la Fermi-Dirac è un gradino, quindi $\partial_{\mathcal{E}} f_0 = -\delta(\mathcal{E} - E_f)$; la densità di corrente è:

$$\begin{aligned} dJ &= (2s+1) e v_x f \frac{d\Gamma}{d^3x} = 2 e v_x f \frac{d^3p}{h^3} \\ \Rightarrow J &= 2e \int v_x f \frac{d^3p}{h^3} = 2e \int v_x f_0 \frac{d^3p}{h^3} + 2e^2 E \tau_c \int v_x^2 \delta(\mathcal{E} - E_f) \frac{d^3p}{h^3} \end{aligned} \quad (3.2.8)$$

Il primo integrale svanisce per integranda dispari in v_x , quindi:

$$\begin{aligned} J &= 2e^2 E \tau_c \int v^2 \cos^2 \theta \delta(\mathcal{E} - E_f) \frac{2\pi p^2 dp \sin \theta d\theta}{h^3} \\ &= \frac{2e^2 E \tau_c}{4\pi^2 \hbar^3} \int \frac{2\mathcal{E}}{m} \cos^2 \theta \delta(\mathcal{E} - E_f) p^2 dp d\cos \theta = \frac{2e^2 E \tau_c}{3m\pi^2 \hbar^3} \int \mathcal{E} \delta(\mathcal{E} - E_f) p^2 dp \quad (3.2.9) \\ &= \frac{2e^2 E \tau_c}{3\pi^2 \hbar^3} \sqrt{2m} \int \mathcal{E}^{3/2} \delta(\mathcal{E} - E_f) d\mathcal{E} = \frac{2e^2 E \tau_c}{3\pi^2 \hbar^3} \sqrt{2m} E_f^{3/2} = \frac{e^2 \tau_c N}{mV} E \end{aligned}$$

con E campo elettrico. Da questa, si ottiene la **conducibilità elettrica**:

$$\sigma = \frac{J}{E} = \frac{e^2 \tau_c}{m} \frac{N}{V} \quad (3.2.10)$$

3.2.2 Conducibilità termica

Conducibilità termica κ_T è definita da:

$$J_Q = -\kappa_T \frac{dT}{dx} \quad (3.2.11)$$

Essendo interessati al solo trasporto di entropia, si toglie il potenziale chimico all'energia totale:

$$J_Q = \int (\mathcal{E} - \mu) f v_x \frac{d^3}{h^3} \quad (3.2.12)$$

In questo caso, non si può avere T uniforme altrimenti non si avrebbe corrente termica. In assenza di campi, si ha $a = 0$, quindi l'equazione del trasporto è:

$$f = f_0 - \tau_c v_x \frac{\partial f_0}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial x} \quad (3.2.13)$$

Non si può fare neanche più uso dell'approssimazione della Fermi-Dirac come gradino perché l'integrale farebbe 0; tramite conti con espressione completa della statistica, si ha:

$$J_Q = -\frac{dT}{dx} \kappa_B^2 T \frac{\pi^2}{3} \frac{N}{V} \frac{\tau_c}{m} \quad (3.2.14)$$

da cui:

$$\kappa_T = \frac{\pi^2}{3} \frac{N}{mV} \kappa_B^2 T \tau_c \quad (3.2.15)$$

Il rapporto tra le due conducibilità, a meno di T , dipende solo da costanti fondamentali; la relazione che esprime tale rapporto è la **relazione di Wiedmanan-Franz**:

$$\frac{\kappa_T}{T\sigma} = \frac{\pi^2}{3} \left(\frac{\kappa_B}{e} \right)^2 \quad (3.2.16)$$

3.3 Fluttuazioni

In generale, fluttuazioni del numero di particelle per gas perfetto sono date da:

$$\langle (\Delta N)^2 \rangle = -\kappa_B T \left(\frac{\partial^2 \Omega}{\partial \mu^2} \right)_{TV} \quad (3.3.1)$$

mentre per numero di occupazione del singolo stato si ha:

$$\langle (\Delta n)^2 \rangle = -\kappa_B T \left(\frac{\partial^2 \Omega_Q}{\partial \mu^2} \right)_{TV} \quad (3.3.2)$$

Visto che $\bar{n}_q = -\partial_\mu \Omega_q$, si ha:

$$\langle (\Delta n)^2 \rangle = \kappa_B T \left(\frac{\partial \bar{n}_q}{\partial \mu} \right)_{TV} \quad (3.3.3)$$

Nel caso particolare di statistiche di Fermi-Dirac o Bose-Einstein:

$$\langle (\Delta n)^2 \rangle = \kappa_B T \frac{\partial \bar{n}}{\partial \mu} = \frac{\exp [(\mathcal{E} - \mu) \kappa_B T]}{(\exp [(\mathcal{E} - \mu) / \kappa_B T] \pm 1)^2} = \bar{n} \mp \bar{n}^2 \quad (3.3.4)$$

dove il $-$ è per i fermioni, mentre $+$ per i bosoni.

ESEMPIO 3.1 — IL CONTO PER I FOTONI. Si mostra che per fotoni (bosoni) vale $\langle (\Delta n)^2 \rangle \propto \bar{n}^2$ come trovato sopra.

Per farlo, si considerano N sorgenti che emettono radiazione non-coerente, che fa interferenza in un punto dello spazio. Il campo elettrico, per ampiezze uguali, è $E = \sum_{j=1}^N \varepsilon e^{i\phi_j}$. Numero di fotoni proporzionale a intensità media della radiazione, a sua volta proporzionale a $\langle |E|^2 \rangle$; si ha:

$$|E|^2 = \sum_{j=1}^N \varepsilon e^{i\phi_j} \sum_{l=1}^N \varepsilon e^{-i\phi_l} = \varepsilon^2 \left[N + \sum_{l \neq j} e^{i(\phi_j - \phi_l)} \right] = \varepsilon^2 \left[N + 2 \sum_{j>l} \cos(\phi_j - \phi_l) \right]$$

Visto che il secondo termine ha media nulla, si ha: $\bar{n} \propto \langle |E|^2 \rangle = N\varepsilon^2$. Infine, essendo che:

$$\begin{aligned} \langle n^2 \rangle \propto \langle |E|^4 \rangle &= \varepsilon^4 \left\langle \left(N + 2 \sum_{j>l} \cos(\phi_j - \phi_l) \right)^2 \right\rangle = \varepsilon^4 \left(N^2 + 4N \left\langle \sum_{j>l} \cos(\phi_j - \phi_l) \right\rangle + 4 \left\langle \sum_{j>l} \cos^2(\phi_j - \phi_l) \right\rangle \right) \\ &= \varepsilon^4 \left(N^2 + 4 \frac{1}{2} \frac{N(N-1)}{2} \right) = \varepsilon^4 (2N^2 - N) \sim 2\varepsilon^4 N^2 \end{aligned}$$

Quindi si riottiene effettivamente $\langle (\Delta n)^2 \rangle \propto \varepsilon^4 N^2 = \bar{n}^2$.

Si ripete ragionamento per g celle dello spazio delle fasi più che per singolo stato. Assumendo che celle vicine abbiano energie simili, quindi numeri di occupazione simili, il numero di occupazione del gruppo di celle è $\bar{N} = g\bar{n}$.

Le fluttuazioni sono date da:

$$\langle (\Delta N)^2 \rangle = \kappa_B T \left(\frac{\partial \bar{N}}{\partial \mu} \right)_{TV} = \kappa_B T g \left(\frac{\partial \bar{n}}{\partial \mu} \right)_{TV} = g(\bar{n} \pm \bar{n}^2) = \bar{N} \pm \frac{\bar{N}^2}{g}$$

Per stimare g in situazione sperimentale, si indica con S area della sorgente e misurare entro angolo solido $\Delta\Omega$. Per T tempo di misura, il volume dello spazio interessato dai fotoni è $V = ScT$, mentre la larghezza degli impulsi è $\Delta p = h\Delta\nu/c \sim h/(c\tau_c)$ con $\Delta\nu$ larghezza di banda e τ_c tempo di coerenza. Allora:

$$g = \frac{V p^2 \Delta p \Delta\Omega}{h^3} = \frac{S \Delta\Omega}{\lambda^2} \frac{T}{\tau_c} \equiv \frac{S'}{A_c} \frac{T}{\tau_c} \quad (3.3.5)$$

Si nota che g è il prodotto di coerenza spaziale per coerenza temporale.

3.3.1 Esperimento di Hanbury, Brown e Twiss

Siano R_1, R_2 due rivelatori a distanza d variabile in modo che possano entrare e uscire dall'area di coerenza. Siano N_1, N_2 due contatori che misurano in un certo intervallo temporale. Il segnale emesso è inviato a correlatore che restituisce $\bar{c} = \langle (N_1 - \bar{N}_1)(N_2 - \bar{N}_2) \rangle$.

Assumendo di essere in area di coerenza ($\Rightarrow g$ è ottenuto interamente da T/τ_c) ed essendo i fotoni dei bosoni: $\langle (N - \bar{N})^2 \rangle = N + \bar{N}^2/g$; per $N = N_1 + N_2$:

$$\begin{aligned} \langle (N_1 + N_2 - \bar{N}_1 - \bar{N}_2)^2 \rangle &= \bar{N}_1 + \bar{N}_2 + \frac{(\bar{N}_1 + \bar{N}_2)^2}{g} \\ \Rightarrow \bar{c} &= \langle (N_1 - \bar{N}_1)(N_2 - \bar{N}_2) \rangle = \frac{\bar{N}_1 \bar{N}_2}{g} \end{aligned}$$

3.3.2 Introduzione al rumore Johnson e teorema di Wiener-Chinčĭn

All'equilibrio termodinamico, il movimento collettivo dei portatori di carica deve avere media nulla. La differenza di potenziale termica residua in assenza di campi esterni è, quindi, dovuta a fluttuazioni statistiche espresse da $\langle(\Delta V)^2\rangle = 4R\kappa_B T\Delta f$, con Δf larghezza di banda.

Si considera linea di trasmissione di lunghezza L e chiusa da due resistenze R uguali, con un ramo a terra; questa irraggia per effetto Joule la potenza ottenuta dal campo em che percepisce. I modi equispaziati del campo sono dati da $L = n\lambda/2$, $\lambda = c/f$ e $f = cn/(2L)$.

Per ampiezza Δf , si osservano $2L\Delta f/c$ modi; all'equilibrio termico, ciascuno di questi ha energia termica data da:

$$\bar{E} = hf\bar{n} = \frac{hf}{\exp(hf/\kappa_B T) - 1} \quad (3.3.6)$$

Sviluppando per basse frequenze ($hf \ll \kappa_B T$), si ha $E \sim \kappa_B T$ e l'energia media dei modi è:

$$\bar{E}_{\Delta f} = \kappa_B T \frac{2L}{c} \Delta f \quad (3.3.7)$$

Ogni resistenza riceve metà energia in tempo L/c , quindi la potenza che ciascuna riceve è $P_{\Delta f} = \kappa_B T\Delta f$, che sarà riemessa per effetto Joule: $RI^2 = \bar{V}^2/4R = \kappa_B T\Delta f$. Da questa si ottiene espressione per fluttuazioni statistiche riportata all'inizio. Si vuole applicare questo al gas di elettroni.

Si considera potenziale $V(t)$ che fluttua nel tempo, misurato per tempo T ; sviluppando in serie di Fourier:

$$V(t) = \sum_{n=1}^{+\infty} (a_n \cos(2\pi f_n t) + b_n \sin(2\pi f_n t)), \quad f_n = \frac{n}{T} \quad (3.3.8)$$

Nota: $\langle \cdot \rangle_t$ indica media temporale, mentre $\langle \cdot \rangle_s$ indica media statistica su ensemble di misure.

La potenza dissipata per componetne spettrale da un generico elemento resistivo è:

$$\begin{aligned} P_n &= \frac{1}{R} \left\langle (a_n \cos(2\pi f_n t) + b_n \sin(2\pi f_n t))^2 \right\rangle_t = \frac{a_n^2 + b_n^2}{2R} \\ \Rightarrow \langle P_n \rangle_s &= \frac{\langle a_n^2 \rangle_s + \langle b_n^2 \rangle_s}{2R} \end{aligned} \quad (3.3.9)$$

Le componenti con diverso n si mediano a ⁰¹; complessivamente, la potenza dissipata è:

$$\frac{\langle V^2(t) \rangle_s}{R} = \sum_n \langle P_n \rangle_s = \frac{1}{R} \sum_n \frac{\langle a_n^2 \rangle_s + \langle b_n^2 \rangle_s}{2} \equiv \sum_n G(f_n) \Delta f \quad (3.3.10)$$

con $G(f_n)$ **densità spettrale**. Per trovare la sua forma esplicita, si considera trasformata di Fourier, su intervallo temporale T di campionamento, di una generica grandezza dipendete dal tempo $x(t)$:

$$x(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} df \tilde{x}_t(f) e^{2\pi i f t}$$

¹I doppi prodotti sono tutti nulli perché quelli con diverso n contribuiscono in maniera indipendente.

con $x(t) \neq 0$ solamente in $[-T/2, T/2]$. Se x è reale, il modulo quadro della sua trasformata è pari e, per Parseval:

$$\int_{-T/2}^{+T/2} x^2(t) dt = \int_{-\infty}^{+\infty} |\tilde{x}_t|^2 df = 2 \int_0^{+\infty} |\tilde{x}|^2 df$$

La media temporale è data da:

$$\langle x^2 \rangle_t = \lim_{T \rightarrow +\infty} \frac{1}{T} \int_{-T/2}^{+T/2} x^2(t) dt = \lim_{T \rightarrow +\infty} \frac{2}{T} \int_0^{+\infty} |\tilde{x}_T|^2 df$$

Mediando anche sull'ensemble:

$$\langle \langle x^2 \rangle_t \rangle_s = \int_0^{+\infty} \lim_{T \rightarrow +\infty} \frac{2}{T} \langle |\tilde{x}_T|^2 \rangle df = \int_0^{+\infty} G(f) df$$

D'altra parte si può scrivere la correlazione temporale come:

$$\begin{aligned} c(\tau) &= \langle \langle x(t)x(t+\tau) \rangle_t \rangle_s = \left\langle \lim_{T \rightarrow +\infty} \frac{1}{T} \int_{-T/2}^{+T/2} x(t)x(t+\tau) dt \right\rangle_s \\ &= \left\langle \lim_{T \rightarrow +\infty} \frac{1}{T} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-T/2}^{+T/2} \tilde{x}_T(f) e^{2\pi i f t} \tilde{x}_T(f') e^{2\pi i f'(t+\tau)} df df' dt \right\rangle_s \\ &= \left\langle \lim_{T \rightarrow +\infty} \frac{1}{T} \int_{-\infty}^{+\infty} df' e^{2\pi i f' \tau} \int_{-\infty}^{+\infty} df \tilde{x}_T(f) \tilde{x}_T(f') \int_{-T/2}^{+T/2} dt e^{2\pi i (f+f')t} \right\rangle_s \end{aligned}$$

Visto che l'ultimo integrale è una δ di Dirac:

$$c(\tau) = \left\langle \lim_{T \rightarrow +\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} df \tilde{x}_T(f) \tilde{x}_T(-f) e^{2\pi i f \tau} \right\rangle_s = \left\langle \lim_{T \rightarrow +\infty} \frac{2}{T} \int_0^{+\infty} df |\tilde{x}_T(f)|^2 \cos(2\pi f \tau) \right\rangle_s \quad (3.3.11)$$

Questo è il **teorema di Wiener-Chinčĭn**, che afferma che la densità spettrale di energia di un segnale coincide con la coseno-trasformata della funzione di autocorrelazione del segnale stesso.

In genere, per sistemi sottoposti a perdita di coerenza nell'evoluzione temporale, si ha $c(\tau) = c(0)e^{-\tau/\tau_c}$, quindi:

$$G(f) = 4 \int_0^{+\infty} c(0)e^{-\tau/\tau_c} \cos(2\pi f \tau) d\tau = \frac{4c(0)\tau_c}{1 + (2\pi f \tau_c)^2} \quad (3.3.12)$$

che è circa costante fino a frequenze $\sim 1/(2\pi\tau_c)$ e trascurabile sopra.

3.3.3 Rumore Johnson

Si considera filo con $N = Sln$ elettroni (area \times lunghezza \times densità); la corrente e resistenza sono:

$$J = \frac{e^2 n \tau_c}{m} E ; \quad R = \frac{l}{S \sigma_s} = \frac{lm}{ne^2 \tau_c S}$$

Allora la differenza di potenziale è:

$$V = RSJ = RSnev_x = \frac{Re}{l} \sum_{i=1}^N \langle \Delta v_{x,i} \rangle_{(f, f+\Delta f)}$$

Per la funzione di autocorrelazione, si assume la fomra:

$$c(\tau) = \langle \langle v_{x,i}(t) v_{x,i}(t+\tau) \rangle_s \rangle_t \stackrel{!}{=} v_{x,i}^2 e^{-\tau/\tau_c}$$

Usando teorema di Wiener-Chinčin e teorema di equipartizione:

$$G_i = \frac{4\langle v_{x,i}^2 \rangle \tau_c}{1 + 2\pi f \tau_c} \approx 4 \frac{\kappa_B T}{m} \tau_c \quad (3.3.13)$$

Per $f\tau_c \ll 1$, la distribuzione in ptenza è costante in frequenza (spettro bianco), quindi in $(f, f + \Delta f)$:

$$\langle \Delta v_{x,i} \rangle_{f, f+\Delta f} \approx G_i \Delta f$$

Unendo tutto, si ottiene:

$$\langle V_{\Delta f}^2 \rangle_t = \frac{R^2 e^2}{l^2} \sum_{i=1}^N 4 \frac{\kappa_B T}{m} \tau_c \Delta f = 4 \kappa_B T R \Delta f \quad (3.3.14)$$

Il rumore termico è predominante nello studio delle proprietà del trasporto di un conduttore.

3.3.4 Rumore shot

Per basse correnti, si osserva natura discreta dei portatori di carica e si parla di **rumore shot**. In tempo di misura T , la corrente è $\langle I \rangle = \langle n \rangle \frac{e}{T}$. Le fluttuazioni nella corrente dipendono dalle fluttuazioni del numero di elettroni medio misurato.

La probabilità di misurare n elettroni in intervallo temporale T diviso in N intervalli uguali, dove N t.c. in intervallo T/N si misura solo un elettrone con probabilità p , è:

$$P(n, T) = \binom{N}{n} p^n (1-p)^{N-n} \quad (3.3.15)$$

che si approssima con Poissoniana per $p \ll 1$ e $N \gg 1$:

$$P(n, T) = \frac{\langle n \rangle^n}{n!} e^{-\langle n \rangle}, \quad \langle (\Delta n)^2 \rangle = \langle n \rangle \quad (3.3.16)$$

La densità spettrale del ruimore shot è:

$$G(f) = 2e \langle I \rangle \quad (3.3.17)$$

Il rumore shot è più significativo del Johnson a temperatura ambiente nel caso in cui $\Delta V = RI > 2\kappa_B T/e \approx 50$ mV.

4 SOLIDI CRISTALLINI

4.1 Livelli energetici di un cristallo

Si risolve equazione di Shrödinger più completa per livelli elettronici; l'Hamiltoniano deve contenere parte cinetica di elettroni e nuclei e componente di interazione Coulomniana tra di essi:

$$H_0 = T_e + T_N + V_{ee} + V_{NN} + V_{eN}$$

$$= -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_i^2 - \frac{\hbar^2}{2M} \sum_i \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + \frac{1}{2} \sum_{l \neq m} \frac{Z_l Z_m e^2}{|\mathbf{R}_l - \mathbf{R}_m|} - \sum_{i,l} \frac{Z_l e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_l|} \quad (4.1.1)$$

Quindi si risolve $H_0 \psi = E \psi$ in approssimazione non-relativistica. Oltre ad approssimazione non-relativistica, si assume che la funzione d'onda fattorizzi come $\psi(\vec{r}, \vec{R}) = F(\vec{R}) \phi_n(\vec{r}, \vec{R})$ e che \vec{R} sia un parametro in ϕ_n ¹ e non variabile. Questa è l'**approssimazione di Born-Oppenheimer** ed è giustificata dal fatto che i nuclei, molto più pensati degli elettroni, sono approssimabili come fermi nello studio del moto degli elettroni stessi. Allora:

$$\nabla_{\vec{R}}^2 \psi \equiv \phi_n \nabla_{\vec{R}}^2 F + 2 \nabla_{\vec{R}} \phi_n \cdot \nabla_{\vec{R}} F + F \nabla_{\vec{R}}^2 \phi_n = \phi_n \nabla_{\vec{R}}^2 F \quad (4.1.2)$$

Complessivamente, l'equazione di Shrödinger è data da:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} F(\vec{R}) \nabla_{\vec{r}}^2 \phi_n(\vec{R}, \vec{r}) + (V_{ee} + V_{eN} + V_{NN}) F(\vec{R}) \phi_n(\vec{R}, \vec{r}) +$$

$$-\frac{\hbar^2}{2M} \phi_n(\vec{R}, \vec{r}) \nabla_{\vec{R}}^2 F(\vec{R}) = E F(\vec{R}) \phi_n(\vec{R}, \vec{r}) \quad (4.1.3)$$

Dividendo ambo i membri per ψ e includendo termini nucleari nell'autoenergia:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\nabla_{\vec{r}}^2 \phi_n}{\phi_n} + V_{ee} + V_{eN} = E_n(\vec{R}) \quad (4.1.4)$$

Trovate le autoenergie, si può scrivere equazione di Shrödinger per il nucleo:

$$-\frac{\hbar^2}{2M} \frac{\nabla_{\vec{R}}^2 F(\vec{R})}{F(\vec{R})} + V_{NN} + E_n(\vec{R}) = E \quad (4.1.5)$$

Tuttavia non si è ancora in grado di risolvere quella per gli elettroni, nonostante le semplificazioni. Si assume, ulteriormente, che gli elettroni siano indipendenti, ossia che la funzione d'onda elettronica si scriva come prodotto delle funzioni d'onda per singolo elettrone. Avendo a che fare con fermioni, questa scomposizione deve risultare antisimmetrica per scambio delle particelle. Questa si ricava dal **determinante di Slater**:

$$\phi_n(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \phi_1(\mathbf{r}_1) & \phi_1(\mathbf{r}_2) & \cdots & \phi_1(\mathbf{r}_n) \\ \phi_2(\mathbf{r}_1) & \phi_2(\mathbf{r}_2) & \cdots & \phi_2(\mathbf{r}_n) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_n(\mathbf{r}_1) & \phi_n(\mathbf{r}_2) & \cdots & \phi_n(\mathbf{r}_n) \end{vmatrix} \quad (4.1.6)$$

L'Hamiltoniano ottenuto per la funzione d'onda elettronica è dato da:

$$H_{\text{HF}} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{\vec{r}}^2 + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} - \sum_{i,l} \frac{Z_l e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_l|} \quad (4.1.7)$$

¹Il pedice n in ϕ_n sta ad indicare il generico livello energetico n -esimo a cui tale funzione d'onda fa riferimento.

Applicandolo alla funzione d'onda fattorizzata, si ottiene l'**Hamiltoniano di Hartree-Fock**:

$$\begin{aligned}\hat{H}_{\text{HF}}\phi_i(\vec{r}) = & -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_{\vec{r}}^2\phi_i(\vec{r}) - \sum_l \frac{Z_l e^2}{|\vec{r} - \mathbf{R}_l|}\phi_i(\vec{r}) + e^2 \sum_{j \neq i} \int \frac{\phi_j^*(\vec{r}')\phi_j(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r' \phi_i(\vec{r}) \\ & - e^2 \sum_{j \neq i} \int \frac{\phi_j^*(\vec{r}')\phi_i(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r' \phi_j(\vec{r})\end{aligned}\quad (4.1.8)$$

I primi due termini rappresentano parte cinetica e interazione Coulombiana con i nuclei; il terzo termine è **termine di Hartree** e rappresenta la parte puramente moltiplicativa dell'interazione Coulombiana tra elettroni; l'ultimo termine, detto **di scambio**, assicura antisimmetria della funzione d'onda imponendo cambiamento di segno quando si scambiano due elettroni.

L'ultimo è problematico perché contiene la ϕ_i per cui si vuole risolvere; un metodo per trattare il problema è tramite **local density approximation**, in cui si media il potenziale nel termine di scambio sommando sulle ϕ_i e rinormalizzando. Così facendo, l'interazione Coulombiana si può scrivere tramite singolo potenziale $V(\vec{r})$ e l'equazione per le autoenergie si scrive in una forma standard:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_{\vec{r}}^2\phi_i(\vec{r}) + V(\vec{r})\phi_i(\vec{r}) = E_n\phi_i(\vec{r})\quad (4.1.9)$$

4.2 Reticoli e teorema di Bloch

In solidi cristallini, le posizioni di equilibrio degli atomi sono periodiche, quindi è periodico il potenziale a cui sono soggetti gli elettroni: $V(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = V(\mathbf{r})$, con \mathbf{R} set di vettori, esprimibile come $\mathbf{R} = n_1\mathbf{a}_1 + n_2\mathbf{a}_2 + n_3\mathbf{a}_3$. Gli \mathbf{a}_i definiscono una **cella unitaria**, definita come la più piccola struttura periodica identificabile in un cristallo. L'insieme $\{\mathbf{R}\}$ è detto **reticolo di Bravais**; non è assicurato che questo coincida con la forma del reticolo atomico, né che ogni cella unitaria contenga un singolo atomo. Per ogni set $\{\mathbf{R}\}$, si definisce **reticolo reciproco** il set $\{\mathbf{K}\}$ tale che

$$e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{R}} = 1$$

ESEMPIO 4.1. Per reticolo cubico con $\mathbf{a}_i = a_i\hat{x}_i$, il reticolo reciproco è dato da $\mathbf{b}_i = 2\pi\hat{x}_i/a_i$.

Si usa eq. 4.1.9 con ipotesi di periodicità per $V(\mathbf{r})$. L'impulso non va bene come numero quantico perché l'Hamiltoniano non commuta con \mathbf{p} sempre, ma solo per un generico sottogruppo di traslazioni. Questo significa che il potenziale $V(\mathbf{r})$ accoppia onde piane con impulsi diversi: per reticolo unidimensionale, gli elettroni entrano come onde piane di impulso \mathbf{q}_0 ed escono con impulso $|\mathbf{q}| = |\mathbf{q}_0|$ ma con angolo¹ $\alpha \neq \alpha_0$. La differenza di cammino ottico è $\delta = a(\cos\alpha - \cos\alpha_0)$, con $\cos\alpha = q_x/|\mathbf{q}|$ e $\cos\alpha_0 = q_{0,x}/|\mathbf{q}_0|$.

Per avere interferenza costruttiva, si impone che δ sia multiplo della lunghezza d'onda degli elettroni:

$$\delta = \frac{\mathbf{a} \cdot \Delta\mathbf{q}}{|\mathbf{q}|} \stackrel{!}{=} l\lambda \implies \Delta\mathbf{q} \cdot \mathbf{a} = 2\pi l \quad (?)$$

dove si è usato che $|\mathbf{q}| = |\mathbf{q}_0|$ e $\mathbf{a} = a\hat{x}$. Essendo $\Delta\mathbf{q} \cdot \mathbf{a} = 2\pi l$, allora $\Delta\mathbf{q} \in \{\mathbf{K}\}$; si assume, quindi, che le soluzioni a 4.1.9 siano combinazioni lineari di onde piane, i cui impulsi differiscono per un vettore in $\{\mathbf{K}\}$.

¹Immaginando reticolo disposto lungo asse \hat{x} , se gli elettroni arrivano dal semipiano negativo, questi individuano angolo α_0 con asse \hat{x} ; l'angolo in uscita α è formato simmetricamente rispetto ad asse \hat{y} con lo stesso asse \hat{x} .

Questo ansatz è formalizzato dal **teorema di Bloch**, secondo cui le soluzioni della 4.1.9 sono le cosiddette **funzioni di Bloch**, che si scrivono come:

$$\phi_{n,k}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} u_{n,k}(\mathbf{r}) \quad (4.2.1)$$

con $u_{n,k}$ funzione periodica sul reticolo, che rende periodica sul reticolo stesso anche $\phi_{n,k}$, a meno di una fase:

$$u_{n,k}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = u_{n,k}(\mathbf{r}) \implies \phi_{n,k}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \phi_{n,k}(\mathbf{r})$$

Dimostrazione. Si definisce set di operatori che rappresentano traslazioni discrete sul reticolo, per cui $[\hat{T}_{\mathbf{R}}, \hat{H}] = 0$. Per le autofunzioni simultanee dei due varrà: $\hat{T}_{\mathbf{R}}\phi = C(\mathbf{R})\phi$; inoltre, gli operatori di traslazione godono della proprietà di composizione: $\hat{T}_{\mathbf{R}}\hat{T}_{\mathbf{R}'} = \hat{T}_{\mathbf{R}+\mathbf{R}'} = \hat{T}_{\mathbf{R}}\hat{T}_{\mathbf{R}'}$, per cui vale anche $C(\mathbf{R})C(\mathbf{R}') = C(\mathbf{R} + \mathbf{R}')$. Sfruttando questa proprietà, ogni autovalore si può scrivere come:

$$C(\mathbf{R}) = C(\mathbf{a}_1)^{n_1} C(\mathbf{a}_2)^{n_2} C(\mathbf{a}_3)^{n_3} = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \quad (4.2.2)$$

dove $\mathbf{k} = x_1\mathbf{b}_1 + x_2\mathbf{b}_2 + x_3\mathbf{b}_3$ e $\mathbf{b}_i \cdot \mathbf{a}_j = 2\pi\delta_{ij}$, quindi $C(\mathbf{a}_i) = e^{2\pi i x_i}$.

Rimane da mostrare che gli x_i sono reali. Questo si ottiene dalla condizione di periodicità delle autofunzioni: $\phi(\mathbf{r} + N_i\mathbf{a}_i) = \phi(\mathbf{r})$; allo stesso tempo si ha l'ipotesi per cui

$$\phi_{n,k}(\mathbf{r} + N_i\mathbf{a}_i) = e^{i\mathbf{k}\cdot N_i\mathbf{a}_i} \phi_{n,k}(\mathbf{r})$$

per cui $e^{i\mathbf{k}\cdot N_i\mathbf{a}_i} \phi_{n,k}(\mathbf{r}) = \phi_{n,k}(\mathbf{r})$, che è verificata per $\mathbf{k} \cdot N_i\mathbf{a}_i = 2\pi l$, quindi $x_i = m_i/N_i$, con l, m interi. ■

Gli impulsi permessi per le autofunzioni di $\hat{H}, \hat{T}_{\mathbf{R}}$ sono un insieme approssimabile come continuo per N_i grandi, cioè cristalli infiniti e:

$$\mathbf{k} = \sum_{i=1}^3 \frac{m_i}{N_i} \mathbf{b}_i \quad (4.2.3)$$

4.3 Soluzione per \hat{H}_{HF} e bande energetiche

Si risolve l'equazione di Shrödinger perturbativamente. Essendo le funzioni di Bloch combinazioni lineari di onde piane, non sono autofunzioni dell'operatore impulso:

$$\langle \mathbf{r} | \hat{\mathbf{p}} | \psi_{n,k} \rangle = -i\hbar \nabla \psi_{n,k} = \hbar \mathbf{k} \psi_{n,k} - i\hbar e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \nabla u_{n,k}(\mathbf{r})$$

Riscrivendo numero d'onda traslando lungo il reticolo reciproco, cioè $\mathbf{k} = \mathbf{k}' + \mathbf{K}$, la funzione di Bloch diventa:

$$e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} u_{n,k}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}'\cdot\mathbf{r}} e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}} u_{n,k}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}'\cdot\mathbf{r}} u_{n,k'}(\mathbf{r})$$

dove l'ultima uguaglianza è data dalla periodicità delle u sul reticolo, essendo $\mathbf{K} \cdot \mathbf{R} = 2\pi n$. Tramite questa riscrittura, si nota che è presente arbitrarietà nella scelta del numero d'onda associato alle autofunzioni, cioè esiste relazione di equivalenza tra tutti i \mathbf{k} che differiscono tra di loro per un vettore in $\{\mathbf{K}\}$. Per eliminare tale ambiguità sugli autostati di \hat{H}_{HF} , ci si restringe a cella unitaria del reticolo reciproco. Si usa **cella di Wigner-Seitz**, definita univocamente come regione spaziale costruita attorno ad un nodo reticolare del reticolo di Bravais formata dai punti più vicini a tale nodo.

Riprendere da pagina 67, dopo immagine