

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	21
2.4.3	Corpo nero	21
3	Vibrazioni, trasporto e rumore nei cristalli	23
3.1	Modelli di Einstein e Debeye	23
3.1.1	Modello di Debeye	23
3.2	Equazione del trasporto di Boltzmann	25
3.2.1	Conducibilità elettrica	25
3.2.2	Conducibilità termica	26
3.3	Fluttuazioni	27
3.3.1	Esperimento di Hanbury, Brown e Twiss	28
3.3.2	Introduzione al rumore Johnson e teorema di Wiener-Chinčin	29
3.3.3	Rumore Johnson	30
3.3.4	Rumore shot	31
4	Solidi cristallini	32
4.1	Livelli energetici di un cristallo	32

4.2	Reticoli e teorema di Bloch	33
4.2.1	Cella di Wigner-Seitz e prima zona di Brillouin	34
4.2.2	Teorema di Bloch	34
4.3	Bande energetiche	36
4.3.1	Approccio perturbativo	36
4.3.2	Caso non-degenere	36
4.3.3	Caso degenere	37
4.4	Proprietà dei cristalli	38
4.4.1	Stati stazionari del reticolo	38
4.4.2	Velocità di stati stazionari	39
4.5	Fononi	40
4.5.1	Fononi ottici e acustici	41

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 $S = \kappa_B \log \Gamma$ (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: $d\mu = -S/NdT + V/NdP = -sdT + vdP$. 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:

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

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 $w(\mathcal{E}) = \frac{1}{\mathcal{E}} \rho(\mathcal{E}) e^{-\mathcal{E}/\kappa_B T}$ (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

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

¹ Visto 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

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.

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

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

$$\begin{aligned} f(\mu + \kappa_B T z) &\simeq f(\mu) + \kappa_B T z \left(\frac{\partial f}{\partial \mathcal{E}} \right)_{\mathcal{E}=\mu} = f(\mu) + \kappa_B T z f'(\mu) \\ \Rightarrow \delta I &= \kappa_B T f(\mu) \int_{-\infty}^{+\infty} dz [g_1(z) - g_0(z)] + \kappa_B^2 T^2 f'(\mu) \int_{-\infty}^{+\infty} dz [g_1(z) - g_0(z)] z \end{aligned}$$

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:

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

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 ottiene dalla differenza degli integrali di $\rho(\mathcal{E})$ ¹ riferiti alle due popolazioni distinte, dove una è traslata indietro di μB e l'altra è traslata in avanti dello stesso termine. Per prendere la differenza, si trasla di $2\mu B$ indietro quella traslata in avanti, che si sovrapporrà completamente a quella traslata indietro per un certo tratto finché non arriva a $E_f - 2\mu B$ dove termina. Assumendo uniforme nel tratto rimanente, lungo $2\mu B$, $\rho(\mathcal{E}) \equiv \rho(E_f)$, si ha:

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

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

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

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);

¹Chiaramente se $\rho(\mathcal{E})$ è riferita al totale, si deve dividere per due quando usata per una delle due popolazioni.

- 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 $dS = dx dy$:

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

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 $h\nu_0 = W - \mu \approx W - E_f = \phi$:

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

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

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:

$$\begin{aligned} h(v - v_0) \gg \kappa_B T &\Rightarrow e^\delta \gg 1 \Rightarrow f_2(e^\delta) \simeq \frac{\delta^2}{2} \\ v < v_0 &\Rightarrow h|v - v_0| \gg \kappa_B T \Rightarrow e^\delta \ll 1 \Rightarrow f_2(e^\delta) \simeq e^\delta \end{aligned}$$

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:

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

$$T_c = \frac{1}{2.31} \left(\frac{N}{V}\right)_c^{2/3} \frac{h^2}{(4\pi\sqrt{2})^{2/3} m \kappa_B} \quad (2.4.1)$$

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 degenero 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. Le quasiparticelle **fononi** o **fotoni** non saranno rappresentati dal singolo oscillatore armonico, né saranno i suoi modi di oscillazione. Questi rappresentano i **quanti di eccitazione** degli oscillatori che modellano il campo.

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 $\mathcal{E} = cp$ (con c velocità della luce).

Allora elemento di spazio delle fasi è:

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

dove il fattore 2 è legato alla degenerazione della polarizzazione del campo elettromagnetico per ciascun vettore d'onda.

All'equilibrio termodinamico a temperatura T , si vuole trovare distribuzione di energia per unità di frequenza $u(\omega)$ (densità di energia per unità di frequenza). Questo è dato dal prodotto di:

- energia del singolo modo $\hbar\omega$;
- numero di modi per unità di frequenza, rappresentato da $\rho(\omega)$ ottenuta sopra;
- quanto è eccitato in media ogni singolo modo, quindi quanti fotoni ci sono per singolo modo, dato da $\bar{n}(\omega)$ (numero medio di quasiparticelle per modo).

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

Questa è la **legge di Planck** per radiazione di corpo nero. Per piccole ω , si può sviluppare l'esponenziale, $e^{\alpha\omega} \simeq 1 + \alpha\omega$: i due 1 si cancellano e si semplifica ω^3 al numeratore. Significa che per basse frequenze, la funzione sale $\sim \omega^2$. Per alte ω , l'andamento è esponenziale decrescente chiaramente. Nel mezzo, si raccordano i due limiti ed è presente un punto di massimo.

Indipendentemente dalla frequenza, più è alta $u(\omega)$; una curva $u(\omega)$ a T maggiore è sempre più alta a quella a temperatura inferiore. Modificando la temperatura, si sposta anche la posizione del massimo: più alta la temperatura, più il massimo si sposta verso destra linearmente con la temperatura, cioè $\hbar\omega_{\max} \propto T$. Questa è la **legge di Wien**. A temperatura ambiente (300 K), la ω_{\max} è nell'infrarosso, mentre a 6000 K (temperatura del Sole), ω_{\max} è nel giallo.

La legge $u(\omega)$ è nota come **legge di emissione del corpo nero**. La condizione di corpo nero (dove in questo caso, il corpo sarebbero le pareti di una stanza) si traduce in indipendenza dalla frequenza: la $\rho(\omega)$ contiene condizioni di annullamento al bordo di tutte le radiazioni, indipendentemente dalla loro frequenza.

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.

3.1.1 Modello di Debeye

Nel **modello di Debeye**, gli oscillatori sono accoppiati, quindi ognuno oscillerà con una propria frequenza ω_α e influenzerà gli oscillatori vicini. In questo modello, i *fononi* saranno le eccitazioni di ciascun oscillatore¹. La lunghezza d'onda dei fononi è *limitata superiormente* dalla dimensione del solido e *inferiormente* dal passo del reticolo del cristallo.

Si tratta modello di Debeye per $k \rightarrow 0$ perché si è interessati al comportamento del modello per basse temperature², essendo in questo regime l'andamento da correggere. Inoltre, errori a temperature più alte, gli stati sarebbero molto poco popolati (visto che seguono una Bose-Einstein), quindi compiere degli errori ad alte T non cambia il risultato. In questa approssimazione è anche possibile trattare il reticolo come continuo: se $k \rightarrow 0 \Rightarrow \lambda \rightarrow \infty$, quindi non si è sensibili alla discretizzazione del cristallo.

Per mezzi continui: $\partial_t \rho + \nabla \cdot (\rho \mathbf{v}) = 0$ e $\rho \partial_t \mathbf{v} + \nabla P = 0$ ³. 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: $\rho \approx \rho(P_0) + P' \partial_P \rho$, 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 $k = k_T = k_S$ ⁴ è la compressibilità. Le equazioni differenziali diventano:

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

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

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

¹Similmente al campo em, la quantizzazione delle vibrazioni porta la quantizzazione dell'energia di ciascun modo normale, che può assumere soltanto multipli di $\hbar\omega$.

²Bassi k implicano basse energie che implicano basse temperature.

³La prima è l'equazione di continuità per la corrente di massa, mentre la seconda deriva da $F = ma$. Indicando con \mathcal{F} una forza per unità di volume, l'uguaglianza soddisfatta è: $\mathcal{F} = \rho \partial_t \mathbf{v}$. Infine, usando $\mathcal{F} = -\nabla P$, si ottiene proprio $\nabla P + \rho \partial_t \mathbf{v} = 0$.

⁴Avendo assunto indipendenza dalla temperatura nello sviluppo di ρ , non si distingue tra k_T e k_S .

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:

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

Nell'ultima uguaglianza, si è considerata velocità media \bar{c} per semplificare trattazione. Nell'integrare questa densità di energia, l'integrale non si estende più fino a infinito come per campo em, ma esiste un'energia massima associata ad una frequenza massima ω_{\max} , a sua volta associata ad un vettore d'onda massimo q_D che è il **vettore d'onda di Debeye**. Questo è presente perché, al contrario dei fotoni del campo elettromagnetico, i fononi sono oscillazioni di un reticolo cristallino, quindi non possono avere una lunghezza d'onda inferiore al passo reticolare.

Si calcola energia totale per basse temperature, ossia $\kappa_B T \ll \hbar\omega_{\max} = \frac{\hbar c}{\lambda_{\min}}$; è chiaro che in questo regime, si può approssimare il limite superiore dell'energia come infinito e si ottiene lo stesso integrale ottenuto per il campo elettromagnetico:

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

Il risultato ottenuto è in accordo con l'andamento misurato sperimentalmente.

Per studiare il limite opposto (alte temperature), si ha il problema che $\rho(\omega)$ usata finora non è più valida perché è stata ricavata in assunzione di $k \rightarrow 0$; per temperature alte, ci si avvicina a lunghezze d'onda dell'ordine del passo reticolare, quindi l'assunzione di mezzo continuo non è più valida. Prendendo la solita $\omega = ck$ lineare derivante da tale approssimazione, si finirebbe per contare più modi di quelli effettivamente presenti.

Per continuare a usare la stessa $\rho(\omega)$, ma contare il numero giusto di modi si ridefinisce la frequenza massima, imponendo che il numero sia sempre $3N$:

$$3N = \int_0^{\omega_{\max}} \rho(\omega) d\omega = \frac{12\pi V}{(2\pi\bar{c})^3} \int_0^{\omega_{\max}} \omega^2 d\omega \Rightarrow \omega_{\max} = 2\pi\bar{c} \left(\frac{3N}{4\pi V} \right)^{1/3} \quad (3.1.5)$$

dove $3N$ sono le possibili degenerazioni, avendo tre possibili modi di propagazione (uno longitudinale e due trasversali) e N oscillatori accoppiati. Da questa, si ottiene la temperatura di Debeye come $\hbar\omega_{\max} = \kappa_B \theta_D$ e l'energia è:

$$\begin{aligned} E &= \int_0^{\kappa_B \theta_D} \mathcal{E} \rho(\mathcal{E}) \bar{n}(\mathcal{E}) d\mathcal{E} = 9N\kappa_B T \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3 \int_0^{\theta_D/T} \frac{x^3}{e^x - 1} dx \\ &\simeq 9N\kappa_B T \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3 \int_0^{\theta_D/T} \frac{x^3}{x} dx = 3N\kappa_B T \end{aligned} \quad (3.1.6)$$

in accordo con Dulong-Petit. Si nota che avendo preso $\theta_D/T \ll 1$, si è potuto sviluppare $e^x - 1 \simeq x$.

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 campi, 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:

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

Le soluzioni stazionarie si ottengono ponendo $\partial_t f = 0$. Unidimensionalmente, lungo x , si ha:

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

con $a_x = \dot{v}_x$. Si assume sistema poco fuori equilibrio, cioè $f \approx f_0 + \Delta$, quindi, compiendo errore al secondo ordine nelle derivate¹:

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

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

¹Questo si può fare perché il termine con le derivate è già una correzione a f , quindi aggiungendo Δ nelle derivate, si otterrebbe una correzione al secondo ordine, che si trascura.

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, cioè $T \ll T_f$, la Fermi-Dirac è un gradino, quindi $\partial_{\mathcal{E}} f_0 = -\delta(\mathcal{E} - E_f)^1$; la densità di corrente è:

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

Il primo integrale svanisce per integranda dispari in v_x (essendo la Fermi-Dirac f_0 pari perché dipendente da $p^2/2m$)², 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, dove nell'ultima uguaglianza si è sostituito E_f ottenuto da $\frac{N}{V} = \int_0^{E_f} \rho(\mathcal{E}) d\mathcal{E}$. 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 questa una corrente di calore, quindi di energia, si potrebbe pensare di ispirarsi al conto precedente, scrivendo $J_Q = \int \mathcal{E} f v_x \frac{d^3p}{h^3}$, ma questo coincide col flusso di energia.

¹Questo perché la distribuzione è un gradino per $T \sim 0$ e decresce solamente in $\mathcal{E} = E_f$; il segno negativo è perché decresce.

²Ci si aspetta che questo faccia 0 perché è la parte in assenza di campo elettrico, quindi la corrente netta deve essere nulla.

Essendo interessati al solo trasporto di calore e non anche al moto stesso delle particelle, si toglie il potenziale chimico all'energia totale, visto che $\delta Q = T dS = dE - \mu dN$; per singola particella, si divide per dN , quindi si ottiene $\mathcal{E} - \mu$. Allora:

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

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:

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

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

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

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 misurando 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:

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

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:

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

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 Coulombiana 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:

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

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:

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

L'idea ora non è di risolvere l'equazione in quanto V può essere molto complicato, ma piuttosto se ne vogliono studiare le proprietà.

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 che definiscono il reticolo cristallino, dove ogni elemento è 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

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

dove ogni vettore in $\{\mathbf{K}\}$ si potrà scrivere come: $\mathbf{K} = n_1\mathbf{b}_1 + n_2\mathbf{b}_2 + n_3\mathbf{b}_3$. Dovendo soddisfare $e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{R}} = 1$, deve valere $\mathbf{a}_i \cdot \mathbf{b}_j = 2\pi\delta_{ij}$. Ad esempio, per reticolo cubico di lato a , con $\mathbf{a}_i = a_i\hat{x}_i \equiv a\hat{x}_i$, il reticolo reciproco è dato da $\mathbf{b}_i = 2\pi\hat{x}_i/a$.

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. Quindi $V(\mathbf{r})$ accoppia onde piane con impulsi diversi: per reticolo unidimensionale di passo a , gli elettroni entrano come onde piane di impulso \mathbf{q}_0 ed escono con impulso $|\mathbf{q}| = |\mathbf{q}_0|$ ¹ ma con angolo² $\alpha \neq \alpha_0$. La differenza di cammino ottico è $\delta = a(\cos\alpha - \cos\alpha_0)$, con $\cos\alpha = q_x/|\mathbf{q}|$ e $\cos\alpha_0 = q_{0,x}/|\mathbf{q}_0|$.

¹Questo è assicurato dal fatto che, essendo il reticolo di massa molto grande, l'impulso trasferito dall'urto non è sufficiente da farlo spostare significativamente dall'equilibrio ed è possibile assumere l'urto come elastico.

²Immaginando 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} .

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

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

dove si è usato che $|\mathbf{q}| = |\mathbf{q}_0| = 2\pi/\lambda$ e $\mathbf{a} = a\hat{\mathbf{x}}$. Essendo $\Delta \mathbf{q} \cdot \mathbf{a} = 2\pi l^1$, le variazioni tra vettore d'onda in entrata e uscita soddisfa le regole date per i vettori del reticolo reciproco, quindi $\Delta \mathbf{q} \in \{\mathbf{K}\}$. Questo metodo viene usato per determinare la struttura dei reticoli di un cristallo: quando si osserva interferenza costruttiva, si sa che la differenza tra vettore d'onda in entrata e uscita è un vettore di $\{\mathbf{K}\}$, quindi si fa il reciproco del reticolo reciproco per ottenere la struttura interna del reticolo data dai vettori di $\{\mathbf{R}\}$.

4.2.1 Cella di Wigner-Seitz e prima zona di Brillouin

La **cella di Wigner-Seitz** è una cella primitiva che rispetta tutte le proprietà di simmetria della struttura cristallina. Questa è definita attorno a un punto (nodo) del reticolo di Bravais ed è formata dai punti che sono più vicini a quel nodo rispetto a qualunque altro. Geometricamente, la regione corrisponde al più piccolo poliedro individuato dall'intersezione dei piani che bisecano ortogonalmente i segmenti che congiungono il nodo a ciascuno dei *primi più vicini* ad esso.

La **prima zona di Brillouin** è l'analogo della cella di Wigner-Seitz per il reticolo reciproco e si ottiene con gli stessi identici passaggi, solo che nel reticolo reciproco.

4.2.2 Teorema di Bloch

Il teorema afferma che se il potenziale $V(\mathbf{r})$ in

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) \right) \psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r})$$

è periodico ($V(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = V(\mathbf{r})$), proprio come nel caso considerato, allora le soluzioni all'equazione di Shrödinger sono date dalle **funzioni di Bloch**:

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

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

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

Si nota che nel caso di $V(\mathbf{r}) = 0$, si ha invarianza traslazionale completa e le soluzioni all'equazione di Shrödinger sono onde piane; l'aggiunta di questo potenziale porta una simmetria traslazionale parziale, quindi il risultato dell'equazione non sono esattamente onde piane, ma hanno una forma più complessa. In questo caso, si nota applicando \hat{p} alla soluzione $\psi_{n,\mathbf{k}}$, che queste non sono autofunzioni dell'impulso, quindi impulso ed Hamiltoniano non commutano. Per questa ragione, l'impulso in sé non è più un buon numero quantico, ma lo è se ridefinito includendo un vettore del reticolo reciproco.

Dimostrazione. Si definisce set di operatori che rappresentano traslazioni discrete sul reticolo, per cui $[\hat{T}_{\mathbf{R}}, \hat{H}] = 0^2$. Per le autofunzioni simultanee dei due varrà: $\hat{T}_{\mathbf{R}}\phi =$

¹Chiaramente, si fosse trattato un reticolo tridimensionale, si sarebbe avuto un risultato simile: $\mathbf{a} \cdot \Delta \mathbf{q} = 2\pi l_1$, $\mathbf{b} \cdot \Delta \mathbf{q} = 2\pi l_2$, $\mathbf{c} \cdot \Delta \mathbf{q} = 2\pi l_3$.

²Questo si dimostra a partire dal fatto che $V(\mathbf{r}) = V(\mathbf{r} + \mathbf{R})$.

$C(\mathbf{R})\phi$; inoltre, gli operatori di traslazione godono della proprietà di composizione: $\hat{T}_{\mathbf{R}}\hat{T}_{\mathbf{R}'} = \hat{T}_{\mathbf{R}'}\hat{T}_{\mathbf{R}} = \hat{T}_{\mathbf{R}+\mathbf{R}'}$, per cui vale anche $C(\mathbf{R})C(\mathbf{R}') = C(\mathbf{R} + \mathbf{R}')$.

Si definiscono questi autovalori per traslazioni di $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$; essendo numeri complessi in generale, si scrivono come esponenziali:

$$C(\mathbf{a}_1) = e^{2\pi i x_1}; \quad C(\mathbf{a}_2) = e^{2\pi i x_2}; \quad C(\mathbf{a}_3) = e^{2\pi i x_3}$$

Sfruttando questa proprietà considerando che un generico $\mathbf{R} = n_1\mathbf{a}_1 + n_2\mathbf{a}_2 + n_3\mathbf{a}_3$, 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 $\mathbf{b}_i \cdot \mathbf{a}_j = 2\pi\delta_{ij}$.

Rimane da mostrare che gli x_i sono reali. Questo si ottiene da ipotesi su condizioni al contorno. Si è interessati a descrivere cristallo idealmente infinito, cioè non si vuole che le dimensioni del cristallo rientrino nella trattazione, se non per il numero totale di celle del cristallo. Si immagina di avere N cellette totali, con N_1 nella prima direzione, N_2 nella seconda e N_3 nella terza in modo da scrivere che $N = N_1N_2N_3$. Quindi, per descrivere cristallo infinito, è comodo prendere condizioni al bordo periodiche¹ t.c. $\phi(\mathbf{r} + N_i\mathbf{a}_i) = \phi(\mathbf{r})$; allo stesso tempo si ha l'ipotesi per cui

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

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

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:

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

OSSERVAZIONE 4.1. Finché $m_i < N_i$ si è nella stessa cella unitaria; quando vale $m_i > N_i$, ci si è spostati in una cella adiacente. Per questo motivo, N è sia il numero di celle del cristallo nello spazio reale, sia il numero di autostati in ogni cella unitaria del reticolo reciproco.

Il teorema permette di restringersi alla cella unitaria del reticolo reciproco per la caratterizzazione degli autostati. Tipicamente, la cella unitaria si identifica con la prima zona di Brillouin.

Dimostrazione. Si considera $\mathbf{k}' = \mathbf{k} + \mathbf{K}$, con \mathbf{k} nella prima zona di Brillouin. Allora $\psi_{n,\mathbf{k}'}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}' \cdot \mathbf{r}} u_{n,\mathbf{k}'}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} e^{i\mathbf{K} \cdot \mathbf{r}} u_{n,\mathbf{k}'}(\mathbf{r})$. Però, mandando $\mathbf{r} \rightarrow \mathbf{r} + \mathbf{R}$, si ha:

$$e^{i\mathbf{K} \cdot \mathbf{r}} u_{n,\mathbf{k}'}(\mathbf{r}) \rightarrow e^{i\mathbf{K} \cdot \mathbf{r}} \underbrace{e^{i\mathbf{K} \cdot \mathbf{R}}}_{=1} u_{n,\mathbf{k}'}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = e^{i\mathbf{K} \cdot \mathbf{r}} u_{n,\mathbf{k}'}(\mathbf{r})$$

Essendo $e^{i\mathbf{K} \cdot \mathbf{r}} u_{n,\mathbf{k}'}(\mathbf{r})$ periodico, allora si sceglie $e^{i\mathbf{K} \cdot \mathbf{r}} u_{n,\mathbf{k}'}(\mathbf{r}) \equiv u_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r})$, con \mathbf{k} nella prima zona di Brillouin. Quindi:

$$\psi_{n,\mathbf{k}'}(\mathbf{r}) \equiv \psi_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} u_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (4.2.4)$$

■

¹Note col nome di **condizioni di Born-von Karman**.

4.3 Bande energetiche

Per introdurre, si considera la presenza di potenziale $V(\mathbf{r})$ che non influisce sulla forma dei livelli energetici. Permette di scrivere ancora che $\mathcal{E}_{\mathbf{k}} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$.

Per cristallo unidimensionale con passo reticolare a , la prima zona di Brillouin va da $-\pi/a$ a $+\pi/a$. Il grafico di $\mathcal{E}(k)$ sarà una parabola e si traslano all'interno dell'intervallo $[-\pi/a, \pi/a]$ tutti quei k fuori dalla zona di Brillouin. Le soluzioni all'equazione di Schrödinger unidimensionale per particella libera sono onde piane $e^{ik \cdot \mathbf{r}}$; se $k \in [-\pi/a, \pi/a]$, allora si sta studiando la prima banda energetica con $u_{1,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = 1$. Per $k \in [\pm\pi/a, \pm 2\pi/a]$, si è nella seconda banda energetica e $\psi_{2,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{ik \cdot \mathbf{r}} e^{\pm i 2\pi r/a} \Rightarrow u_{2,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{\pm i 2\pi r/a}$. Considerazioni analoghe valgono per bande energetiche superiori. L'indice n permette di individuare la banda energetica in esame.

4.3.1 Approccio perturbativo

Si studia sistema con potenziale diverso considerandolo come perturbazione dalla particella libera per caratterizzarne le bande e vedere in che modo si distingue dal caso appena trattato. Nello sviluppo, si devono tenere solo onde piane che corrispondono ad un certo \mathbf{k} nella zona di Brillouin, altrimenti la proprietà di periodicità viene meno, quindi:

$$\psi_{\mathbf{k}} = \sum_{\mathbf{K}} c_{\mathbf{k}-\mathbf{K}} e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{K}) \cdot \mathbf{r}} \quad (4.3.1)$$

Essendo potenziale periodico, si sviluppa in serie di Fourier:

$$V(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{K}} V_{\mathbf{K}} e^{i\mathbf{K} \cdot \mathbf{r}} \Rightarrow V_{\mathbf{K}} = \frac{1}{V} \int_{\text{celle}} d\mathbf{r} V(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{K} \cdot \mathbf{r}} \quad (4.3.2)$$

Per semplificare i conti, si assume

$$V_0 = \frac{1}{V} \int_{\text{celle}} d\mathbf{r} V(\mathbf{r}) \stackrel{!}{=} 0$$

Inserendo correzione nel problema originale e proiettando lungo ciascuna onda piana, si ottengono n equazioni (una per ciascun termine dello sviluppo) della forma:

$$\left[\frac{\hbar^2}{2m} (\mathbf{k} - \mathbf{K})^2 - E \right] c_{\mathbf{k}-\mathbf{K}} + \sum_{\mathbf{K}'} V_{\mathbf{K}'-\mathbf{K}} c_{\mathbf{k}-\mathbf{K}'} = 0 \quad (4.3.3)$$

4.3.2 Caso non-degenere

Si considerano \mathbf{k} lontani da $\mathbf{k} + \mathbf{K}^1$ in modo da trattare caso non-degenere. Si definisce

$$\mathcal{E}_{\mathbf{k}-\mathbf{K}}^0 := \frac{\hbar^2}{2m} (\mathbf{k} - \mathbf{K})^2 \quad (4.3.4)$$

In assunzione di non-degenerazione:

$$|\mathcal{E}_{\mathbf{k}-\mathbf{K}}^0 - \mathcal{E}_{\mathbf{k}-\mathbf{K}_1}^0| \gg V_{\mathbf{K}}, \quad \forall \mathbf{K} \neq \mathbf{K}_1$$

¹Questi saranno, relativamente alla parabola del caso semplice considerato prima, quelli lontani dagli estremi della prima zona di Brillouin.

Ricordando che $V_0 = 0$, l'equazione si scrive come:

$$(E - \mathcal{E}_{\mathbf{k}-\mathbf{K}_1}^0) c_{\mathbf{k}-\mathbf{K}_1} = \sum_{\mathbf{K} \neq \mathbf{K}_1} c_{\mathbf{k}-\mathbf{K}} V_{\mathbf{K}-\mathbf{K}_1} \quad (4.3.5)$$

I coefficienti si possono determinare dalle altre $n - 1$ equazioni:

$$c_{\mathbf{k}-\mathbf{K}} = \frac{1}{E - \mathcal{E}_{\mathbf{k}-\mathbf{K}}^0} \sum_{\mathbf{K}'} V_{\mathbf{K}'-\mathbf{K}} c_{\mathbf{k}-\mathbf{K}'} = \frac{V_{\mathbf{K}_1-\mathbf{K}} c_{\mathbf{k}-\mathbf{K}_1}}{E - \mathcal{E}_{\mathbf{k}-\mathbf{K}}^0} + \frac{1}{E - \mathcal{E}_{\mathbf{k}-\mathbf{K}}^0} \sum_{\mathbf{K}' \neq \mathbf{K}_1} V_{\mathbf{K}'-\mathbf{K}} c_{\mathbf{k}-\mathbf{K}'} \quad (4.3.6)$$

Studiando ordini di grandezza, il primo termine qui è di ordine V per via del potenziale (cioè ordine molto piccolo visto che si sta assumendo potenziale come piccola perturbazione); il termine con la somma, invece, deve essere di ordine V^2 perché i coefficienti sono relativi a \mathbf{K} superiori a \mathbf{K}_1 . Inserendo nell'equazione 4.3.5, si trascurano termini di ordine V^3 (è presente un ulteriore V a moltiplicare) e si rimane con:

$$E \simeq \mathcal{E}_{\mathbf{k}-\mathbf{K}_1}^0 + \sum_{\mathbf{K}} \frac{|V_{\mathbf{K}-\mathbf{K}_1}|^2}{\mathcal{E}_{\mathbf{k}-\mathbf{K}_1}^0 - \mathcal{E}_{\mathbf{k}-\mathbf{K}}^0} \quad (4.3.7)$$

4.3.3 Caso degenere

In questo caso, si considerano vettori d'onda vicino agli spigoli. Nel caso bidimensionale, la degenerazione può essere massimo due, mentre in più dimensioni ce ne possono stare molti raggruppati in un intorno. Questo caso è contraddistinto da:

$$E \sim \mathcal{E}_{\mathbf{k}-\mathbf{K}_1}^0, \dots, \mathcal{E}_{\mathbf{k}-\mathbf{K}_m}^0 \implies |\mathcal{E}_{\mathbf{k}-\mathbf{K}_i}^0 - \mathcal{E}_{\mathbf{k}-\mathbf{K}_j}^0| \ll V, \quad \forall j = 1, \dots, m \quad (4.3.8)$$

Cioè le energie sono molto vicine per questi m \mathbf{k}_j . L'equazione, separando degeneri e non-degeneri, diventa:

$$(E - \mathcal{E}_{\mathbf{k}-\mathbf{K}_i}^0) c_{\mathbf{k}-\mathbf{K}_i} = \sum_{j=1}^m V_{\mathbf{K}_j-\mathbf{K}_i} c_{\mathbf{k}-\mathbf{K}_j} + \sum_{\mathbf{K} \neq \mathbf{K}_m} V_{\mathbf{K}-\mathbf{K}_i} c_{\mathbf{k}-\mathbf{K}} \quad (4.3.9)$$

dove per \mathbf{K}_m si intende tutti quelli degeneri. Analogamente al caso precedente, si possono trovare delle espressioni per i coefficienti. Nel caso degenere, questo può essere fatto solamente per quelli della parte non-degenere perché si deve dividere per la differenza delle energie al primo membro e si è sicuri che è diversa da zero solamente nel caso non-degenere.

$$c_{\mathbf{k}-\mathbf{K}} = \frac{1}{E - \mathcal{E}_{\mathbf{k}-\mathbf{K}}^0} \left[\sum_{j=1}^m \underbrace{V_{\mathbf{K}_j-\mathbf{K}} c_{\mathbf{k}-\mathbf{K}_j}}_{=o(U)} + \sum_{\mathbf{K}' \neq \mathbf{K}_m} \underbrace{V_{\mathbf{K}'-\mathbf{K}} c_{\mathbf{k}-\mathbf{K}'}}_{=o(U^2)} \right] \simeq \frac{1}{E - \mathcal{E}_{\mathbf{k}-\mathbf{K}}^0} \sum_{j=1}^m V_{\mathbf{K}_j-\mathbf{K}} c_{\mathbf{k}-\mathbf{K}_j} \quad (4.3.10)$$

dove si sono tenuti solamente quelli di ordine $o(U)$. Sostituendo nell'equazione e tenendo solo quelli di ordine $o(U)$ come nel caso non-degenere:

$$(E - \mathcal{E}_{\mathbf{k}-\mathbf{K}_i}^0) c_{\mathbf{k}-\mathbf{K}_i} = \sum_{j=1}^m V_{\mathbf{K}_j-\mathbf{K}_i} c_{\mathbf{k}-\mathbf{K}_j} + o(U^2) + o(U^3) \simeq \sum_{j=1}^m V_{\mathbf{K}_j-\mathbf{K}_i} c_{\mathbf{k}-\mathbf{K}_j} \quad (4.3.11)$$

In due dimensioni, si hanno due equazioni:

$$\begin{cases} (E - \mathcal{E}_{\mathbf{k}-\mathbf{K}_1}^0) c_{\mathbf{k}-\mathbf{K}_1} = V_{\mathbf{K}_2-\mathbf{K}_1} c_{\mathbf{k}-\mathbf{K}_2} \\ (E - \mathcal{E}_{\mathbf{k}-\mathbf{K}_2}^0) c_{\mathbf{k}-\mathbf{K}_2} = V_{\mathbf{K}_1-\mathbf{K}_2} c_{\mathbf{k}-\mathbf{K}_1} \end{cases}$$

Si sostituiscono $\mathbf{q} = \mathbf{k} - \mathbf{K}_1$ e $\mathbf{K} = \mathbf{K}_2 - \mathbf{K}_1$, quindi:

$$\begin{cases} (E - \mathcal{E}_{\mathbf{q}}^0)c_{\mathbf{q}} = V_{\mathbf{K}}c_{\mathbf{q}-\mathbf{K}} \\ (E - \mathcal{E}_{\mathbf{q}-\mathbf{K}}^0)c_{\mathbf{q}-\mathbf{K}} = V_{-\mathbf{K}}c_{\mathbf{q}} \equiv V_{\mathbf{K}}^*c_{\mathbf{q}} \end{cases} \quad (4.3.12)$$

Questi sono degeneri, quindi hanno circa la stessa energia: $\mathcal{E}_{\mathbf{q}}^0 \sim \mathcal{E}_{\mathbf{q}-\mathbf{K}}^0$, quindi $|\mathbf{q}| \sim |\mathbf{q} - \mathbf{K}|$. Le soluzioni non banali del sistema si ottengono imponendo determinante nullo:

$$E = \frac{\mathcal{E}_{\mathbf{q}}^0 + \mathcal{E}_{\mathbf{q}-\mathbf{K}}^0}{2} \pm \sqrt{\left(\frac{\mathcal{E}_{\mathbf{q}}^0 - \mathcal{E}_{\mathbf{q}-\mathbf{K}}^0}{2}\right)^2 + |V_{\mathbf{K}}|^2} \quad (4.3.13)$$

Nel caso fossero esattamente degeneri: $E = \mathcal{E}_{\mathbf{q}}^0 \pm |V_{\mathbf{K}}|$.

4.4 Proprietà dei cristalli

Con trattazione precedente, si è trovata la possibilità di descrivere livelli energetici non tramite il vettore d'onda in sé, ma quasi: si usa vettore d'onda e i vettori nel reticolo reciproco. Inoltre, dalla teoria perturbativa, si è visto che queste energie si distribuiscono a formare dei *gap* in cui non sono presenti livelli energetici accessibili.

Le bande sono riferite a energie degli elettroni, che soddisfano la Fermi-Dirac; si distinguono diversi casi: per ogni banda, saranno possibili $2N$ stati, dove N deriva dal numero di impulsi nella prima zona di Brillouin, mentre il 2 è per lo spin. Si distinguono diversi casi.

- (a). L'energia di Fermi cade in un gap: in questo caso si ha un **isolante** perché l'azione di un campo elettrico esterno non è sufficiente per far aumentare l'energia a tal punto da colmare la differenza tra l'energia di Fermi e l'energia più bassa della banda superiore. In questo caso, gli elettroni si distribuiscono nelle bande sotto il livello definito dall'energia di Fermi.
- (b). L'energia di Fermi cade all'interno di una banda: in questo caso si ha un **conduttore** perché l'azione di un campo elettrico è sufficiente a portare gli elettroni in stati superiori a quelli sotto l'energia di Fermi.
- (c). L'energia cade in un gap, ma tramite drogaggio, si riesce a far avvicinare a sufficienza il livello energetico ad una banda cosicché l'applicazione di un campo elettrico farebbe comportare il materiale come conduttore.

Gli atomi accettori o donori creano dei nuovi stati energetici per la disposizione degli elettroni, rispettivamente vicino alla banda inferiore e quella superiore.

4.4.1 Stati stazionari del reticolo

Ai bordi della zona di Brillouin, si ha $\partial_k \mathcal{E}_n(k) = 0$, cioè le bande al bordo della zona sono piatte, dove $\mathcal{E}_n(k)$ è l'energia che definisce una generica banda.

Per capire meglio cosa vuol dire, si nota che gli stati al bordo di una banda sono stazionari. Questo perché sono lo stesso stato, visto che differiscono di un vettore del reticolo reciproco, ma riferiti a due onde piane con vettore d'onda esattamente opposto. Allora è dato dalla sovrapposizione di due onde piane: $\psi_{n,\mathbf{k}}(x) = C_+ e^{i\mathbf{k}x} + C_- e^{-i\mathbf{k}x}$, con $k = \pi/a$ per reticolo 1D. Uno stato dato da sovrapposizione di onde piane con vettori d'onda opposto è stazionario. Per quanto detto, gli stati al bordo, contrassegnati da vettore d'onda k , soddisfano $2k = K$ con K vettore del reticolo reciproco.

4.4.2 Velocità di stati stazionari

L'elettrone che si propaga in stato al bordo della zona di Brillouin fa scattering con il reticolo dovuto alla periodicità del potenziale del reticolo a cui ogni elettrone è soggetto. Essendo un k sul bordo il massimo impulso permesso, in questo stato l'elettrone può essere riflesso con vettore d'onda $-k$, oppure possono formarsi stati stazionari in cui l'energia dell'elettrone si stabilizza e rimane costante.

Per stati stazionari, ci si aspetta che la velocità di propagazione sia nulla. Prima bisogna capire cos'è la velocità perché i k non sono impulsi, essendo definiti a meno di un vettore nel reticolo reciproco. L'idea è calcolare impulso medio su una funzione di Bloch. L'azione di \hat{H} su funzione di Bloch restituisce autovalore dell'energia:

$$\hat{H}\psi_{n,k}(\mathbf{r}) = \mathcal{E}_n(\mathbf{k})\psi_{n,k} \Rightarrow \hat{H}\left(e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}u_{n,k}(\mathbf{r})\right) = \mathcal{E}_n(\mathbf{k})e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}u_{n,k}(\mathbf{r})$$

con $\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\mathbf{r})$. Sostituendo \hat{H} , si ricava equazione per $u_{n,k}$:

$$\hat{H}_k u_{n,k}(\mathbf{r}) = \left[\frac{\hbar^2}{2m} (-i\nabla + \mathbf{k})^2 + V(\mathbf{r}) \right] u_{n,k}(\mathbf{r}) = \mathcal{E}_n(\mathbf{k})u_{n,k}(\mathbf{r}) \quad (4.4.1)$$

dove \hat{H}_k non è propriamente un Hamiltoniano perché dipende da \mathbf{k} , ma è importante evidenziare che se $u_{n,k}$ soddisfa la prima, soddisfa anche l'ultima con sempre stesso autovalore.

Si sviluppa energia attorno a punto nei pressi del bordo della banda:

$$\mathcal{E}_n(\mathbf{k} + \mathbf{q}) \simeq \mathcal{E}_n(\mathbf{k}) + \sum_i \frac{\partial \mathcal{E}_n(\mathbf{k})}{\partial k_i} q_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{\partial^2 \mathcal{E}_n(\mathbf{k})}{\partial k_i \partial k_j} q_i q_j$$

Energia $\mathcal{E}_n(\mathbf{k} + \mathbf{q})$ è autovalore di:

$$\hat{H}_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} = \left[\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\nabla}{i} + (\mathbf{k} + \mathbf{q}) \right)^2 + V(\mathbf{r}) \right] = \hat{H}_k + \frac{\hbar^2}{m} \left(\frac{\nabla}{i} + \mathbf{k} \right) \cdot \mathbf{q} + \frac{\hbar^2 \mathbf{q}^2}{2m}$$

dove è presente termine indipendente da \mathbf{q} , uno lineare e uno quadratico. Si fa teoria delle perturbazioni su questa, tenendo solo ordine lineare:

$$\mathcal{E}_n(\mathbf{k}+\mathbf{q}) \simeq \mathcal{E}_n(\mathbf{k}) + \frac{\hbar^2}{m} \int d^3r u_{n,k}^* [-i\nabla + \mathbf{k}] \cdot \mathbf{q} u_{n,k} = \mathcal{E}_n(\mathbf{k}) + \sum_j \int d^3r u_{n,k}^* \left[\frac{\hbar^2}{m} \left(\frac{\nabla}{i} + \mathbf{k} \right)_j q_j \right] u_{n,k}$$

da cui confrontando le due espressioni (sviluppo e teoria delle perturbazioni), si trova che:

$$\sum_j \frac{\partial \mathcal{E}_n(\mathbf{k})}{\partial k_j} q_j = \mathcal{E}_n(\mathbf{k}) + \sum_j \int d^3r u_{n,k}^* \left[\frac{\hbar^2}{m} \left(\frac{\nabla}{i} + \mathbf{k} \right)_j q_j \right] u_{n,k} \quad (4.4.2)$$

Reintroducendo la ψ originale con $u_{n,k}(\mathbf{r}) = \psi_{n,k}(\mathbf{r})e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$, si ottiene:

$$\frac{\partial \mathcal{E}_n(\mathbf{k})}{\partial \mathbf{k}} = \hbar \int d^3r \psi_{n,k}^*(\mathbf{r}) \left[\frac{\hbar^2}{m} \frac{\nabla}{i} \right] \psi_{n,k}(\mathbf{r}) = \hbar \langle \psi_{n,k} | \hat{\mathbf{v}} | \psi_{n,k} \rangle \quad (4.4.3)$$

con $\hat{\mathbf{v}}$ operatore velocità. Quanto detto a inizio sottosezione precedente, cioè che $\partial_k \mathcal{E}_n(\mathbf{k}) = 0$, si può interpretare come l'annullamento della velocità media sugli stati al bordo della banda.

Quello che si verifica ai bordi è una sorta di *effetto Pacman* per cui l'elettrone arriva al bordo venendo decelerato e viene rimandato indietro tendendo ad oscillare tra gli estremi di una banda. Sperimentalmente è difficile da vedere perché tendenzialmente l'elettrone fa scattering con un fonone prima di raggiungere l'estremo della banda.

4.5 Fononi

Ottenute soluzioni per gli elettroni $E_e(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_n)^1$, si risolve equazione per i nuclei (**mettere riferimento**), la cui Hamiltoniana è:

$$H = \sum_j \frac{P_j^2}{2M_j} + \sum_{jj'} \frac{1}{2} \frac{Z_j Z_{j'} e^2}{|\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_{j'}|} + E_e(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_n) \quad (4.5.1)$$

Anche questo da risolvere è particolarmente complicato, quindi si risolve considerando piccoli spostamenti dall'equilibrio fino al secondo ordine. Si scrive $\mathbf{R}_j = \mathbf{R}_{0j} + \mathbf{u}_j$, con \mathbf{u}_j correzione e ci si fermerà al secondo ordine in \mathbf{u} . Potendo avere più atomi per celle unitarie, si usa la notazione \mathbf{u}_{lj} , dove j indica la cella e l indica l'atomo all'interno di tale cella. Per singolo atomo (lj)-esimo, allora l'hamiltoniana per le piccole oscillazioni è:

$$H' = \frac{1}{2} M_l \left(\frac{d\mathbf{u}_j}{dt} \right)^2 + \frac{1}{2} \sum_{l'j'} \mathbf{u}_{lj} \phi(l, j, l', j') \mathbf{u}_{l'j'} \quad (4.5.2)$$

con ϕ matrice delle costanti di forza delle interazioni fra i vari atomi. Per ogni atomo, le equazioni del moto sono $m\dot{\mathbf{v}} = -\frac{\partial U}{\partial \mathbf{r}}$. Si è interessati a risolvere il problema classicamente per le ampiezze di oscillazione, quindi ci si aspetta una soluzione del tipo

$$\mathbf{u}_{lj}(\mathbf{q}, \omega) = e^{i(\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_{0j} - \omega t)} \mathbf{u}_{l0}$$

Questa rappresenta gli spostamenti attorno a posizione di equilibrio e non ha senso definirla in punti in cui gli atomi non sono presenti. Il teorema di Bloch afferma che la funzione d'onda è composta da un'onda piana (in questo caso data dall'esponenziale) e da funzione periodica; dovendo essere periodica e essendo il suo valore importante solo nel punto in cui sono presenti gli atomi, si sceglie una costante come u_{l0} in modo da semplificare l'espressione. Per questo motivo, siano k, k' diversi tali che l'onda piana assume stesso valore nelle posizioni dei nuclei; allora le due onde piane descrivono lo stesso modo perché quello che succede fuori dalle posizioni dei nuclei non entra nella soluzione. Per gli elettroni, un k a cui si sommava vettore del reticolo restituiva stesso k relativo ad una banda diversa, mentre nel caso dei nuclei si ottiene esattamente lo stesso stato energetico. Questo significa che il numero di bande è finito.

Sostituendo espressione nelle equazioni del moto, si trovano:

$$M_l \omega^2 \mathbf{u}_{l0} = \sum_{l'j} \phi(l, j, l', 0) e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_{0j}} \mathbf{u}_{l'0} \quad (4.5.3)$$

Soluzione tramite introduzione della **matrice dinamica** (trasformata di Fourier della ϕ):

$$\begin{aligned} D_{ll'}(\mathbf{q}) &= \sum_j \phi(l, j, l', 0) (M_l M_{l'})^{-1/2} e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_{0j}} \\ \Rightarrow \sum_{l'} [D_{ll'}(\mathbf{q}) - \omega^2 \delta_{ll'}] \mathbf{u}_{l'0} &= 0 \end{aligned}$$

dove le frequenze si trovano prendendo $\det(D_{ll'}(\mathbf{q}) - \omega^2 \delta_{ll'}) = 0$.

ESEMPIO 4.1 — CATENA ATOMICA UNIDIMENSIONALE.

Atomi disposti lungo una dimensione con passo reticolare a . Si prende atomo p -esimo

¹Si nota che le energie dei singoli elettroni dipendono necessariamente dalla posizione dei nuclei.

(nella cella p -esima perché si suppone che per cella unitaria sia presente un solo atomo). Le equazioni del moto sono $m\ddot{u}_p = c(u_{p+1} - u_p + u_{p-1} - u_p)$, con c costante di forza e \ddot{u}_p accelerazione dell'atomo p -esimo. Contenuto della parentesi tonda legato a interazione del p -esimo con quelli vicini, dipendente dalla distanza relativa tra di essi.

Si cerca soluzione della forma $u_p = u_0 e^{i(qpa - \omega t)}$ dove la posizione dell'atomo p -esimo è pa ; sostituendo:

$$-\omega^2 m \ddot{u}_p = c [e^{iqa} + e^{-iqa} - 2] u_p \Rightarrow \omega^2 - \frac{c}{m} [2 \cos(qa) - 2] \Rightarrow \omega = \sqrt{\frac{4c}{m}} \left| \sin \frac{qa}{2} \right|$$

Al variare delle dimensioni, aumentano le bande energetiche dei fononi: in 3D, ad esempio, si avranno $3N$ modi normali, quindi 3 bande legate ai tre modi diversi di propagazione rispetto al vettore d'onda, ossia due trasversali e una longitudinale, dove le onde trasversali sono sempre meno energetiche di quelle longitudinali.

4.5.1 Fononi ottici e acustici

Si studia cristallo composto da due atomi per cella unitaria, equidistanti l'uno dall'altro a distanza d e disposti unidimensionalmente lungo un certo asse. Si indica con m_1 la massa del primo atomo e con m_2 la massa del secondo. Per questa configurazione, in una posizione pari sarà sempre presente m_1 e in $2p + 1$ sempre m_2 per esempio; allora le equazioni sono:

$$\begin{aligned} m_1 \ddot{u}_{2p} &= c(u_{2p+1} - u_{2p} + u_{2p-1} - u_{2p}) \\ m_2 \ddot{u}_{2p+1} &= c(u_{2p+2} - u_{2p+1} + u_{2p} - u_{2p+1}) \end{aligned} \quad (4.5.4)$$

Come prima, si cercano soluzioni del tipo $u_{2p} = u_1 e^{i(2pdq - \omega t)}$ e $u_{2p+1} = u_2 e^{i[(2p+1)dq - \omega t]}$; sostituendo, si ottiene:

$$\det \begin{pmatrix} \frac{2c}{m_1} - \omega^2 & -\frac{2c}{m_1} \cos dq \\ -\frac{2c}{m_1} \cos dq & \frac{2c}{m_2} - \omega^2 \end{pmatrix} = 0 \Rightarrow \omega^2 = c \left[\left(\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \right) \pm \sqrt{\left(\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \right)^2 - \frac{4 \sin^2 dq}{m_1 m_2}} \right] \quad (4.5.5)$$

Il segno nella relazione di dispersione permette di individuare due diverse bande

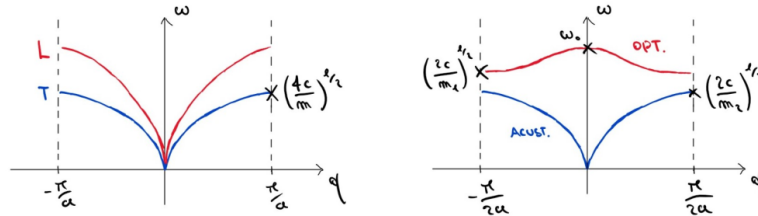


Figura 5.2: A sinistra: bande per un reticolo unidimensionale di atomi identici ed equidistanti; in rosso la banda longitudinale, in blu la trasversa. A destra: banda ottica e banda acustica per un reticolo equispaziato con due specie atomiche.

separate da un gap il cui spessore dipende dalla differenza in massa delle due specie. Queste individuano due tipi di fononi.

- **Fononi ottici:** generati dalle oscillazioni opposte in fase degli atomi nella cella unitaria. Possono interagire con la radiazione elettromagnetica in quanto possono avere la giusta combinazione di ω, k della radiazione incidente per permettere scattering. Questa interazione è permessa dal fatto che l'oscillazione in controfase degli atomi nella cella unitaria genera una separazione periodica di carica nella cella stessa, portando alla formazione di un momento di dipolo oscillante.
- **Fononi acustici:** rappresentano moto collettivo delle celle e sono principali responsabili della propagazione del suono in un mezzo proprio per il fatto che sono formati dalle oscillazioni collettive degli atomi nel reticolo.