

Struttura della materia

Pietro Faraggiana

2023

Indice

1	Introduzione	3
1.1	Prime nozioni e definizione di Entropia	3
1.2	Energia e variabili termodinamiche	4
1.2.1	Indeterminazione dell'energia	5
2	Termodinamica	6
2.1	Principi della Termodinamica	6
2.2	Potenziali termodinamici	7
2.2.1	Equilibrio ed energia libera	7
2.2.2	Derivate seconde dei potenziali termodinamici	8
2.2.3	Diagrammi di stato	9
3	Meccanica statistica	10
3.1	Funzioni di partizione e medie	10
3.1.1	Distribuzione degli stati e passaggio al continuo	12
3.1.2	Sviluppo attorno al valore medio ed errore	12
3.1.3	Proprietà della funzione di partizione	13
3.2	Particelle distinguibili e indistinguibili	13
3.2.1	Reticolo di elettroni in un campo magnetico costante	15
3.2.2	Demagnetizzazione adiabatica	16
3.3	Approccio semi-classico	17
3.3.1	Singola particella	18
3.3.2	Particelle ultrarelativistiche	18
3.3.3	Particelle interagenti	18
3.4	Fluttuazioni termodinamiche	19
3.4.1	Fluttuazioni ad N costante	20
3.4.2	Fluttuazioni ad N variabile	20
3.4.3	Dipendenza tra le fluttuazioni	21
3.5	Incertezza quantistica	22
3.5.1	Postulato di equiprobabilità degli stati	23
4	Gas perfetti non classici	24
4.1	Gas degeneri	25
4.1.1	Tipi di statistiche nei gas	26
4.1.2	Limite classico delle statistiche e Gas poco-degeneri	27
4.2	Gas di fermi	28
4.2.1	Elettroni in un metallo	28
4.2.2	Paramagnetizzazione di Pauli	30
4.2.3	Emissione termoionica	30
4.2.4	Effetto fotoelettrico	32
4.3	Gas di Bose: condensazione di Bose -Einstein	32
5	Oscillatori armonici	35
5.1	Oscillatore armonico classico	35
5.2	Oscillatore armonico quantistico	35
5.3	Campo elettromagnetico	36
5.4	Vibrazioni nei solidi cristallini e calore specifico	37

5.4.1	Modello di Einstein	37
5.5	Onde longitudinali	37
5.5.1	Modello Debye	38
6	Conducibilità nei metalli	40
6.1	Equazione del trasporto di Boltzmann	40
6.2	Calcolo della conducibilità	40
6.3	Conducibilità elettrica	41
6.4	Conducibilità termica	41
7	Fluttuazioni	43
7.1	Esperimento di Hanbury Brown e Twiss	44
7.2	Wiener-Chincin e rumore termico	45
8	Solidi	49
8.1	Approccio hamiltoniano	49
8.1.1	Approssimazione di Born Oppenheimer	49
8.1.2	Approssimazione elettroni dipendenti	50
8.2	Solidi cristallini	51
8.2.1	Reticolo reciproco	51
8.2.2	Diffrazione	52
8.3	Teorema di Bloch	53
8.4	Approccio perturbativo e bande energetiche	53
8.5	Velocità degli elettroni in un cristallo	56
8.6	Fononi	57
9	Interazione radiazione-materia	60
9.1	La regola d'oro di Fermi	60
9.2	Perturbazione armonica	62
9.3	Transizioni di dipolo	63
9.4	Oscillazioni di Rabi	65
9.5	Emissione spontanea	67
9.6	Assorbimento di campi stazionari	68
9.7	Cavità ottiche e laser	69
9.8	Operatore densità	71
9.9	Statistica delle interazioni luce-materia	72
9.10	Larghezze di riga	76
10	Liquidi	77
10.1	Diffrazione e cristallografia	77
10.2	Limite di grandi lunghezze d'onda	81
10.3	Dal fattore di struttura al potenziale interatomico	82
10.4	Teorie di struttura	84
10.5	Potenziali a corto raggio	87
10.5.1	Sistema a sfere rigide	87
10.5.2	Fluidi di Lennard-Jones	88
10.6	Dinamica dei liquidi	89
10.6.1	Teorema di di fluttuazione-dissipazione	92
10.6.2	Formulazione ed esempi applicativi	92
10.6.3	Dimostrazione classica	94

Capitolo 1

Introduzione

1.1 Prime nozioni e definizione di Entropia

Partiamo dal esempio più facile. Abbiamo una scatola cubica (volume L^3) con N particelle indipendenti, puntiformi e isolate dall'esterno. Dalla meccanica quantistica sappiamo che i livelli energetici di queste particelle sono dati dai valori discreti

$$\varepsilon_q = \frac{\hbar^2 q^2}{2m}, \quad (1.1)$$

dove m è la massa delle particelle e

$$\begin{aligned} q_x &= \frac{2\pi}{L} l_x \\ q_y &= \frac{2\pi}{L} l_y \quad l_{x,y,z} = 0, \pm 1, \pm 2 \dots \\ q_z &= \frac{2\pi}{L} l_z \end{aligned} \quad (1.2)$$

Se vogliamo scrivere lo stato quantistico (microstato) dobbiamo specificare lo stato (e quindi l) di ogni particella. Oltre ad essere impossibile per alte N (dell'ordine di 10^{23}), è anche inutile (non ci dice niente sulle caratteristiche macroscopiche).

Dobbiamo anche permettere al sistema di evolvere e cambiare stato, quindi sono necessarie delle interazioni, se non tra particelle, almeno tra particelle e parete; richiediamo anche che le interazioni abbiano intensità bassa, di modo che l'energia rimanga quella della particella libera. Il sistema è isolato e quindi l'energia è fissata (trascurando l'incertezza), ma comunque esistono tantissimi microstati aventi tale energia.

Facciamo due semplici ipotesi:

- Se noi aspettiamo un tempo sufficientemente lungo le condizioni iniziali sono irrilevanti (il sistema raggiunge l'equilibrio);
- Raggiunto l'equilibrio, tutti gli stati sono equiprobabili¹.

Ora dobbiamo provare a collegare i microstati ai macrostati. Partiamo con una definizione di entropia (quella di Boltzmann)

$$S = k_B \log \Gamma, \quad (1.3)$$

dove Γ è il numero di microstati che hanno l'energia fissata e k_B è la costante di Boltzmann (solitamente indicata $k_B = 1.38 \cdot 10^{-16}$ erg/K).

¹Il caso in cui le particelle hanno la stessa energia è comunque più probabile perché, benché ogni stato è equiprobabile, abbiamo molte più configurazioni (microstati) in cui tutte le particelle hanno la stessa energia rispetto, ad esempio, al caso in cui tutta l'energia è concentrata in una singola particella.

1.2 Energia e variabili termodinamiche

L'entropia S è una funzione di E, V, N monotona ed è quindi invertibile, prendiamo quindi $E(S, V, N)$ che possiamo anche differenziare:

$$dE = \underbrace{\left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_{N,V}}_T dS + \underbrace{\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_{S,N}}_{-P} dV + \underbrace{\left(\frac{\partial E}{\partial N}\right)_{S,V}}_{\mu} dN, \quad (1.4)$$

dove T è la temperatura, $-P$ è la pressione e μ è il potenziale chimico.

Nel definire S vogliamo che T sia la stessa che conosciamo, ovvero un parametro che ci dice se due corpi sono in equilibrio energetico (e se non lo sono la temperatura scorre da quello a temperatura più alta a quello con temperatura più alta). Innanzitutto osserviamo che le due definizioni di T hanno le stesse dimensioni (l'entropia è J/K e l'energia è J), poi per vedere se anche concettualmente hanno lo stesso significato procediamo con il seguente esempio:

Abbiamo 2 corpi con $\Gamma_{1,2}$, isolati con una certa $E_{1,2}$. Osserviamo che l'entropia è ben definita, possiamo quindi trovare T dei due corpi. Mettiamo i corpi a contatto e poi stacciamoli, ci chiediamo che energia troveremo nei due sistemi una volta staccati (equivalentemente ci chiediamo quale è il numero di microstati possibili per il nostro sistema complessivo). Finché sono staccati il numero di stati possibili è il prodotto dei due

$$\Gamma = \Gamma_1 \Gamma_2, \quad (1.5)$$

segue

$$S = S_1 + S_2. \quad (1.6)$$

Se uniamo i due corpi, allora abbiamo molti più microstati:

$$\Gamma = \sum_{\alpha} \Gamma_{1,\alpha} \Gamma_{2,\alpha}, \quad (1.7)$$

dove la sommatoria è su ogni suddivisione di energia possibile (tutta l'energia è sul corpo 1, sono divise equamente...), la configurazione con più stati possibile è quella con l'energia divisa equamente tra i due corpi e non solo è quindi la più probabile, ma è anche più probabile di tutte le altre suddivisioni possibili messe assieme (la distribuzione è quindi piccatissima). Torniamo alla temperatura. La variazione di energia è

$$\begin{cases} \delta E_1 = T_1 \delta S_1 \\ \delta E_2 = T_2 \delta S_2 \end{cases} \quad \delta(E_1 + E_2) = 0. \quad (1.8)$$

Se il nostro sistema è già nello stato più probabile, allora

$$\delta S_1 + \delta S_2 = 0, \quad (1.9)$$

questo perché per come abbiamo definito l'entropia, essa è massima quando abbiamo il maggior numero di microstati (quindi nel caso più probabile); segue

$$T_1 = T_2 \quad (1.10)$$

e dunque lo stato più probabile corrisponde all'equilibrio. Se invece, ad esempio, $T_2 > T_1$, allora

$$\frac{T_1}{T_2} = -\frac{\delta S_2}{\delta S_1} < 1 \quad (1.11)$$

e quindi l'energia fluisce dal corpo 2 all' 1 (perché abbiamo visto che lo stato più probabile, quello a maggior entropia, corrisponde all'equilibrio energetico). Tutto questo significa che le definizioni di T coincidono anche concettualmente.

Lo stesso ragionamento può essere fatto con P e μ .

Adesso abbiamo quindi definito la temperatura nella meccanica statistica e questa ha lo stesso significato di quella che conosceamo classicamente

$$T(S, V, N) = \left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_{V,N}. \quad (1.12)$$

1.2.1 Indeterminazione dell'energia

Ovviamente abbiamo delle incertezze in senso quantistico (dove l'indeterminazione dell'energia è $\delta E > \hbar/\tau$ e τ è la vita media dello stato) che abbiamo trascurato, ma queste incertezze sono estremamente piccole; nonostante questo, per un'ulteriore precisione in futuro non lavoreremo più con energie fissate.

Un modo per farlo è abbandonare la conta di $\Gamma(E)$ e usare la densità di stati, ovvero il numero di stati per unità di energia:

$$\rho(E) \equiv \frac{d\Gamma(E)}{dE}. \quad (1.13)$$

Capitolo 2

Termodinamica

2.1 Principi della Termodinamica

Nel precedente capitolo abbiamo definito le variabili termodinamiche, è logico adesso volerle mappare sul funzionale dell'energia.

Definiamo innanzitutto la prima legge (o principio) della termodinamica

$$dE = dQ + dW. \quad (2.1)$$

Il classico esempio è un pistone con un gas all'interno, allora

$$dW = F dx = \underbrace{\frac{F}{A} A dx}_{-PdV}, \quad (2.2)$$

ciò per la prima legge significa

$$\left(\frac{dE}{dV} \right)_Q = \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_{S,N} = -P. \quad (2.3)$$

Questo è facilmente spiegabile osservando che in un sistema con un numero di particelle fisse, se vario il volume a calore costante ci aspettiamo che i livelli energetici si spostino tutti leggermente (ricordiamo che ε_q dipende dalla lunghezza, e in 3 dimensioni dal volume, della scatola), ma questo non ne aumenta né il numero, né la mappatura e dunque l'entropia rimane costante.

Consideriamo anche il caso opposto: non abbiamo lavoro e variando l'energia varia solo il calore

$$dE|_W = dQ = dE|_{N,V} = T dS. \quad (2.4)$$

Alla luce di ciò possiamo riscrivere il primo principio, per N fissato, come

$$dE = T dS - P dV. \quad (2.5)$$

La seconda legge della termodinamica dice che un sistema non in equilibrio tende ad andare all'equilibrio aumentando l'entropia (partendo da un sistema la cui configurazione ha un certo numero accessibili, il sistema tenderà ad andare verso una configurazione con più microstati accessibili possibili, aumentando così l'entropia).

La terza legge della termodinamica dice che l'entropia di un sistema a $T = 0$ è nulla. Questo significa che il sistema ha un solo stato accessibile, ha energia zero (stato fondamentale) e non può quindi cedere energia a nessun altro sistema¹. Inoltre indica anche che lo stato fondamentale è degenere.

¹In realtà il terzo principio dice che a $T = 0$ abbiamo solo un residuo di energia e questo residuo è zero solo se abbiamo un cristallo puro e quindi le particelle hanno una posizione prestabilita in cui disporsi (logicamente se non abbiamo un cristallo, e quindi le particelle non hanno una posizione fissa, anche nel caso di energia zero l'entropia non è zero perché abbiamo più configurazioni per disporre le particelle).

2.2 Potenziali termodinamici

Riprendiamo il primo principio nella sua più recente riscrittura. Le grandezze (T, S) sono dette coniugate, come lo sono anche (P, V) . Inoltre chiamiamo estensive le grandezze che aumentano proporzionalmente all'aumentare del sistema (S, V, E, N) , ovvero che se prendo un sistema con una grandezza estensiva pari ad uno e lo accosto ad un sistema uguale la grandezza dei due sistemi assieme è due, e intensive quelle che non lo fanno (T, P, μ) .

Se io conosco l'energia in funzione di S e V possiamo ricavarci tutte le altre grandezze (questo non succede se la conosciamo in funzione di T e V), tuttavia S purtroppo è difficile da misurare e viene quindi spontaneo definire altre grandezze con funzioni diverse (definibili tutte usando la trasformata di Legendre):

- Energia libera di Helmholtz

$$F = E - TS \rightarrow dF = -pdV - SdT, \quad (2.6)$$

quindi $F(T, V)$ e possiamo ricavarci le altre grandezze come

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V \quad P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T. \quad (2.7)$$

Osserviamo che variare F a T costante coincide con la definizione di lavoro.

- Energia libera di Gibbs

$$\phi = F + PV \rightarrow d\phi = -SdT + VdP, \quad (2.8)$$

da cui

$$S = -\left(\frac{\partial \phi}{\partial T}\right)_P \quad V = \left(\frac{\partial \phi}{\partial P}\right)_T. \quad (2.9)$$

$\phi(T, P)$ è descritta da grandezze intensive, quindi è comoda per descrivere le transizioni di fase.

- Entalpia

$$H = \phi + TS \rightarrow dH = VdP + TdS, \quad (2.10)$$

da cui

$$V = \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_S \quad T = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_P. \quad (2.11)$$

$H(P, S)$ è nota anche come funzione calore perché indica il cambiamento di calore a pressione costante.

Prima di introdurre un ultimo potenziale termodinamico, parliamo di potenziale chimico. Quando il numero di particelle non è fissato dobbiamo aggiungere il termine μN a tutti i potenziali. Infatti questo termine tiene conto della variazione di energia al variare delle particelle ed è quindi esso stesso un potenziale termodinamico $\phi(P, T) = \mu N$ (ha dunque le dimensioni dell'energia). Da qui possiamo estrarre delle nuove definizioni per μ :

$$\mu = \left(\frac{\partial E}{\partial N}\right)_{S,V} = \left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{T,V} = \left(\frac{\partial \phi}{\partial N}\right)_{T,P} = \left(\frac{\partial H}{\partial N}\right)_{P,S} \quad (2.12)$$

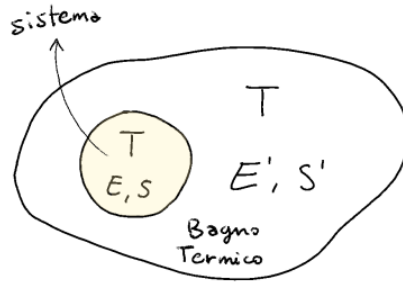
Il potenziale chimico è tipicamente negativo, infatti se aggiungo una particella di energia zero ad un sistema questo aumenta di volume e di entropia, ma se io voglio tenere queste due grandezze costanti, allora deve esserci per forza un abbassamento dell'energia del sistema. Il caso tipico a cui vediamo potenziali chimici positivi è quello dei sistemi di fermioni (per il principio di esclusione di Pauli).

- Potenziale di Landau

$$\Omega = F - \mu N \rightarrow d\Omega = -SdT - PdV - Nd\mu \quad (2.13)$$

2.2.1 Equilibrio ed energia libera

Se il sistema che stiamo studiando non è isolato, non ha senso usare direttamente il secondo principio. In questi casi utilizzeremo il concetto di bagno termico, ovvero supporremo che il nostro sistema non isolato abiti in un universo che stabilisce la temperatura di equilibrio; questo universo è infinito rispetto al nostro sistema (è suddiviso in due parti: bagno termico e sistema) e quindi né è indipendente.



Faremo i conti sul bagno termico perché è isolato. Sul bagno termico sicuramente

$$dE + TdS' = 0$$

perché siamo all'equilibrio e il bagno termico non si espande, mentre

$$d(E + E') = 0$$

perché l'energia si conserva in un sistema chiuso ed isolato come l'universo, segue

$$dS' = -\frac{dE}{T} \quad (2.14)$$

L'universo è isolato, quindi l'entropia totale può solo aumentare

$$d(S + S') \geq 0 \Rightarrow dS - \frac{dE}{T} \geq 0 \Rightarrow TdS - dE \geq 0. \quad (2.15)$$

Invertendo il segno osserviamo che

$$dE - TdS \leq 0 \quad \text{ovvero} \quad dF \leq 0, \quad (2.16)$$

dunque possiamo interpretare l'energia libera come l'inverso dell'entropia: per un sistema a temperatura costante la configurazione di equilibrio è quella che minimizza l'energia libera. Se inoltre sistema e universo possono scambiare particelle, anche il potenziale di Landau sarà minimizzato all'equilibrio.

2.2.2 Derivate seconde dei potenziali termodinamici

Possiamo fare le derivate incrociate dei potenziali mettendo in relazione (P, T, S, V) . Queste sono le relazioni di Maxwell:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V &= \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T & \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S &= -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V \\ \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P &= \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S & \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T &= -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P. \end{aligned} \quad (2.17)$$

Se invece facciamo le derivate seconde rispetto alla stessa grandezza otteniamo

$$C_V = -T \left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2}\right)_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V \quad C_P = -T \left(\frac{\partial^2 \phi}{\partial T^2}\right)_P = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P \quad (2.18)$$

che sono le capacità termiche a volume e pressione costante, ma otteniamo anche

$$K_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial^2 \phi}{\partial P^2}\right)_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \quad K_S = \left[V \left(\frac{\partial^2 E}{\partial V^2}\right)_S\right]^{-1} = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S \quad (2.19)$$

che sono la compressibilità isoterma e adiabatica. Queste costanti non sono indipendenti tra di loro, tutte e quattro le grandezze sono messe in relazione da

$$\frac{C_P - C_V}{T} = \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \left[\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V\right]^2 \quad (2.20)$$

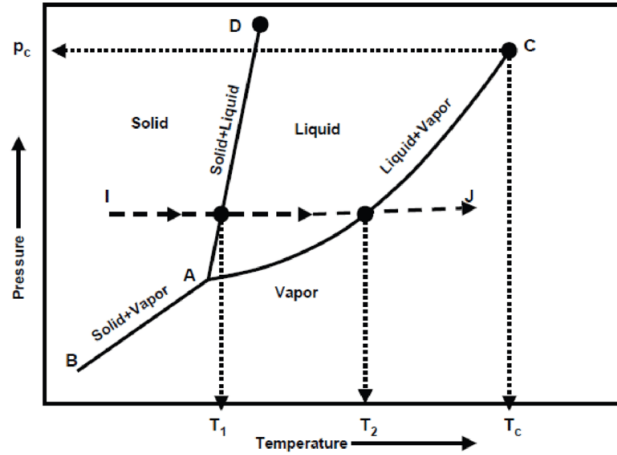
che può essere riscritta come

$$C_P - C_V = TVK_T \left[\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V\right]^2 = \frac{T}{VK_T} \left[\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P\right]^2; \quad (2.21)$$

è possibile dimostrare che tutte queste costanti sono tutte positive, da cui $C_P > C_V$.

2.2.3 Diagrammi di stato

Una delle possibili applicazioni dei potenziali termodinamici sono i diagrammi di stato. Fissato N , date due variabili termodinamiche il sistema è univocamente determinato.



Usiamo i potenziali per capire cosa sono le curve di coesistenza e perché hanno uno slope generalmente positivo. Supponiamo di avere un qualche elemento in due fasi diverse (ad esempio una pentola con dell'acqua che bolle), l'elemento ha la stessa temperatura in queste due fasi ed è quindi in equilibrio. Essendo all'equilibrio l'energia libera deve essere minima e supponendo fissato il numero di particelle:

$$dN = dN_1 + dN_2 = 0 \Rightarrow dN_1 = -dN_2,$$

allora

$$\frac{\partial F}{\partial N_1} = \frac{\partial F_1}{\partial N_1} + \frac{\partial F_2}{\partial N_1} = \frac{\partial F_1}{\partial N_1} - \frac{\partial F_2}{\partial N_2} = 0 \Rightarrow \mu_1 = \mu_2. \quad (2.22)$$

Quindi le curve di coesistenza sono curve dove il potenziale chimico di un elemento in uno stato è uguale al potenziale chimico dello stesso elemento in un altro stato, qualora fossimo al punto triplo allora avremmo $\mu_1 = \mu_2 = \mu_3$.

Supponiamo adesso di muoverci leggermente su una curva di coesistenza variando dT (e quindi per rimanere sulla curva varierà dP), allora vale ancora

$$d\mu_1 = d\mu_2 \quad (2.23)$$

e ricordando che $\mu = \phi N$ ottengo

$$-\frac{S_1}{N}dT + \frac{V_1}{N}dP = -\frac{S_2}{N}dT + \frac{V_2}{N}dP \Rightarrow -S_1dT + V_1dP = -S_2dT + V_2dP \quad (2.24)$$

da cui

$$\frac{dP}{dT} = \frac{S_2 - S_1}{V_2 - V_1} \equiv \frac{\Delta S_{\text{spec}}}{\Delta V_{\text{spec}}}, \quad (2.25)$$

dove il numeratore è il calore latente diviso la temperatura ($L = T(S_2 - S_1)$). Questa è anche conosciuta come formula di Clausius-Clapeyron. Aumentando la temperatura abbiamo generalmente un aumento di volume e di entropia (non sempre, ad esempio nel passaggio da acqua a ghiaccio il volume aumenta) e quindi una slope positiva.

Capitolo 3

Meccanica statistica

3.1 Funzioni di partizione e medie

Facciamo delle considerazioni sul bagno termico indicando: con l'indice ' le grandezze riferite al bagno termico, con i subscript ₀ quelle riferite all'universo all'equilibrio, con _t quelle riferite all'universo in una situazione di non equilibrio del nostro sistema e normalmente quelle del nostro sistema.

Se il nostro universo è all'equilibrio sappiamo che

$$S_0 = k_B \log \Gamma_0, \quad (3.1)$$

ma se invece il nostro sistema non è in equilibrio con il bagno termico, allora l'entropia è $S_t \leq S_0$ poiché $\Gamma_t \leq \Gamma_0$. Il bagno termico è sempre all'equilibrio internamente, vale quindi

$$dE' = T dS' - P dV' + \mu dN'. \quad (3.2)$$

Supponiamo ora che il nostro sistema sia in un certo stato α per cui abbiamo

$$\begin{aligned} E_\alpha &\ll E_0, \\ N_\alpha &\ll N_0, \end{aligned} \quad (3.3)$$

allora piccole variazioni di questi parametri non hanno effetto sul bagno termico e possiamo scrivere

$$T = \frac{\partial E'}{\partial S'} = \text{costante} \quad \mu = \frac{\partial E'}{\partial N'} = \text{costante}. \quad (3.4)$$

Ovviamente il numero di microstati di due sottosistemi è il loro prodotto $\Gamma_t = \Gamma \cdot \Gamma'$, da cui

$$S_t = S + S'. \quad (3.5)$$

Fatte queste considerazioni, vediamo come applicarle per lo studio di sistemi a contatto con il bagno termico. Fissato lo stato α del sistema (che quindi siamo sicuri di avere, ergo probabilità 100%=1), allora il numero totale di stati nell'universo è dipendente solo dagli stati accessibili dal bagno termico

$$\Gamma_{t_\alpha} = 1 \cdot \Gamma'_\alpha = \Gamma'_\alpha (E_0 - E_\alpha, N_0 - N_\alpha), \quad (3.6)$$

dunque la probabilità di essere in α è

$$w_\alpha = \frac{\Gamma'_\alpha}{\Gamma_0}, \quad (3.7)$$

dove abbiamo usato il principio di equiprobabilità all'equilibrio. Osserviamo che è logico che ci siano molteplici stati del bagno termico che individuano un singolo stato del sistema, essendo i primi un numero maggiore dei secondi. La quantità w_α è di fondamentale importanza nella meccanica statistica. Ad esempio, se una certa grandezza f (che potrebbe essere l'energia del sottosistema, ad esempio, o il numero di particelle) ha un valore definito in ciascuno stato α , cioè f_α , allora il valore termodinamico o medio di f sarà

$$\bar{f} = \sum_\alpha w_\alpha f_\alpha \quad (3.8)$$

dove naturalmente

$$\sum_{\alpha} w_{\alpha} = 1. \quad (3.9)$$

Non conosciamo l'entropia del sistema ma abbiamo quella del bagno termico

$$S'_{\alpha} = k_B \log(\Gamma'_{\alpha}), \quad (3.10)$$

da cui posso trovare la differenza con l'entropia dell'universo all'equilibrio

$$S_0 - S'_{\alpha} = k_B \log(\Gamma_0) - k_B \log(\Gamma'_{\alpha}) = k_B \log\left(\frac{\Gamma_0}{\Gamma'_{\alpha}}\right) = -k_B \log(w_{\alpha}) \quad (3.11)$$

questo ci può essere utile perché, benché il nostro sistema sia in uno stato preciso e abbia quindi entropia zero, questo avrà delle fluttuazioni dovute al fatto che non siamo all'equilibrio (altrimenti avremmo semplicemente l'entropia massima). Posso quindi definire l'entropia media del sistema come

$$\bar{S} = \overline{S_0 - S'_{\alpha}} = S_0 - \overline{S'_{\alpha}} = \overline{-k_B \log(w_{\alpha})} = \sum_{\alpha} w_{\alpha} (-k_B \log(w_{\alpha})) = -k_B \sum_{\alpha} w_{\alpha} \log(w_{\alpha}). \quad (3.12)$$

Posso ricavare un'espressione esplicita per w_{α} da (3.11):

$$w_{\alpha} = B \exp\left(-\frac{E_{\alpha} - \mu N_{\alpha}}{k_B T}\right), \quad (3.13)$$

dove B è un fattore di normalizzazione. A questo punto possiamo calcolare le quantità medie di energia e numeri di particelle del nostro sistema:

$$\begin{aligned} \bar{N} &= \sum_{\alpha} w_{\alpha} N_{\alpha} = \frac{\sum_{\alpha} N_{\alpha} \exp\left(-\frac{E_{\alpha} - \mu N_{\alpha}}{k_B T}\right)}{\sum_{\alpha} \exp\left(-\frac{E_{\alpha} - \mu N_{\alpha}}{k_B T}\right)}; \\ \bar{E} &= \sum_{\alpha} w_{\alpha} E_{\alpha} = \frac{\sum_{\alpha} E_{\alpha} \exp\left(-\frac{E_{\alpha} - \mu N_{\alpha}}{k_B T}\right)}{\sum_{\alpha} \exp\left(-\frac{E_{\alpha} - \mu N_{\alpha}}{k_B T}\right)}. \end{aligned} \quad (3.14)$$

Osserviamo che abbiamo tutte le grandezze per definire $\Omega(T, \mu, V)$, ma prima calcoliamo l'entropia media del sistema

$$\bar{S} = \sum_{\alpha} w_{\alpha} [-k_B \log(w_{\alpha})] = -k_B \sum_{\alpha} w_{\alpha} \log(B) + \frac{\bar{E}}{T} - \frac{\mu \bar{N}}{T}, \quad (3.15)$$

segue (togliendo le barre)

$$k_B T \sum_{\alpha} w_{\alpha} \log(B) = E - TS - \mu N = F - \mu N \equiv \Omega \quad (3.16)$$

che esplicitando B diventa

$$\Omega(T, \mu, V) = -k_B T \log\left[\sum_{\alpha} \exp\left(-\frac{E_{\alpha} - \mu N_{\alpha}}{k_B T}\right)\right]. \quad (3.17)$$

In questo caso abbiamo considerato un sistema libero di scambiare particelle ed energia, se avessimo fissato le particelle $N_{\alpha} = N$ avrebbe avuto più senso trovare l'energia libera:

$$\begin{aligned} F &= \Omega + \mu N = -k_B T \log\left[\sum_{\alpha} \exp\left(-\frac{E_{\alpha} - \mu N}{k_B T}\right)\right] + \mu N \\ &= -k_B T \log\left[\sum_{\alpha} \exp\left(-\frac{E_{\alpha}}{k_B T}\right)\right] \end{aligned} \quad (3.18)$$

e in questo caso

$$w_{\alpha} = C \cdot \exp\left(-\frac{E_{\alpha}}{k_B T}\right) \quad (3.19)$$

Risulta molto comodo definire le due seguenti funzioni:

- Funzione di partizione (per sistemi canonici)

$$\mathcal{Z} = \sum_{\alpha} \exp\left(-\frac{E_{\alpha}}{k_B T}\right); \quad (3.20)$$

- Funzione di gran partizione (per sistemi grancanonici)

$$\mathcal{L} = \sum_{\alpha} \exp\left(-\frac{E_{\alpha} - \mu N_{\alpha}}{k_B T}\right). \quad (3.21)$$

In questi termini abbiamo

$$\begin{aligned} \Omega &= -k_B T \log(\mathcal{L}), \\ F &= -k_B T \log(\mathcal{Z}). \end{aligned} \quad (3.22)$$

3.1.1 Distribuzione degli stati e passaggio al continuo

Lo stato quantistico più probabile è quello con minor energia e minor numero di particelle che però va moltiplicato per il numero di microstati associati a tali valori e questo è più alto ad alte energie. Ha dunque senso calcolare il numero di stati totali con una certa energia E_{α} , questo è $\Gamma_{t,E_{\alpha}} = \Gamma'_{\alpha} \rho_{E_{\alpha}}$ e dunque la probabilità che il mio sistema abbia energia E_{α} è

$$w(E_{\alpha}) = \rho_{E_{\alpha}} w_{\alpha} = \frac{1}{\mathcal{Z}} \rho_{E_{\alpha}} \exp\left(-\frac{E_{\alpha}}{k_B T}\right) \quad (3.23)$$

dove $\rho_{E_{\alpha}}$ è il numero di stati con tale energia (la degenerazione dello stato α) e w_{α} è la probabilità di ogni uno di essi. Quello che troveremo per sistemi macroscopici è che questa funzione è estremamente piccata al suo valore medio valore medio \bar{E} .

In un sistema macroscopico, le varie E_{α} sono vicinissime, conviene quindi passare ad una distribuzione continua dell'energia anziché rimanere ad una discreta:

$$w(E_{\alpha}) \rightarrow w(\varepsilon) d\varepsilon. \quad (3.24)$$

Dunque

$$w(\varepsilon) = \frac{1}{\mathcal{Z}} \rho(\varepsilon) \exp\left(-\frac{\varepsilon}{k_B T}\right) \quad (3.25)$$

e \mathcal{Z} diventa

$$\mathcal{Z} = \int_0^{\infty} \rho(\varepsilon) \exp\left(-\frac{\varepsilon}{k_B T}\right) d\varepsilon. \quad (3.26)$$

Adesso quindi il problema si è ridotto alla ricerca della densità di stati $\rho(\varepsilon)$.

3.1.2 Sviluppo attorno al valore medio ed errore

Vediamo cosa succede nell'intorno di \bar{E} . Se abbiamo un certo stato con una certa energia allora

$$S_t(E_{\alpha}) = k_B \log(\Gamma_{t,E_{\alpha}}) = k_B \log(\rho_{E_{\alpha}} \Gamma'_{\alpha}) \quad (3.27)$$

da cui

$$w(E_{\alpha}) = A \exp\left(\frac{S_t(E_{\alpha})}{k_B}\right). \quad (3.28)$$

Possiamo sviluppare così l'entropia intorno al valore medio \bar{x} (che può essere E_{α} , ma in generale una qualsiasi grandezza termodinamica)

$$S_t(x) = S_t(\bar{x}) + \left(\frac{\partial S_t(x)}{\partial x}\right)_{x=\bar{x}} (x - \bar{x}) + \underbrace{\frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 S_t(x)}{\partial x^2}\right)_{x=\bar{x}}}_{=\beta} (x - \bar{x})^2, \quad (3.29)$$

da cui (essendo la derivata prima nulla perché all'equilibrio l'entropia è massima)

$$w(x) = A \exp\left(\frac{S_t(x)}{k_B}\right) = D \exp\left(-\frac{\beta(x - \bar{x})^2}{2k_B}\right) \Rightarrow w(x) = \frac{1}{\sigma \sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{1}{2}(x - \bar{x})/\sigma\right)^2, \quad (3.30)$$

$$\sigma^2 = \frac{k_B}{\beta}. \quad (3.31)$$

3.1.3 Proprietà della funzione di partizione

Usando la funzione di partizione possiamo scrivere facilmente le variabili termodinamiche come

$$S = -\frac{\partial F}{\partial T} = k_B \log Z + \frac{k_B T}{Z} \frac{\partial Z}{\partial T} \quad (3.32)$$

$$E = F + TS = \frac{k_B T^2}{Z} \left(\frac{\partial Z}{\partial T} \right)_{V,N} \quad (3.33)$$

Altri esempi sono

$$\begin{aligned} N &= -\left(\frac{\partial \Omega}{\partial \mu} \right)_{T,V} = \frac{k_B T}{Z} \left(\frac{\partial Z}{\partial \mu} \right)_{T,V} \\ P &= -\left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T,N} = \frac{k_B T}{Z} \left(\frac{\partial Z}{\partial V} \right)_{T,N}. \end{aligned} \quad (3.34)$$

Prendiamo un sistema con N particelle libere di un gas perfetto. L'energia del sistema è la somma delle energie di tutte le particelle che è essendo descritta da 3 numeri quantici (x,y,z) hanno tutte la stessa funzione di partizione. Segue

$$Z = Z_1^N, \quad (3.35)$$

essendo una disposizione con ripetizioni, se le particelle avessero diversa Z avremmo $Z = Z_1 Z_2 \dots Z_n$, mentre se le particelle sono indistinguibili dobbiamo dividere per $N!$ (permutazioni semplici). Generalmente nonostante la discretizzazione dell'energia è impossibile che due particelle si trovino nello stesso stato (dato il numero di stati possibile e il numero di particelle).

3.2 Particelle distinguibili e indistinguibili

Seguendo il calcolo combinatorio, se la funzione di partizione di singola particella è Z_1 , allora la funzione di partizione di un sistema di N particelle distinguibili è Z_1^N , mentre se le particelle sono indistinguibili questo è $\frac{Z_1^N}{N!}$ (valido per la meccanica classica e attraverso la prossima approssimazione anche per la quantistica). Nel caso di particelle indistinguibili diventa complicato capire se ci sono state interazioni e quale particelle hanno interagito, quello che facciamo quindi è supporre che la probabilità che una particella sia in un determinato stato è $w_\alpha^1 \ll 1$, da cui

$$\bar{n}_q = \exp\left(-\frac{\epsilon_q - \mu}{k_B T}\right) \ll 1. \quad (3.36)$$

I gas perfetti hanno particelle indistinguibili, in questo caso

$$F = -k_B T \log Z = -N k_B T \log Z_1 + k_B T \log N!; \quad (3.37)$$

$$P(T, V) = -\left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T = \frac{N k_B T}{Z_1} \left(\frac{\partial Z_1}{\partial V} \right)_T. \quad (3.38)$$

Chiamando q gli stati di singola particella possiamo scrivere

$$\frac{\partial Z_1}{\partial V} = \frac{1}{k_B T} \sum_q \frac{d\epsilon_q}{dV} \exp\left(-\frac{\epsilon_q}{k_B T}\right) = -\frac{2}{3 k_B T V} \sum_q \epsilon_q \exp\left(-\frac{\epsilon_q}{k_B T}\right), \quad (3.39)$$

per cui possiamo riscrivere la pressione

$$P(T, V) = \frac{2E}{3V} = \frac{2N}{3V} \bar{\epsilon}. \quad (3.40)$$

Il problema si è ora notevolmente semplificato perché invece di trovare l'energia totale ci è sufficiente trovare quella media della singola particella

$$\bar{\epsilon} = \frac{\int \epsilon \rho(\epsilon) \exp\left(-\frac{\epsilon}{k_B T}\right) d\epsilon}{\int \rho(\epsilon) \exp\left(-\frac{\epsilon}{k_B T}\right) d\epsilon}. \quad (3.41)$$

Quantitativamente se uso il conteggio per particelle indistinguibili sto operando la sommatoria prima su tutti gli stati di singola particella e poi sul numero totale delle particelle cioè

$$\sum_\alpha \equiv \sum_N \left(\sum_q \right) \quad (3.42)$$

questo vuol dire che se ho a disposizione due particelle A e B con due possibili stati, avrò

$$\begin{array}{cc} A & B \\ |1\rangle & |1\rangle \\ |2\rangle & |2\rangle \end{array}$$

quindi sommando sugli stati di singola particella e poi sul numero di particelle, ottengo 4 combinazioni possibili che sono

$$\begin{array}{cc} A|1\rangle & B|1\rangle \\ A|1\rangle & B|2\rangle \\ A|2\rangle & B|1\rangle \\ A|2\rangle & B|2\rangle \end{array}$$

se invece utilizzo il conteggio per particelle distinguibili sto operando la somma prima sul numero possibile n_q di particelle nello stato di singola particella q , e poi sul numero totale degli stati

$$\sum_{\alpha} \equiv \sum_q \left(\sum_{n_q} \right) \quad (3.43)$$

considerando gli stati dell'esempio avrò

$$\begin{array}{cc} |1\rangle & (0, 1, 2) \\ |2\rangle & (0, 1, 2) \end{array}$$

e per contare quante combinazioni moltiplico il numero di particelle possibili nello stato per il numero di stati ($3 \cdot 3 = 9$). Se esplicitiamo questi stati otteniamo

$$(0, 0) \quad (1, 1) \quad (2, 2) \quad (0, 1) \quad (1, 0) \quad (0, 2) \quad (2, 0) \quad (1, 2) \quad (2, 1) \quad (3.44)$$

ma se abbiamo solo 2 particelle disponibili ci sono solo gli stati $(1, 1)(2, 0)(0, 2)$ che sono i 3 nel conteggio che avevamo già fatto. È evidente che risulta scomodo porre un limite al numero di particelle disponibili, visto anche che le combinazioni che si ottengono hanno numero di particelle che va da 0 a 4. La soluzione è quindi di non considerare la funzione di partizione Z bensì il potenziale di Landau che non richiede un numero fissato di particelle. Così facendo possiamo semplificarci il calcolo e al limite aggiungere successivamente un limite al numero di particelle.

Scriviamo quindi il potenziale di Landau di singolo stato (si usa la gran partizione)

$$\Omega_q = -k_B T \log \mathcal{Z} = -k_B T \log \left(\sum_{n_q} \exp \left(-\frac{\varepsilon_q n_q - \mu n_q}{k_B T} \right) \right) \quad (3.45)$$

e sommiamo su tutti gli stati per avere quello del sistema

$$\Omega = \sum_{\bar{q}} \Omega_q. \quad (3.46)$$

Per ciascuno stato, la probabilità di avere n particelle in quello stato è circa 1 per zero particelle, molto piccola per una particella e approssimabile a 0 per più particelle.

Avevamo visto che la probabilità di trovarsi in un certo stato era

$$w_{\alpha} = \exp \left(\frac{\Omega - (E_{\alpha} - \mu N_{\alpha})}{k_B T} \right) \quad (3.47)$$

appliciamo gli stessi procedimenti per n_q , trovando

$$w_{n_q} = \exp \left(\frac{\Omega_q - n_q (\varepsilon_q - \mu)}{k_B T} \right) \quad (3.48)$$

dunque come abbiamo detto la probabilità che le particelle in tale stato siano 0 è circa 1 per i gas ideali

$$w_0 = \exp \left(\frac{\Omega_q}{k_B T} \right) \simeq 1, \quad (3.49)$$

mentre

$$w_1 = \exp\left(\frac{\Omega - (\varepsilon_q - \mu)}{k_B T}\right) = \exp\left(-\frac{\varepsilon_q - \mu}{k_B T}\right) \ll 1. \quad (3.50)$$

Per più particelle invece

$$w_{k \geq 2} = (w_1)^k \ll w_1 \ll 1. \quad (3.51)$$

Questa è l'approssimazione di gas ideale, la cui condizione da soddisfare è

$$e^{\mu/k_B T} \ll 1,$$

ovvero $\mu \rightarrow -\infty$.

Vogliamo adesso calcolare il numero di particelle in uno stato

$$\overline{n}_q = \sum_q n_q w_q = \frac{\sum_q n_q \exp\left(-\frac{n_q(\varepsilon_q - \mu)}{k_B T}\right)}{\sum_q \exp\left(-\frac{n_q(\varepsilon_q - \mu)}{k_B T}\right)}, \quad (3.52)$$

questa in un gas perfetto è

$$\overline{n}_q = \sum_{n_q=0}^1 n_q \exp\left(-\frac{n_q(\varepsilon_q - \mu)}{k_B T}\right) = \exp\left(-\frac{\varepsilon_q - \mu}{k_B T}\right), \quad (3.53)$$

che è nota come distribuzione di Boltzmann. Nel regime di gas ideale invece

$$\Omega_q = -k_B T \log\left[1 + \exp\left(-\frac{\varepsilon_q - \mu}{k_B T}\right)\right] = -k_B T \log(1 + \overline{n}_q) = -k_B T \overline{n}_q, \quad (3.54)$$

dunque

$$\Omega = -k_B T N \quad (3.55)$$

che è anche uguale a $-PV$ e troviamo così l'equazione di stato dei gas perfetti

$$PV = k_B T N. \quad (3.56)$$

3.2.1 Reticolo di elettroni in un campo magnetico costante

Discutiamo adesso un esempio di sistema di particelle distinguibili. Useremo quindi Z_1 e $Z = Z_1^N$. Prendiamo un sistema di spin con spin 1/2 (up and down), momento magnetico μ . L'hamiltoniana è $-\vec{\mu} \cdot \vec{B}$ ha due valori $\pm \mu B$ che sono anche i possibili valori dell'energia. Partiamo dalla funzione di partizione

$$Z_1 = e^{\frac{\mu B}{k_B T}} + e^{-\frac{\mu B}{k_B T}} \quad (3.57)$$

$$Z = Z_1^N$$

La probabilità di spin down è

$$w_{\downarrow} = \frac{e^{\frac{\mu B}{k_B T}}}{z_1}; \quad (3.58)$$

$$w_{\uparrow} = \frac{e^{-\frac{\mu B}{k_B T}}}{z_1}, \quad (3.59)$$

mentre

$$N_{\downarrow} = \frac{N e^{\frac{\mu B}{k_B T}}}{z_1} \quad (3.60)$$

e analogamente per up.

Facciamo l'ipotesi

$$\mu B \ll k_B T, \quad (3.61)$$

dunque $Z_1 \simeq 2$. Possiamo riscrivere

$$\begin{aligned} N_{\downarrow} &= \frac{N}{2} \left(1 + \frac{\mu B}{k_B T} \right) \\ N_{\uparrow} &= \frac{N}{2} \left(1 - \frac{\mu B}{k_B T} \right), \end{aligned} \quad (3.62)$$

dove abbiamo espando con Taylor. Con queste grandezze possiamo trovarci alcune quantità di interesse pratico come la magnetizzazione

$$M = \mu(N_{\downarrow} - N_{\uparrow}) = \frac{N\mu^2 B}{k_B T}. \quad (3.63)$$

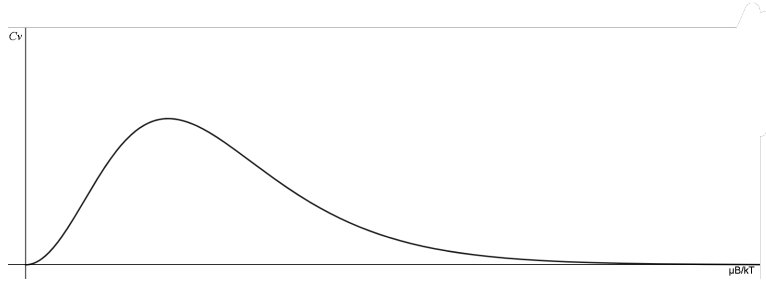
Possiamo calcolare l'energia media

$$E = N_{\uparrow}\mu B - N_{\downarrow}\mu B = \frac{N}{z_1} \mu B (e^{-\mu B/k_B T} - e^{\mu B/k_B T}) = \mu B N \tanh(-\mu B/k_B T),$$

da cui ottenere la capacità termica

$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V = \frac{\partial}{\partial T} \left[N \mu B \tanh \left(\frac{\mu B}{k_B T} \right) \right] = \frac{N}{k_B} \frac{\mu^2 B^2}{T^2} \frac{1}{\cosh^2 \left(\frac{\mu B}{k_B T} \right)} \quad (3.64)$$

che possiamo plottare in funzione di $\mu B/k_B T$.



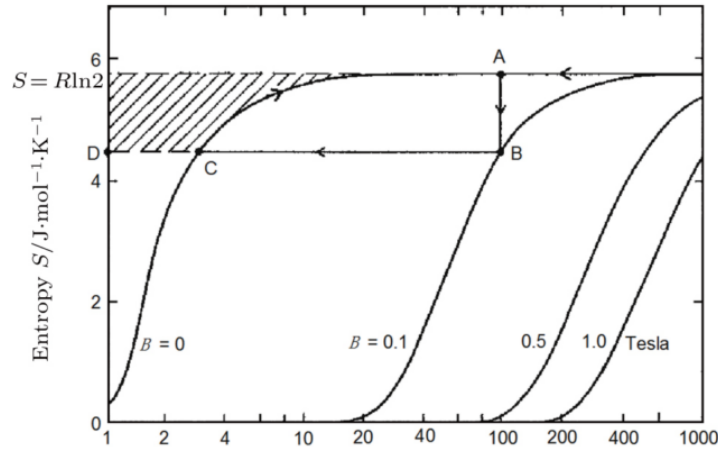
Vediamo che tende a 0 per T che tende a 0, che è una caratteristica tipica delle grandezze dipendenti da sistemi energetici discreti. Vediamo anche che tende a 0 per T che tende a ∞ , una caratteristica tipica di sistemi limitati in energia.

3.2.2 Demagnetizzazione adiabatica

Possiamo anche calcolare l'entropia di tale sistema

$$\begin{aligned} S &= N k_B \log(Z^1) + N k_B \frac{\partial \log(Z^1)}{\partial T} \\ &= N k_B \log(2) + N k_B \log \left(\cosh \left(\frac{\mu B}{k_B T} \right) \right) - N k_B \left(\frac{\mu B}{k_B T} \right) \tanh \left(\frac{\mu B}{k_B T} \right). \end{aligned} \quad (3.65)$$

Osserviamo che S è funzione unicamente di $\mu B/k_B T$, per T che tende a 0 vale 0, per $T \rightarrow \infty$ invece tende a $N k_B \ln 2$. Possiamo plottare S in funzione di T , dove aumentando il campo magnetico si abbassa la pendenza della curva (il sistema è più ordinato).



Questo andamento viene usato per un processo chiamato demagnetizzazione adiabatica dove si arriva a temperature dell'ordine del micro kelvin. L'idea è partire con una temperatura T_i e un campo magnetico B_1 , teniamo il cristallo metallico magnetico da raffreddare a contatto con il bagno termico e aumentiamo il campo a B_2 (trasformazione adiabatica). Stacciamo il cristallo dal bagno termico e piano piano abbassiamo B_2 a B_1 (trasformazione isoterma). Alla fine di questo ciclo l'entropia è rimasta la stessa, la temperatura è più bassa e siamo sempre con B_1 .

$$\frac{B_1}{T_f} = \frac{B_2}{T_i} \Rightarrow T_f = T_i \frac{B_1}{B_2}. \quad (3.66)$$

Ripetendo il ciclo dobbiamo avere però la temperatura del bagno termico pari a quella finale del ciclo precedente, il che non è facile.

I campi magnetici più alti arrivano a 10-20 Tesla usando superconduttori e in Russia si usano anche processi distruttivi per arrivare a 50 Tesla. Il valore di B_1 (tipicamente molto piccolo) dipende da atomo ad atomo, non è quello medio. Quindi non possiamo avere 0. Scendere sotto i micro kelvin è possibile ma solo con i gas rarefatti e possiamo arrivare ai nano kelvin.

3.3 Approccio semi-classico

In meccanica classica usiamo variabili continue e dato lo stato iniziale $(\xi_0(\{r_i\}, \{p_i\}))$ di tutte le particelle di un sistema isolato, l'evoluzione è conosciuta e determinata. Supponiamo l'energia sia fissata E_0 . Nello spazio delle fasi ($6 N_0$ dimensioni), avremo una superficie di $6N_0 - 1$ dimensioni che comprende tutti gli stati possibili di tutte le particelle. Il numero di stati possibili è un infinito proporzionale alla superficie ($\propto 6N_0 - 1$) e sono tutti equiprobabili. Per contare gli stati possibili conviene discretizzare la superficie in cellette Δr_k e Δp_k tutte uguali ma tali che $\Delta r_k \cdot \Delta p_k = \tau$. L'idea è rendere le cellette talmente piccole che sia impossibile che ci siano più particelle nella stessa celletta. Il Γ_0 sarà dunque

$$\Gamma_0 = \frac{1}{\tau f_0} \iint_s d\{r_i\} d\{p_i\} \quad (3.67)$$

dove f_0 è il numero di gradi di libertà del sistema e Γ_0 è il volume dello spazio delle fasi (proporzionale al numero di stati).

Possiamo così calcolare

$$S_0 = k_B \log \left(\iint_s d\{r_i\} d\{p_i\} \right) - k_B f_0 \log(\tau) \quad (3.68)$$

e per il bagno termico, dato uno stato α

$$S'_\alpha = k_B \log \left(\iint_s d\{r_i\} d\{p_i\} \right) - k_B f' \log(\tau) \quad (3.69)$$

e così calcolarci quella del sistema come $S = S_0 - S'_\alpha$. È ovvio che τ è quella che viene fuori dalla meccanica quantistica. Prendiamo dunque il più facile sistema possibile quantistico, una particella in una scatola di una dimensione (procederemo con l'approccio semiclassico).

Abbiamo $\varepsilon_q = \frac{\hbar^2 q^2}{2m}$, $q = 2\pi\ell/L$, $\ell = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$, la funzione d'onda è piana e l'energia non dipende dalle coordinate ma dagli impulsi. Assumendo che ℓ sia molto grande, vogliamo trovare il numero di stati in un intervallo Δq come

$$\Delta q = \frac{2\pi}{L} \Delta \ell \Rightarrow \Delta \ell = \frac{L}{2\pi} \Delta q = \frac{L}{2\pi\hbar} \Delta p \quad (3.70)$$

Classicamente avremmo dovuto fare

$$\frac{1}{\tau} \int_L \int_{\Delta p} dp dr = \frac{L \Delta p}{\tau} \quad (3.71)$$

quindi eguagliamo ottenendo

$$\tau = 2\pi\hbar = h. \quad (3.72)$$

Quindi quello che faremo è prendere la somma sugli stati che passeremo ad un integrale e poi trasformeremo in

$$\Gamma = \frac{1}{h^f} \iint_f d\{p_i\} d\{r_i\}. \quad (3.73)$$

3.3.1 Singola particella

La densità di stati di singola particella in una regione $d^3 p d^3 r$ è $d^3 p d^3 r / h^3$ dove h^3 è il volume della celletta. Se vogliamo prendere le coordinate polari, allora $d^3 p = 4\pi p^2 dp$ e il volume totale sarà $d^3 r 4\pi p^2 dp = \frac{4\pi V}{h^3} p^2 dp$ ($\int d^3 r = V$). Se l'energia della singola particella massiva è $\varepsilon = \frac{p^2}{2m}$, allora

$$\rho(\varepsilon) d\varepsilon = \frac{4\pi V p^2}{h^3} \frac{\sqrt{m}}{\sqrt{2\varepsilon}} d\varepsilon = \frac{4\pi V 2m\varepsilon}{h^3} \frac{\sqrt{m}}{\sqrt{2\varepsilon}} d\varepsilon = \frac{4\pi \sqrt{2} m^{3/2} V}{(2\pi\hbar)^3} \sqrt{\varepsilon} d\varepsilon. \quad (3.74)$$

Ovviamente tutto questo è in 3 dimensioni.

Vediamo l'energia media della singola particella

$$\bar{\varepsilon} = \frac{\int \varepsilon \rho(\varepsilon) e^{-\varepsilon/k_B T} d\varepsilon}{\int \rho(\varepsilon) e^{-\varepsilon/k_B T} d\varepsilon} = \quad (3.75)$$

per risolvere questi integrali si prende la variabile della scala di misura naturale $x = \varepsilon/k_B T$ da cui otteniamo $\Gamma(n+1)$ (funzione fattoriale) e risolvendo otteniamo che $\bar{\varepsilon} = 3/2 k_B T$.

3.3.2 Particelle ultrarelativistiche

Potremmo però avere particelle con energie (o anche dette relazioni di dispersione) non classiche, una di queste è quella relativistica: $\varepsilon = cp$. In questo caso la densità di stati è ancora più facile da calcolare:

$$\rho(\varepsilon) d\varepsilon = \frac{4\pi V}{(hc)^3} \varepsilon^2, \quad (3.76)$$

dove si è usato $p = \frac{\varepsilon}{c} \Rightarrow \frac{dp}{d\varepsilon} = \frac{1}{c}$.

3.3.3 Particelle interagenti

Se abbiamo un gas perfetto è tutto semplice. Se abbiamo gas o materiali le cui particelle interagiscono tra di loro si complica tutto. Quello che faremo in questo caso trasformare il sistema (cambio di coordinate e gradi di libertà) usando le eccitazioni delle particelle (le eccitazioni/vibrazioni/modi normali) come particelle non interagenti. Le vibrazioni di un cristallo vengono chiamate fononi, le oscillazioni un campo elettromagnetico fotoni. In alcuni casi non riusciremo a fare ciò, un esempio classico sono i liquidi (lo vedremo più avanti).

Prendiamo un sistema di particelle interagenti, ma sempre un gas ideale (particelle infinitesimali)

$$\rho(\varepsilon) d\varepsilon = \frac{d\{p_i\} d\{r_i\}}{h^{3N} N!}, \quad (3.77)$$

da cui possiamo calcolare la funzione di partizione

$$Z = \int \rho(\mathcal{E}) \exp\left(-\frac{\mathcal{E}}{k_B T}\right) d\mathcal{E}, \quad (3.78)$$

dove la ξ implica che siamo faremo uso dell'approccio semiclassico. Sia

$$\mathcal{E} = \sum_{i=1}^{3N} \frac{p_i^2}{2m} + U(\{r_i\}) \quad (3.79)$$

In questi casi è comodo poter dividere in due integrali: quello del gas ideale e quello del potenziale delle interazioni

$$\mathcal{Z}_{id} = \left(\frac{1}{N!} \iint \exp\left(-\frac{p^2}{2mk_B T}\right) d^3 p d^3 r \right)^N = \frac{\mathcal{Z}_{1id}^N}{N!} \quad (3.80)$$

$$\mathcal{Q} = \int \exp\left(-\frac{U(\{r_i\})}{k_B T}\right) d\{r_i\}, \quad (3.81)$$

\mathcal{Q} si chiama integrale delle configurazioni e $\mathcal{Z} = \frac{\mathcal{Z}_{id}}{(h^3 V)^N} \mathcal{Q}$. Scriviamo qua la forma esplicita di \mathcal{Z}_{1id}

$$\frac{\mathcal{Z}_{1id}}{V} = \frac{4\pi (mk_B T)^{3/2}}{\sqrt{2}} \sqrt{\pi} \Rightarrow \mathcal{Z}_{1id} = \frac{V}{\Lambda^3} \quad (3.82)$$

e di \mathcal{Z} :

$$\mathcal{Z} = \frac{\mathcal{Q}}{N! \Lambda^{3N}} \quad \text{con} \quad \Lambda = \frac{h}{\sqrt{2\pi m k_B T}}, \quad (3.83)$$

dove Λ è la lunghezza d'onda termica di de Broglie. Trovata la \mathcal{Z} possiamo trovare tutto. Lo stesso ragionamento si può fare per un sistema con numero di particelle non fissato, basta usare la funzione di granpartizione

$$\mathcal{Z} = \sum_{\alpha} \exp\left(-\frac{E_{\alpha} - \mu N_{\alpha}}{k_B T}\right) = \sum_{N_{\alpha}} \exp\left(\frac{\mu N_{\alpha}}{k_B T}\right) \left[\sum_{\alpha'} \exp\left(-\frac{E_{\alpha'}}{k_B T}\right) \right], \quad (3.84)$$

dove la seconda eguaglianza vale fissato un certo numero di particelle N_{α} e detti α' i numeri quantici dello stato $|\alpha\rangle$. Spesso chiamiamo fugacità

$$z = \exp\left(\frac{\mu}{k_B T}\right), \quad (3.85)$$

questa quantifica lo scostamento di comportamento tra un gas reale ed un gas ideale. Usando la fugacità arriviamo a

$$\mathcal{Z} = \sum_{N_{\alpha}} \frac{z^{N_{\alpha}} Q_{N_{\alpha}}}{N_{\alpha}! \Lambda^{3N_{\alpha}}}. \quad (3.86)$$

3.4 Fluttuazioni termodinamiche

Fino a questo punto tutti i nostri ragionamenti si sono basati sull'assunzione che la distribuzione di una qualunque grandezza sia estremamente piccata sul valore medio. Vediamo adesso quanto è grossa questa assunzione per un gas ideale. Sia l'energia

$$\varepsilon = \frac{1}{2m} \sum_{i=1}^{3N} p_i^2. \quad (3.87)$$

Questa equazione è quella di un'ipersfera in $3N$ dimensioni (di raggio $2m\varepsilon$), dunque se diciamo che abbiamo una certa energia ε ci stiamo proprio a questa ipersfera. La probabilità di avere questa certa energia è

$$w(\varepsilon) = \frac{1}{Z} \rho(\varepsilon) \exp\left(-\frac{\varepsilon}{k_B T}\right) \quad (3.88)$$

dove $\rho(\varepsilon)d\varepsilon$ è il volume di una shell di sfera e

$$\rho(\varepsilon)d\varepsilon \propto \frac{\delta V}{d\varepsilon} d\varepsilon \propto \frac{dR^{3N}}{d\varepsilon} d\varepsilon \propto \frac{d\sqrt{\varepsilon}^{3N}}{d\varepsilon} d\varepsilon \propto \varepsilon^{\frac{3N}{2}-1} d\varepsilon \quad (3.89)$$

Dunque

$$w(\varepsilon) = C_N \varepsilon^{\frac{3N}{2}-1} e^{-\varepsilon/k_B T}, \quad (3.90)$$

dove per trovare la costante C_N si normalizza ottenendo

$$C = \frac{1}{(k_B T)^{\frac{3N}{2}} \Gamma\left(\frac{3N}{2}\right)}. \quad (3.91)$$

Effettivamente questa funzione ha un massimo ben definito e facendone la derivata rispetto a ε , questo massimo è

$$\varepsilon_{\max} = \left(\frac{3N}{2} - 1\right) k_B T, \quad (3.92)$$

mentre quella media è

$$\bar{\varepsilon} = \frac{3}{2} N k_B T. \quad (3.93)$$

Quindi per un sistema con tante particelle l'energia media coincide con la più probabile (cosa non vera per una singola particella il che è alquanto strana dato che per una particella la sua energia è quella media).

Vediamo ora le fluttuazioni intorno al punto medio

$$\Delta E = \varepsilon - \varepsilon_{\max} = k_B T, \quad (3.94)$$

che è però apprezzabile solo per N piccoli.

3.4.1 Fluttuazioni ad N costante

Per dare una stima della distanza tra energia media ed energia più probabile, per $N \gg 1$ fissato, non possiamo usare la media della differenza $\Delta E = \varepsilon - E$ (con $E = \bar{\varepsilon}$) perché è nulla per definizione; possiamo però usare la sua media al quadrato

$$\overline{(\Delta E)^2} = \overline{(\varepsilon - E)^2} = \overline{\varepsilon^2} - 2\bar{\varepsilon}E + E^2 = \overline{\varepsilon^2} - \bar{\varepsilon}^2 \quad (3.95)$$

dove

$$\bar{\varepsilon}^2 = \int \varepsilon^2 \rho(\varepsilon) d\varepsilon = (k_B T)^2 \left(\frac{3}{2} N + \frac{9}{4} N^2 \right) \quad (3.96)$$

e quindi

$$\overline{(\Delta E)^2} = \frac{3}{2} N (k_B T)^2. \quad (3.97)$$

Si può giungere allo stesso risultato partendo dalla termodinamica:

$$F = -k_B T \log(\mathcal{Z}) \Rightarrow \frac{\partial^2 F}{\partial T^2} = \frac{-\overline{(\Delta E)^2}}{k_B T^3} \quad (3.98)$$

e quindi

$$\overline{(\Delta E)^2} = k_B T^2 C_V = \frac{3}{2} N (k_B T)^2 \quad (3.99)$$

(questa vale per tutto, non solo per i gas ideali). Le fluttuazioni relative sono

$$\frac{\sqrt{\overline{(\Delta E)^2}}}{E} = \frac{k_B T \sqrt{\frac{3}{2} N}}{\frac{3}{2} N k_B T} = \sqrt{\frac{2}{3N}} \sim \frac{1}{\sqrt{N}} \quad (3.100)$$

che indica le fluttuazioni dell'energia rispetto all'energia stessa.

3.4.2 Fluttuazioni ad N variabile

Possiamo ripetere il tutto nel caso in cui ci sia anche uno scambio di particelle con il bagno termico; adesso non possiamo usare più F ma dobbiamo usare Ω :

$$\left(\frac{\partial^2 \Omega}{\partial \mu^2} \right)_{T,V} = -\frac{\overline{(\Delta N)^2}}{k_B T} \rightarrow \overline{(\Delta N)^2} = k_B T \left(\frac{\partial N}{\partial \mu} \right)_{T,V} = k_B T N \rho K_T, \quad (3.101)$$

come per l'energia

$$\frac{\sqrt{\overline{(\Delta N)^2}}}{N} = \frac{\sqrt{k_B T N \rho K_T}}{N} = \frac{\sqrt{k_B T \rho K_T}}{\sqrt{N}} \sim \frac{1}{\sqrt{N}}. \quad (3.102)$$

3.4.3 Dipendenza tra le fluttuazioni

Trovato ΔE è facile trovarsi le altre Δ , ad esempio

$$\Delta T = \left(\frac{\partial T}{\partial E} \right)_{V,N} \Delta E = \frac{1}{C_V} \Delta E \Rightarrow \overline{\Delta T^2} = \frac{\overline{\Delta E^2}}{C_V^2} = \frac{k_B T^2}{C_V} \quad (3.103)$$

Non tutte le grandezze termodinamiche fluttuano contemporaneamente. Prendiamo una grandezza x con $\bar{x} = 0$, se la fluttuazione è gaussiana

$$\overline{x^2} = \sqrt{\frac{\beta}{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} x^2 \exp\left(-\frac{1}{2}\beta x^2\right) dx = \frac{1}{\beta}. \quad (3.104)$$

Ragionando sull'entropia e il bagno termico la variazione sarà

$$\Delta S_t = S_t(x) - S_t(0) \quad (3.105)$$

e la probabilità di avere la fluttuazione x sarà

$$w(x) \propto \exp\left(\frac{\Delta S_t}{k_B}\right), \quad (3.106)$$

ma

$$S_t = S + S' \quad (3.107)$$

e il bagno termico è sempre in equilibrio, allora possiamo scriverlo come

$$\Delta S' = \frac{\Delta E' + P\Delta V'}{T} = \frac{-\Delta E - P\Delta V}{T}, \quad (3.108)$$

dove abbiamo usato il fatto che $E + E'$ e $V + V'$ sono costanti. Abbiamo quindi una fluttuazione che è proporzionale a

$$w_\alpha(x) \propto \exp\left(\frac{\Delta S_t}{k_B}\right) = \exp\left(\frac{\Delta S + \Delta S'}{k_B}\right) = \exp\left(-\frac{\Delta E + P\Delta V - T\Delta S}{k_B T}\right). \quad (3.109)$$

Espandendo $\Delta E(\Delta V, \Delta S)$ al secondo ordine

$$w_\alpha(x) \propto \exp\left(-\frac{\Delta S \Delta T - \Delta V \Delta P}{2k_B T}\right) \quad (3.110)$$

Quindi possiamo esprimere le fluttuazioni in termini di queste variabili. Ad esempio date come variabili T e V , allora

$$\Delta S = \left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_V \Delta T + \left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_T \Delta V = \frac{C_V}{T} \Delta T + \left. \frac{\partial P}{\partial T} \right|_V \Delta V \quad (3.111)$$

$$\Delta P = \left. \frac{\partial P}{\partial T} \right|_V \Delta T - \frac{1}{V k_T} \Delta V. \quad (3.112)$$

Sostituendo, la probabilità di avere una fluttuazione per T e V è

$$w(\Delta T, \Delta V) \propto \exp\left(-\frac{(\Delta V)^2}{2k_B T V K_T} - \frac{C_V (\Delta T)^2}{2k_B T^2}\right). \quad (3.113)$$

Osserviamo che il termine esponenziale è separabile. In generale, se la probabilità di fluttuazione dipende da due variabili che si possono separare come

$$\exp\left(-\frac{1}{2}\beta_1 x^2\right) \exp\left(-\frac{1}{2}\beta_2 y^2\right) \quad (3.114)$$

e

$$\overline{x^2} = \frac{1}{\beta_1} \quad \overline{y^2} = \frac{1}{\beta_2}, \quad (3.115)$$

allora significa che le fluttuazioni sono indipendenti.

Il fatto che le due fluttuazioni siano scorrelate tra loro è confermato anche dal fatto che

$$\overline{\Delta T \Delta V} = 0. \quad (3.116)$$

Come sono scorrelate T e V lo sono anche P e S .

3.5 Incertezza quantistica

Una cosa che non abbiamo ancora discusso è l'incertezza quantistica (sulle energie date dalle interazioni per passare da un microstato all'altro). Vogliamo che queste siano \ll delle incertezze termodinamiche, ma neanche troppo piccole perché una shell dell'ipersfera nello spazio delle fasi rende difficile la conta dei microstati. Vediamo l'argomentazione del Goodstein: partiamo dalla densità di stati di un sistema di N particelle e assumiamo che questa sia una funzione monotona dell'energia (cosa tipica e sensata). Se abbiamo una certa energia ε_0 con un'incertezza $\delta\varepsilon_0$, allora deve essere

$$\rho(\varepsilon_0) \geq \frac{1}{\varepsilon_0} \int_0^{\varepsilon_0} \rho(\varepsilon) d\varepsilon \quad (3.117)$$

e l'entropia a tale energia sarà

$$S(\varepsilon_0) = k_B \log[\rho(\varepsilon_0) \delta\varepsilon_0] \quad (3.118)$$

e ricordando che l'entropia è proporzionale al volume del guscio di energia nello spazio delle fasi, si può minorare l'entropia come

$$S = k_B \log[\rho(\varepsilon_0) \delta\varepsilon_0] \geq k_B \log \frac{\delta\varepsilon_0}{\varepsilon_0} + k_B \log \int_0^{\varepsilon_0} \rho(\varepsilon) d\varepsilon \quad (3.119)$$

e se non siamo ad energie molto basse (come ci aspettiamo in un sistema macroscopico) la densità di stati della nostra shell è minore o uguale al numero medio delle densità di stati nel resto della cerchio di energia; inoltre se la shell è sufficientemente piccola allora il numero di stati possibili nella sfera è maggiore al numero di stati nella shell. Dunque

$$\int_0^{\varepsilon_0} \rho(\varepsilon) d\varepsilon \geq \rho(\varepsilon_0) \delta\varepsilon_0 \quad (3.120)$$

e

$$S \leq k_B \log \int_0^{\varepsilon_0} \rho(\varepsilon) d\varepsilon \quad (3.121)$$

dunque l'entropia è compresa da queste due disuguaglianze con una certa interezza

$$\delta S \simeq k_B \log \frac{\varepsilon_0}{\delta\varepsilon_0}. \quad (3.122)$$

Questo sembra controintuitivo ma ha in realtà senso per il nostro modello: più piccola è l'incertezza sull'energia e più è sottile il guscio $\rho(\varepsilon_0) \delta\varepsilon_0$ nello spazio delle fasi, rendendo così più difficile contare con precisione le cellette che ci dentro o fuori. Al contrario più è grande l'incertezza sull'energia e più spesso sarà il guscio sferico $\rho(\varepsilon_0) \delta\varepsilon_0$ nello spazio delle fasi, più sarà quindi facile determinare se una celletta sta dentro o fuori dal suo volume.

Vogliamo anche che l'entropia sia molto maggiore dell'incertezza, quindi

$$e^{S/k_B} \gg \frac{\varepsilon_0}{\delta\varepsilon_0}. \quad (3.123)$$

Segue che se τ è il tempo di vita media degli stati quantistici

$$\tau \simeq \frac{\hbar}{\delta\varepsilon_0}, \quad (3.124)$$

allora

$$\tau \ll \frac{\hbar}{\varepsilon_0} e^{S/k_B}. \quad (3.125)$$

Ricordiamo che però vogliamo anche che le incertezze termodinamiche siano molto più grandi

$$\delta\varepsilon_0 \ll \sqrt{(\Delta E)^2},$$

allora

$$\frac{\hbar}{\sqrt{k_B C_V T}} \ll \tau \ll \frac{\hbar}{\varepsilon_0} e^{S/k_B}. \quad (3.126)$$

Concludiamo dicendo che per sistemi macroscopici possiamo fregarcene dell'incertezza quantistica.

3.5.1 Postulato di equiprobabilità degli stati

Abbiamo assunto che tutti i microstati fossero equiprobabili, possiamo arrivare a questa assunzione seguendo l'ipotesi ergodica¹ (in meccanica classica non tutti i sistemi sono ergodici, in quantistica si usa il concetto di ensemble per far sì che siano ergodici) e il principio del bilancio dettagliato (equivalente quantistico del teorema di Liouville). Il principio di bilancio dettagliato dice che la probabilità di passare da uno stato A ad uno B è uguale al passaggio opposto:

$$P_{ab} = P_{ba} \quad (3.127)$$

Il rate con cui uno abbiamo uno stato è anch'esso uguale usando il principio di equiprobabilità a priori ($w_a = w_b$)

$$R_{ab} = w_a P_{ab} = R_{ba} = w_b P_{ba}. \quad (3.128)$$

Vediamo quindi che abbiamo 3 principi e presi 2 principi, il terzo ne è una conseguenza, infatti assumendo invece a priori il principio del bilancio dettagliato e l'ipotesi ergodica si può dedurre l'equiprobabilità degli stati; da quanto assunto possiamo calcolare la variazione della probabilità di trovarsi nello stato $|a\rangle$ come

$$\dot{w}_a = \sum_b w_b P_{ba} - w_a \sum_b P_{ab} = \sum_b P_{ab} (w_b - w_a) \quad (3.129)$$

che deve valere 0 all'equilibrio, questo implica necessariamente $w_a = w_b$.

¹Se un sistema ha un certo numero di stati possibili, indipendentemente dalle condizioni iniziali, dato un tempo di evoluzione abbastanza lungo, tutti gli stati possibili verranno raggiunti.

Capitolo 4

Gas perfetti non classici

Chiariamo la differenza tra gas perfetto e gas ideale:

- Gas perfetto: Particelle non interagenti;
- Gas ideale: Gas rarefatto (spesso contiene anche la definizione di gas perfetto).

Cominciamo riprendendo i gas ideali, andremo poi a trattare i gas perfetti degeneri (condizione $\exp(\mu/k_B T) \geq 1$).

Chiamiamo gli stati di singola particella q , sia n_q il numero di particelle in quello stato e assumiamo che l'energia di singola particella sia

$$\varepsilon_q = \frac{\hbar^2 q^2}{2m}. \quad (4.1)$$

Scriviamo la nostra Ω

$$\Omega = \sum_q \Omega_q \quad (4.2)$$

$$\Omega_q = -k_B T \log \sum_{n_q} \exp \left[\frac{-n_q(\varepsilon_q - \mu)}{k_B T} \right], \quad (4.3)$$

della sommatoria ha senso tenere solo i primi 2 termini (è quasi impossibile avere più di una particella nello stesso stato), quindi

$$\Omega_q = -k_B T \log \left[1 + \exp \left(-\frac{\varepsilon_q - \mu}{k_B T} \right) \right]. \quad (4.4)$$

usando

$$\bar{n}_q = -\frac{\partial \Omega_q}{\partial \mu} = \exp \left(-\frac{\varepsilon_q - \mu}{k_B T} \right) \ll 1 \quad (4.5)$$

troviamo

$$\Omega_q = -k_B T \log(1 + \bar{n}_q) \simeq -k_B T \bar{n}_q. \quad (4.6)$$

Otteniamo così l'equazione di stato

$$\Omega = -PV \quad N = \sum_q \bar{n}_q \quad PV = Nk_B T. \quad (4.7)$$

Vogliamo scrivere il potenziale di Landau nelle sue coordinate proprie $\Omega(V, \mu, T)$ da μ : partiamo calcolando N al continuo

$$N = \sum_q \bar{n}_q = \int \rho(\varepsilon) \exp \left(-\frac{\varepsilon_q - \mu}{k_B T} \right) d\varepsilon \quad (4.8)$$

dove

$$\rho = \frac{4\pi\sqrt{2}V m^{3/2}}{h^3} \varepsilon^{1/2} \quad (4.9)$$

e

$$N = \frac{4\pi\sqrt{2}V m^{3/2}}{h^3} e^{\mu/k_B T} \int e^{-\frac{\varepsilon}{k_B T}} \varepsilon^{1/2} d\varepsilon \quad (4.10)$$

Otteniamo così

$$N = \frac{V}{\Lambda^3} e^{\mu/k_B T} \quad (4.11)$$

e usando l'equazione di stato troviamo

$$\mu = -k_B T \log \frac{k_B T}{P \Lambda^3}, \quad (4.12)$$

da cui $\phi = N\mu$ e trovata

$$S = - \left(\frac{\partial \phi}{\partial T} \right)_{P,N} \quad (4.13)$$

ci possiamo ricavare le varie variabili termodinamiche

$$\begin{aligned} C_P &= T \left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_P = \frac{5}{2} N k_B \\ C_V &= T \left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_V = \frac{3}{2} N k_B. \end{aligned} \quad (4.14)$$

Usando i calcoli che abbiamo fatto possiamo scrivere l'approssimazione di gas ideale

$$1 \gg \exp\left(\frac{\mu}{k_B T}\right) = \frac{k_B T}{P \Lambda^3} \Rightarrow \frac{P \Lambda^3}{k_B T} \ll 1 \Rightarrow \frac{N \Lambda^3}{V} = \rho \Lambda^3 \ll 1, \quad (4.15)$$

dove ρ ora indica la densità. Il modello a gas ideale è chiamato modello classico perché abbiamo una densità molto bassa (o temperatura molto alta) e Λ (il pacchetto d'onda della particella) è molto piccola e perdiamo dunque gli effetti quantistici. Abbassando la temperatura ci aspettiamo che tra le approssimazioni di gas ideale e gas perfetto si rompa prima l'approssimazione di gas perfetto (particelle non interagenti) rispetto a quello ideale. In futuro tuttavia tratteremo gas non perfetti come tali.

Arriviamo allo stesso risultato osservando che

$$F = -N k_B T \log\left(\frac{V}{\Lambda^3}\right) + k_B T \log N! \quad (4.16)$$

ma possiamo anche scriverla come

$$F = \phi - PV = -k_B T N \log \frac{V}{N \Lambda^3} - N k_B T \quad (4.17)$$

dove N in realtà è medio perché siamo in un ensemble grancanonico (la prima F è per il canonico). Le due definizioni di F sono uguali solo se

$$\log N! = N \log N - N \quad (4.18)$$

(formula di Stirling) che è vera per N molto grande, in riga con quanto detto sulle fluttuazioni.

4.1 Gas degeneri

Prima di discutere di sistemi quantistici ci chiediamo quali sono gli stati possibili in un gas perfetto. Distinguiamo in particelle simmetriche e antisimmetriche: bosoni e fermioni.

Supponendo particelle indipendenti e non interagenti, se date due particelle nello stato a e b , allora

$$\psi_S \propto \phi_a(1)\phi_b(2) + \phi_a(2)\phi_b(1) \quad (4.19)$$

la funzione è simmetrica e abbiamo dei bosoni di spin intero; se

$$\psi_A \propto \phi_a(1)\phi_b(2) - \phi_a(2)\phi_b(1) \quad (4.20)$$

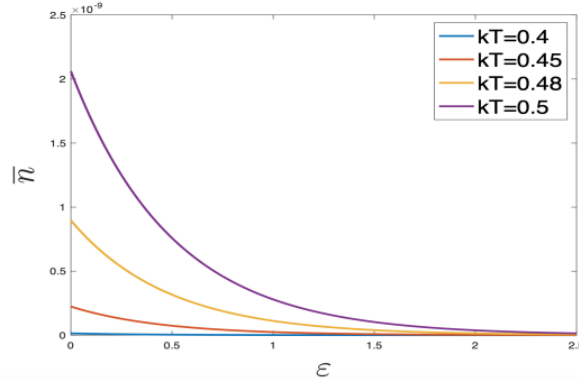
la funzione è antisimmetrica avremo dei fermioni di spin mezzo. Per i bosoni sono possibili tutti gli stati, per i fermioni se $a=b$ la funzione d'onda è 0, quindi le particelle non possono condividere lo stesso stato. Per i fermioni nella sommatoria per Ω di n_q ci basta fermarci a 1 per avere un risultato esatto.

4.1.1 Tipi di statistiche nei gas

Per i gas ideali nel limite classico si usa la distribuzione di Boltzmann

$$\Omega_q = -k_B T \log \left[\sum_{n_q} \exp \left(\frac{n_q (\mu - \varepsilon_q)}{k_B T} \right) \right]. \quad (4.21)$$

Non abbiamo spin, ψ è piana e $\bar{n}_q = \exp[-\varepsilon_q - \mu/k_B T]$.



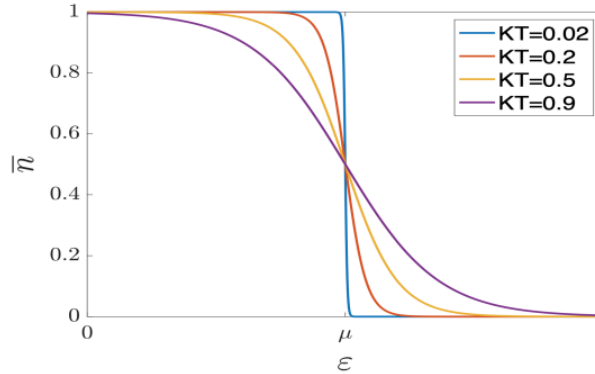
Per i fermioni abbiamo la statistica di Fermi Dirac. Avevamo già Ω

$$\Omega_a = -k_B T \log \left[1 + \exp \left(\frac{\mu - \varepsilon}{k_B T} \right) \right] \quad (4.22)$$

come per i gas ideali, ma questa volta $\varepsilon_q - \mu/k_B T \not\ll 1$ e

$$\bar{n}_q = -\frac{\partial \Omega_q}{\partial \mu} = k_B T \frac{\partial}{\partial \mu} \left[\log \left(1 + \exp \left(\frac{\mu - \varepsilon_q}{k_B T} \right) \right) \right] = \frac{\exp \left(\frac{\mu - \varepsilon_q}{k_B T} \right)}{1 + \exp \left(\frac{\mu - \varepsilon_q}{k_B T} \right)} = \frac{1}{\exp \left(-\frac{\varepsilon_q - \mu}{k_B T} \right) + 1} \quad (4.23)$$

Questa è la distribuzione di Fermi-Dirac.



Osserviamo il gradino per $T \rightarrow 0$ con gradino pari a μ e smussamento dell'ordine $k_B T$.

Andiamo ai bosoni (statistica di Bose-Einstein), questa volta dobbiamo fare tutti i conti

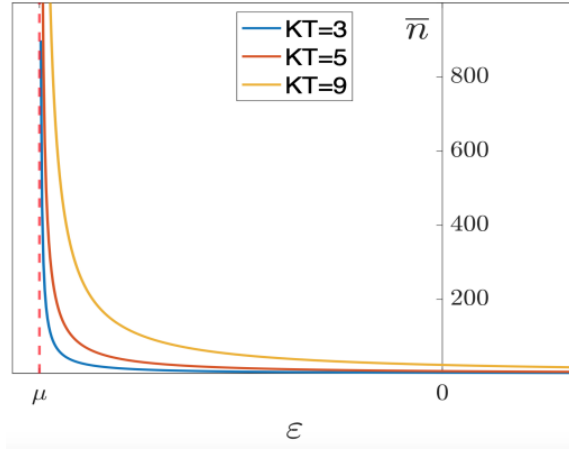
$$\Omega_q = -k_B T \log \left[\sum_{n_q=0}^{+\infty} \exp \left(\frac{n_q (\mu - \varepsilon_q)}{k_B T} \right) \right] \quad (4.24)$$

Abbiamo davanti una serie Geometrica che converge solo per $\exp \left(\frac{\mu - \varepsilon_q}{k_B T} \right) \Rightarrow \mu < \varepsilon_q$, questo significa che il potenziale chimico è minore di 0 perché deve essere vero per tutti i q (incluso lo stato base). Si risolve così la serie geometrica e

$$\Omega_q = -k_B T \log \left(\frac{1}{1 - \exp \left(-\frac{\varepsilon_q - \mu}{k_B T} \right)} \right) = k_B T \log \left(1 - \exp \left(-\frac{\varepsilon_q - \mu}{k_B T} \right) \right) \quad (4.25)$$

che è uguale a quello dei fermioni ma con segno opposto, segue

$$\bar{n}_q = \frac{1}{\exp\left(\frac{\varepsilon_q - \mu}{k_B T}\right) - 1} \quad (4.26)$$



Ricordiamo che se il numero di particelle non è conservato (come accade spesso per i bosoni che sono quasi-particelle), allora $\mu = 0$.

4.1.2 Limite classico delle statistiche e Gas poco-degeneri

Osserviamo che nella trattazione di gas ideale non abbiamo mai distinto tra bosoni e fermioni, quindi ci aspettiamo che nel limite classico le due statistiche coincidano e tendano al gas ideale. Abbiamo

$$\Omega = \mp k_B T \sum_q \log\left(1 \pm \exp\left(-\frac{\varepsilon_q - \mu}{k_B T}\right)\right), \quad (4.27)$$

dove il segno sopra vale per la statistica di FD, quello sotto per la statistica di BE. Il logaritmo è sufficientemente piccolo da usare Taylor, ma non tanto da andare oltre il secondo ordine, segue

$$\Omega \simeq -k_B T \sum_q \exp\left(-\frac{\varepsilon_q - \mu}{k_B T}\right) \pm \frac{k_B T}{2} \sum_q \exp\left(-2\frac{\varepsilon_q - \mu}{k_B T}\right) = \Omega_{\text{classico}} \pm \frac{k_B T}{2} \exp\left(\frac{2\mu}{k_B T}\right) \sum_q \exp\left(-\frac{2\varepsilon_q}{k_B T}\right) \quad (4.28)$$

e nel limite classico ci aspettiamo che il primo termine domini il secondo. Cominciamo ad esaminare gas non proprio ideali (slight-degenerate). Per farlo dobbiamo andare a temperature piccole (densità alte) e ci poniamo quindi il dubbio di fino a quale temperatura possiamo continuare a usare l'energia come continua. La condizione per il continuo era che la più piccola unità misurabile di energia (corrispondente a $k_B T$) fosse molto maggiore della distanza tra gli stati corrispondente a (

$$\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{2\pi}{L}\right)^2$$

) Ovvero $k_B T$, l'ordine di fluttuazione dell'energia di una singola particella deve essere molto maggiore di $\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{2\pi}{L}\right)^2$. Prima di partire con i calcoli, trattando ora gas quantistici, è bene introdurre il termine g rappresentante la degenerazione, che nel caso dello spin vale $2S + 1$. Quindi

$$\rho(\varepsilon) = g \frac{4\pi\sqrt{2}m^{3/2}V}{(2\pi\hbar)^3} \sqrt{\varepsilon} \quad (4.29)$$

e consideriamo la precedente sommatoria, passiamo al continuo e troviamo

$$\sum_q \exp\left(-\frac{2\varepsilon_q}{k_B T}\right) = \int_0^\infty \rho(\varepsilon) \exp\left(-\frac{2\varepsilon}{k_B T}\right) d\varepsilon \stackrel{\rho(\varepsilon) \propto \sqrt{\varepsilon}}{=} \left(\frac{1}{2}\right)^{3/2} \int_0^\infty \rho(2\varepsilon) \exp\left(-\frac{2\varepsilon}{k_B T}\right) d(2\varepsilon) = -\Omega_{\text{classico}} \left(\frac{e^{\mu/k_B T}}{(2)^{5/2}}\right) \quad (4.30)$$

che sostituendo in Ω ci dà

$$\Omega = \Omega_{\text{classico}} \left(1 \mp \frac{e^{\mu/k_B T}}{(2)^{5/2}} \right). \quad (4.31)$$

Da qui otteniamo la prima correzione all'equazione di stato per i gas perfetti dovuta ad effetti puramente quantistici

$$PV = k_B T N \left[1 \mp \frac{e^{\mu/k_B T}}{(2)^{5/2}} \right]. \quad (4.32)$$

Il meno indica i fermioni, dunque per i fermioni la pressione è minore di quella classica, mentre intuitivamente si potrebbe pensare che i fermioni abbiano pressione più alta (non possono stare nello stesso stato, quindi si può pensare che ci sia una forza che li tenga lontani). Per capire meglio il perché di questa cosa ragioniamo con l'energia libera F : sapendo che

$$\delta F|_{T,V,N} = \delta \Omega|_{T,V,\mu} \quad (4.33)$$

e osservando che la variazione di Ω dal caso classico è piccola, quindi

$$\Omega(T, V, \mu) = \Omega_{\text{classico}} + \delta \Omega|_{T,V,\mu}, \quad (4.34)$$

allora analogamente

$$F(T, V, N) = F_{\text{classico}} + \delta F|_{T,V,N}. \quad (4.35)$$

Ricordiamo che

$$\mu_{\text{classico}} = -k_B T \log \frac{k_B T}{P \Lambda^3} = -k_B T \log \frac{V}{N \Lambda^3} \quad (4.36)$$

quindi

$$F = F_{\text{classico}} \pm \frac{N^2 k_B T \Lambda^3}{2^{5/2} V} \quad (4.37)$$

e la pressione diventa

$$P = -\frac{\partial F}{\partial V} = P_{\text{classico}} \pm \frac{N^2 k_B T \Lambda^3}{2^{5/2} V^2} = \frac{N k_B T}{V} \left(1 \pm \frac{N \Lambda^3}{2^{5/2} V} \right) \quad (4.38)$$

che ci dice che la pressione è minore nel caso dei fermioni, diversamente di prima. Il motivo per cui otteniamo questo è che nel primo caso le variabili fissate nel nostro calcolo, poiché siamo partiti dal potenziale di Landau, sono T, V e μ , mentre $N = N(\mu)$ può variare a piacere. Quello che avevamo trovato è in realtà la correzione al termine P/N al variare di entrambi, che è giusta perché a μ fissato un gas di fermioni ha molte meno particelle di un gas di bosoni, quindi ovviamente la sua pressione sarà minore di quella di un gas di bosoni. Usando μ come variabile invece troviamo la corretta correzione quantistica della pressione.

4.2 Gas di fermi

Il primo esempio di gas degenerare che vogliamo studiare è un gas di fermioni.

4.2.1 Elettroni in un metallo

Come sistema esempio prendiamo gli elettroni nei metalli che approssimeremo a elettroni nel vuoto poiché la loro funzione d'onda è molto minore del periodo di oscillazione del cristallo.

Abbiamo già visto che la statistica di Fermi Dirac a basse temperature tende alla funzione gradino. A basse temperature infatti i fermioni occupano tutti i possibili stati possibili a partire da quello più basso fino al potenziale chimico. Per capirne il motivo ragioniamo sul numero di elettroni $N = \sum_q \bar{n}_q$ (il potenziale chimico varia il numero di elettroni no) e passiamo all'integrale

$$N_{FD} = \lim_{T \rightarrow 0} \int_0^\infty \rho(\epsilon) \bar{n}_q d\epsilon = \lim_{T \rightarrow 0} \int_0^\infty \frac{\rho(\epsilon) d\epsilon}{e^{(\epsilon - \mu)/k_B T} + 1} = \int_0^{\mu_0} \rho(\epsilon) d\epsilon, \quad (4.39)$$

dove μ_0 indica il potenziale chimico a temperatura 0. Siamo in 3 coordinate quindi abbiamo una sfera nello spazio delle fasi, conosciuta come sfera di fermi, μ_0 è spesso indicato ϵ_F e detto energia di Fermi. Possiamo risolvere l'integrale trovando

$$N = g \frac{V \left(\frac{4}{3} \pi p_F^3 \right)}{(2\pi \hbar)^3}, \quad (4.40)$$

dove p_f è l'impulso della sfera di fermi ($\epsilon_F = \frac{p_f^2}{2m}$). Notiamo che, come avevamo già trovato, per i fermioni il potenziale chimico risulta positivo. In un sistema normale sarebbe negativo perché aggiungere una particella dovrebbe estrarre energia dal sistema per non aumentarne l'entropia ma questo discorso è valido sotto l'ipotesi di poter sempre aggiungere una particella ad energia zero (ground state dell'energia); in un gas di fermioni, tuttavia, per il principio di esclusione di Pauli, non possiamo introdurre alcuna particella che abbia un'energia minore di μ_0 e quindi il potenziale chimico deve essere positivo. Possiamo adesso trovare varie variabili come l'energia media (sempre in $T \sim 0$)

$$\bar{\epsilon} = \frac{\int_0^{\epsilon_F} \epsilon \rho(\epsilon) d\epsilon}{\int_0^{\epsilon_F} \rho(\epsilon) d\epsilon} = \frac{3}{5} \epsilon_F \quad (4.41)$$

segue

$$E = \frac{3}{5} N \epsilon_F, \quad (4.42)$$

$S = 0, F = E$ e

$$P = - \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T = \frac{2}{3} \frac{E}{V} \quad (4.43)$$

che è vero in generale se la dispersione è $p^2/2m$. Tutto questo vale se la distribuzione di FD è approssimata alla funzione scalino, ovvero se $\epsilon \ll \epsilon_F \Rightarrow T \ll T_F$ con $k_B = \epsilon_F$

Vogliamo ora studiare la dipendenza dalla temperatura per $T \ll T_F$. Per un gas con energia di singola particella $\propto p^2$ (gas perfetto) abbiamo $E = -3/2 \Omega$ e per trovare Ω dobbiamo trovare quindi E medio:

$$\Omega = -\frac{2}{3} E = -\frac{2}{3} \int_0^\infty \epsilon \rho(\epsilon) \bar{n}(\epsilon) d\epsilon = -\frac{2}{3} g \frac{4\pi \sqrt{2} m^{3/2} V}{(2\pi \hbar)^3} \int_0^\infty \frac{\epsilon^{3/2}}{e^{-(\epsilon - \mu)/k_B T} + 1} d\epsilon \quad (4.44)$$

In generale per i gas di fermi è utile saper calcolare integrali del tipo

$$I = \int_0^\infty \frac{f(\epsilon)}{e^{-(\epsilon - \mu)/k_B T} + 1} d\epsilon \quad (4.45)$$

di cui non riporto i passaggi ma direttamente la soluzione:

$$\begin{aligned} \Omega &= -\frac{2}{3} g \frac{4\pi \sqrt{2} m^{3/2} V}{(2\pi \hbar)^3} (I_0 + \delta I) = -\frac{2}{3} g \frac{4\pi \sqrt{2} m^{3/2} V}{(2\pi \hbar)^3} \left(\int_0^\mu f(\epsilon) d\epsilon + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 f'(\mu) \right) \\ &= -\frac{2}{3} g \frac{4\pi \sqrt{2} m^{3/2} V}{(2\pi \hbar)^3} \left(\frac{2}{5} \mu^{5/2} + \frac{\pi^2}{4} \sqrt{\mu} (k_B T)^2 \right). \end{aligned} \quad (4.46)$$

La prima cosa che vogliamo vedere è come cambia il numero di particelle con la temperatura (μ costante, varia la distanza tra i livelli energetici):

$$N = -\frac{\partial \Omega}{\partial \mu} = \frac{2}{3} \frac{4\pi V g \sqrt{2} m^{3/2}}{\hbar^3} \left[\mu^{3/2} + \frac{\pi^2}{8} \frac{(k_B T)^2}{\mu^{1/2}} \right] = N_0 \left[1 + \frac{\pi^2}{8} \left(\frac{k_B T}{\mu} \right)^2 \right] \quad (4.47)$$

dove N_0 è il numero di particelle a $T=0$.

Più spesso però ci interessa sapere come cambia l'energia di fermi tenendo il numero di elettroni costante in funzione della temperatura. Questo ci mostra come gli elettroni si distribuiscono sui livelli energetici al variare della temperatura. per trovare la corretta equazione ragioniamo come segue

Abbiamo N_0 dato un certo μ , e sappiamo come variare N al variare della temperatura tenendo fisso il potenziale chimico:

$$N = N_0(\mu) \left[1 + \frac{\pi^2}{8} \left(\frac{k_B T}{\mu} \right)^2 \right], \quad (4.48)$$

analogamente per un altro potenziale chimico $N'_0(\mu')$

$$N' = N'_0(\mu') \left[1 + \frac{\pi^2}{8} \left(\frac{k_B T}{\mu'} \right)^2 \right] \quad (4.49)$$

Vogliamo imporre che il numero di elettroni a $T=0$ e $T \neq 0$ sia costante. Per farlo mettiamo $N_0 = N'$, questo ci dice come deve variare il potenziale chimico.

$$N_0(\mu) = N'_0(\mu') \left[1 + \frac{\pi^2}{8} \left(\frac{k_B T}{\mu'} \right)^2 \right] \quad (4.50)$$

ma $N'_0/N_0(\mu) = \left[\frac{\mu'}{\mu} \right]^{3/2}$, segue che

$$\mu' = \frac{\mu}{\left[1 + \frac{\pi^2}{8} \left(\frac{k_B T}{\mu} \right)^2 \right]^{2/3}} = \mu \left[1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{k_B T}{\mu} \right)^2 \right] \quad (4.51)$$

Quindi diminuisce all'aumentare della temperatura (cosa logica dato che ad alte temperatura deve tendere al caso ideale). Non sempre però la decrescita è monotona con la temperatura (ad esempio per i semi conduttori drogati).

Proviamo adesso a cercare l'entropia

$$S = - \left. \frac{\partial \Omega}{\partial T} \right|_{V, \mu} = \frac{4\pi V g \sqrt{2} m^{3/2}}{h^3} \frac{\pi^2}{3} \mu^{1/2} k_B^2 T \simeq \frac{\pi^2}{2} N k_B \frac{T}{T_F} \quad (4.52)$$

e dall'entropia ricaviamo

$$C_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right) \Big|_V = \frac{\pi^2}{2} N k_B \frac{T}{T_F}. \quad (4.53)$$

4.2.2 Paramagnetizzazione di Pauli

Ci chiediamo ora cosa succede agli elettroni in un campo magnetico, consideriamo solo l'effetto sullo spin (up down) e rompiamo dunque la degenerazione g , l'energia sarà

$$\varepsilon = \pm \mu B + \frac{p^2}{2m} \quad (4.54)$$

Supponiamo di voler trovare la magnetizzazione $M = (N_\uparrow - N_\downarrow)\mu$, dobbiamo trovare ΔN (differenza tra gli elettroni up e down)

$$N_{\uparrow\downarrow} = \int_{\pm\mu B}^{\varepsilon_F} \rho(E_{\uparrow\downarrow}) dE_{\uparrow\downarrow} \Rightarrow \Delta N = (N_\uparrow - N_\downarrow) \simeq 2\mu B \rho(\varepsilon_F) = g \frac{8\pi \sqrt{2} m^{3/2} V}{h^3} \sqrt{\varepsilon_F} \mu \cdot B = \frac{3}{2} N_0 \frac{\mu \cdot B}{\varepsilon_F}. \quad (4.55)$$

A questo punto segue

$$M = \mu \Delta N \Rightarrow \chi_P = \frac{M}{B} = \frac{3}{2} N_0 \frac{\mu^2}{\varepsilon_F} \quad (4.56)$$

espressione classica del paramagnetismo di Pauli. con χ_P detta suscettività magnetica di Pauli.

4.2.3 Emissione termoionica

L'effetto termoionico è l'emissione di elettroni indotta termicamente nei conduttori. Per studiarlo, facciamo qualche ipotesi:

- il metallo è una buca di potenziale alta W ;
- il rate di emissione è basso, i.e. il numero di elettroni nel metallo è circa costante;
- è presente un debole campo elettrico esterno che rimuove gli elettroni emessi (altrimenti il rate sarebbe nullo).

Affinché gli elettroni escano dal metallo, dobbiamo richiedere che in una certa direzione (scegliamo z) sia

$$p_z > \sqrt{2mW} \quad (4.57)$$

Inoltre, detto dt il tempo di emissione, dz deve soddisfare

$$dz = v_z dt = \frac{p_z}{m} dt \quad (4.58)$$

Se ora integro il numero d'occupazione sulla parte di spazio delle fasi dove gli elettroni possono scappare, il numero di elettroni emessi sarà proporzionale all'integrale, e per il rate basta dividere per il tempo dt . Se poi definisco il rate per unità di superficie, taglio l'integrale su $dS = dx dy$. A formule:

$$\begin{aligned} dR &= \frac{g\bar{n}}{dS} \frac{d\Gamma}{dt} \\ &= \frac{2\bar{n}}{(2\pi\hbar)^3} \frac{dx dy v_z dt d^3p}{dS dt} \\ &= \frac{2\bar{n}}{(2\pi\hbar)^3} \frac{p_z}{m} d^3p \end{aligned} \quad (4.59)$$

Integro l'integrabile:

$$\begin{aligned} R &= \frac{2}{(2\pi\hbar)^3} \int_{\sqrt{2mW}}^{+\infty} \frac{p_z dp_z}{m} \iint_{-\infty}^{+\infty} \frac{dp_x dp_y}{\exp[(|\mathbf{p}|^2/2m - \mu)/kT] + 1} \\ &= \frac{2}{(2\pi\hbar)^3} \int_{\sqrt{2mW}}^{+\infty} \frac{p_z dp_z}{m} \int_0^{+\infty} \frac{2\pi p' dp'}{\exp[(p'^2 + p_z^2)/2m - \mu)/kT] + 1} \\ &= \frac{4\pi kT}{(2\pi\hbar)^3} \int_{\sqrt{2mW}}^{+\infty} p_z dp_z \log \left[1 + \exp\left(\frac{\mu - p_z^2/2m}{kT}\right) \right] \\ &= \frac{4\pi mkT}{(2\pi\hbar)^3} \int_W^{+\infty} d\mathcal{E}_z \log \left[1 + \exp\left(\frac{\mu - \mathcal{E}_z}{kT}\right) \right] \end{aligned} \quad (4.60)$$

Per finire bisogna imporre che il potenziale di estrazione sia molto più alto del potenziale chimico (com'è giusto che sia, altrimenti gli elettroni scapperebbero spontaneamente):

$$W - \mu \gg kT \iff \exp\left(\frac{\mu - \mathcal{E}_z}{kT}\right) \ll 1 \quad (4.61)$$

In questa ipotesi sviluppo l'integranda e integro:

$$\begin{aligned} R &\simeq \frac{4\pi mkT}{(2\pi\hbar)^3} \int_W^{+\infty} d\mathcal{E}_z \exp\left(\frac{\mu - \mathcal{E}_z}{kT}\right) \\ &= \frac{4\pi mk^2 T^2}{(2\pi\hbar)^3} \exp\left(\frac{\mu - W}{kT}\right) \end{aligned} \quad (4.62)$$

Dal rate trovo la densità di corrente:

$$J = eR = \frac{4\pi e m_e k^2}{(2\pi\hbar)^3} T^2 \exp\left(\frac{\mu - W}{kT}\right) \quad (4.63)$$

mentre con analoghi conti classici si arriva a

$$J_{\text{class}} = \frac{N}{V} \left(\frac{e^2 k}{2\pi m} \right)^{1/2} T^{1/2} \exp\left(-\frac{W}{kT}\right) \quad (4.64)$$

Anche nel limite $\mu \rightarrow 0$, la dipendenza da T è completamente diversa. Nel caso in cui il campo non sia solo esterno, ma applicato direttamente al metallo, la forma del potenziale cambierebbe per un termine di campo diretto ed uno di carica immagine:

$$W \rightarrow W - eEz - \frac{e^2}{4z} \quad (4.65)$$

A parole, il gradino si piega verso destra e si ammorbidisce, per cui per campi alti prevale l'effetto tunnel quantistico. Inoltre l'altezza della buca varia in generale come

$$W \rightarrow W - e^{3/2} E^{1/2} \quad (4.66)$$

per cui la corrente si può correggere scrivendo

$$J \rightarrow J \exp\left(\frac{e^{3/2} E^{1/2}}{kT}\right) \quad (4.67)$$

4.2.4 Effetto fotoelettrico

Consideriamo il caso in cui il gas di elettroni nel metallo viene colpito da fotoni di energia $h\nu$. La condizione sull'impulso nella direzione di fuga diventa

$$\frac{p_z^2}{2m} + h\nu > W \quad (4.68)$$

e possiamo ripartire riscrivendo la R con questa condizione:

$$R = \frac{4\pi mkT}{(2\pi\hbar)^3} \int_{W-h\nu}^{+\infty} d\mathcal{E}_z \log \left[1 + \exp \left(\frac{\mu - \mathcal{E}_z}{kT} \right) \right] \quad (4.69)$$

Stavolta però non posso sviluppare in serie, perché potrebbe essere $h\nu \sim W$. Di conseguenza traslo scrivendo

$$x \equiv \frac{\mathcal{E}_z - W + h\nu}{kT} \quad (4.70)$$

da cui

$$R = \frac{4\pi mk^2 T^2}{(2\pi\hbar)^3} \int_0^{+\infty} dx \log \left[1 + \exp \left(\frac{h(v - v_0)}{kT} - x \right) \right] \quad (4.71)$$

dove ho definito

$$h\nu_0 = W - \mu \approx W - \mathcal{E}_F = \phi \quad (4.72)$$

L'integrale in dx appartiene a una classe di funzioni speciali di Fermi-Dirac:

$$\int_0^{+\infty} dx \log(1 + e^{\delta-x}) = f_2(e^\delta) \quad (4.73)$$

quindi possiamo riscrivere il rate come

$$R = \frac{4\pi mk^2}{(2\pi\hbar)^3} T^2 f_2(e^\delta) \quad \text{con} \quad \delta = \frac{h(v - v_0)}{kT} \quad (4.74)$$

Conoscendo il comportamento asintotico di f_2 , possiamo studiare due casi estremi. Per radiazione molto energetica, il limite è

$$h(v - v_0) \gg kT \implies e^\delta \gg 1 \implies f_2(e^\delta) \approx \frac{\delta^2}{2} \quad (4.75)$$

e la corrente non dipende dalla temperatura, perché l'energia del fotone incidente è molto più grande del potenziale di estrazione W :

$$J \approx \frac{me}{\hbar} (v - v_0)^2 \quad (4.76)$$

Nel caso di radiazione poco energetica, con $v < v_0$, la stima è

$$h|v - v_0| \gg kT \implies e^\delta \ll 1 \implies f_2(e^\delta) \approx e^\delta \quad (4.77)$$

da cui l'espressione per la corrente, che è una correzione alla corrente termoionica:

$$J \approx \frac{4\pi me k^2}{(2\pi\hbar)^3} T^2 \exp \left(\frac{h\nu - \phi}{kT} \right) \quad (4.78)$$

4.3 Gas di Bose: condensazione di Bose-Einstein

Le leggi che governano le statistiche di Bose-Einstein e di Fermi-Dirac per i gas perfetti sono simili, ma il comportamento di questi gas è molto diverso quando ci avviciniamo a temperature basse.

Riprendiamo dalla statistica di Bose e convertiamo la sommatoria in un integrale:

$$N = \frac{4\pi V g \sqrt{2m}^{3/2}}{(2\pi\hbar)^3} \int_0^\infty \frac{\epsilon^{1/2} d\epsilon}{\exp[(\epsilon - \mu)/k_B T] - 1}. \quad (4.79)$$

Osserviamo che $N(T, V, \mu)$, dunque se prendiamo un contenitore in un bagno termico e cominciamo ad aggiungere particelle, affinché l'equazione rimanga vera è necessario che μ aumenti con N . Ricordiamo però che

μ è strettamente negativo per i bosoni, dunque quello che può fare è approssiarsi allo 0. Sostituendo $\mu \rightarrow 0$ otteniamo

$$N = \frac{4\pi\sqrt{2}m^{3/2}Vg}{h^3} (k_B T)^{3/2} \frac{\sqrt{\pi}}{2} 2.612 = g \frac{V}{\Lambda^3} 2.612, \quad (4.80)$$

dunque imponendo $g = 1$ (degenerazione dei bosoni) e fissando T troviamo una densità critica per cui il potenziale non può più aumentare:

$$\rho_c = \left(\frac{N}{V}\right)_c = \frac{2.612}{\Lambda^3}. \quad (4.81)$$

Viceversa mantenendo fissa la densità e diminuendo la temperatura:

$$T_c = \frac{1}{2.31mk_B} \left(\frac{N}{V}\right)^{2/3} \frac{h^2}{(4\pi\sqrt{2})^{2/3}}. \quad (4.82)$$

Ci chiediamo quindi dove vadano le particelle che continuiamo ad aggiungere, evidentemente abbiamo fatto un errore nelle nostre approssimazioni. L'errore non è nel passaggio da sommatoria ad integrale (questo è giustificato dal fatto che $k_B T \gg \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{2\pi}{L}\right)^2$ è soddisfatta macroscopicamente anche per $T = T_c$), ma il problema sta nel fatto che $\rho(\varepsilon) \propto \varepsilon^{1/2}$, dunque per $\varepsilon = 0$ questa è stata contata come 0, mentre dovrebbe essere 1. In pratica abbiamo ignorato tutte le particelle nello stato fondamentale. Questo non è un problema per i fermioni o in generale nei gas ideali, ma per il gas di Bose il numero medio di particelle nello stato fondamentale è

$$\bar{n}_0 = \frac{1}{e^{-\mu/k_B T} - 1} \rightarrow \bar{n}_0 = -\frac{k_B T}{\mu} \quad (4.83)$$

che per $\mu \rightarrow 0$ implode. Quindi continuando ad inserire particelle nel contenitore, queste si vanno a posizionare nello stato fondamentale e in analogia con il fenomeno della condensazione del nitrogeno, chiamiamo questo fenomeno "condensazione di Bose". Indichiamo il numero di particelle che non sono nello stato fondamentale come

$$N^* = \int_0^\infty \frac{\rho(\varepsilon)d\varepsilon}{e^{\varepsilon/k_B T} - 1} = N \left(\frac{T}{T_c}\right)^{3/2} \quad (4.84)$$

e il numero di particelle che lo sono

$$N_0 = N - N^* = N \left[1 - \left(\frac{T}{T_c}\right)^{3/2}\right]; \quad (4.85)$$

segue

$$E = \int_0^\infty \frac{\varepsilon \rho(\varepsilon)d\varepsilon}{e^{\varepsilon/k_B T} - 1} = 0.770k_B T N^* = 0.770Nk_B T \left(\frac{T}{T_c}\right)^{3/2} \propto T^{5/2} \quad (4.86)$$

e

$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right) = 1.9Nk_B \left(\frac{T}{T_c}\right)^{3/2} = 1.9N^*k_B \quad (4.87)$$

non molto diverso da quello di un gas ideale $C_V = 1.5Nk_B$.

Questo fenomeno è effettivamente una condensazione¹ e si tratta di una transizione di fase del primo ordine. Le transizioni di fase sono classificate secondo il seguente schema:

- Transizione di primo ordine: l'entropia presenta discontinuità;
- Transizione di secondo ordine: l'entropia è continua, ma la sua derivata (la capacità termica) non lo è;
- Transizione di fase del terzo ordine: l'entropia e la capacità termica sono continue, ma non lo è la derivata della capacità termica $\partial C/\partial T$;
- ...

¹Le particelle sono ravvicinate perché queste possono interagire tra loro attraverso una forza di coesione nota come interazione di scattering. Questa forza deriva dal fatto che le onde quantistiche associate alle particelle e possono interferire tra loro, producendo regioni di sovrapposizione dove la probabilità di trovare due particelle aumenta notevolmente.

Benché possa sembrare che la condensazione di Bose sia del terzo ordine, possiamo arrivare alla conclusione che C_P sia infinita durante la coesistenza delle due fasi. Per verificare ciò osserviamo che

$$P(T, V) = \frac{2}{3} \frac{E}{V} = 0.513 \frac{Nk_B T}{V} \left(\frac{T}{T_c} \right)^{3/2} = 1.2 \frac{k_B T}{\Lambda^3}, \quad (4.88)$$

ovvero la pressione è indipendente dal volume. In altre parole se cambiamo il volume la pressione rimane costante, questa è una caratteristica tipica delle transizioni di fase del primo ordine (inoltre la compressibilità è infinita $K_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T$).

Cerchiamo di capire come questo accada. Quando il sistema diventa degenere ($\mu = 0$), abbiamo l'equilibrio delle due fasi: il condensato (le particelle allo stato fondamentale) e gas di Bose. Come nei condensati reali, il gas ha un'entropia molto più alta del condensato che ha entropia zero e anche zero volume (cosa possibile dato che i bosoni non hanno interazioni repulsive a corta distanza). Differentemente dai condensati reali, dove la pressione rimane costante mantenendo la temperatura e diminuendo il volume fino ad un punto critico (la completa trasformazione del gas in liquido), in questo caso non abbiamo un punto critico, ma quando ci ritroveremo con tutto i bosoni condensati per diminuire il volume dovremo alzare la temperatura fino a quando $T_c = \infty$ e $V = 0$. Ricordiamo però che le equazioni che ci hanno portato a queste conclusioni hanno delle condizioni "quantistiche" che, benché il numero di particelle sia macroscopico, possono raggiungere volumi microscopici².

Come tutte le transizioni di fase del primo ordine la condensazione di Bose deve obbedire all'equazione di Clausius-Clapeyron:

$$\left(\frac{dP}{dT} \right)_{\text{coex}} = \frac{L}{T \Delta V}, \quad (4.89)$$

inoltre in questo caso $\mu(P, T) = 0$, quindi lungo la curva

$$0 = d\mu = -\frac{S}{N} dT + \frac{V}{N} dP. \quad (4.90)$$

Segue che lo slope della curva della pressione del gas è dato da

$$\left(\frac{dP}{dT} \right)_{\text{coex}} = \frac{S}{V}. \quad (4.91)$$

Il calore latente è $L = TS$ (il condensato ha zero entropia e zero volume, dunque $\Delta S = S$ e $\Delta V = V$ del gas) e l'entropia

$$S = \int_0^T \frac{C_V}{T} dT = \frac{2}{3} C_V = \frac{5}{3} \frac{E}{T}. \quad (4.92)$$

Osserviamo che tutto torna usando

$$E = TS - PV + \mu N. \quad (4.93)$$

²Per il principio di indeterminazione di Heisenberg, raggiungere un volume pari a zero significherebbe delocalizzare completamente il condensato (abbiamo quindi un vettore improprio che non ha alcun interesse fisico.)

Capitolo 5

Oscillatori armonici

Vogliamo trattare un insieme di bosoni particolare: i fotoni. I fotoni sono delle quasi particelle, ovvero delle particelle virtuali che corrispondono alle eccitazioni del campo elettromagnetico. Per trattarle adeguatamente partiamo da un ripasso degli oscillatori armonici.

5.1 Oscillatore armonico classico

Quando l'hamiltoniana del nostro sistema presenta come unico termine quadratico $p^2/2m$, allora l'energia va come $3/2 k_B T$, in questo caso però abbiamo anche l'aggiunta del termine quadratico $1/2 m\omega^2 q^2$, dunque l'energia andrà a raddoppiare¹ e avremo

$$E = 6N \frac{k_B T}{2} = 3N k_B T, \quad (5.1)$$

dove N indica il numero di particelle.

5.2 Oscillatore armonico quantistico

Dalla meccanica quantistica sappiamo che i livelli discreti di un oscillatore quantistico sono

$$E_n = \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2} \right), \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad (5.2)$$

dove per trovare $E = N\bar{\epsilon}$ è sufficiente sostituire n con \bar{n} e moltiplicare per N . Come sempre la prima cosa da fare quando abbiamo davanti un sistema termodinamico è trovarci la Z da cui possiamo poi trovarci tutte le variabili termodinamiche (ad esempio la formula analitica con cui trovare E):

$$Z_1 = \sum_{n=0}^{\infty} \exp \left(-\frac{\hbar\omega \left(n + \frac{1}{2} \right)}{k_B T} \right) = e^{-\hbar\omega/2k_B T} \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\hbar\omega n/k_B T} = \frac{e^{-\hbar\omega/2k_B T}}{1 - e^{-\hbar\omega/k_B T}}. \quad (5.3)$$

Andiamo ora a vedere la statistica di questi sistemi

$$\bar{n} = \frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}}} \quad (5.4)$$

che riconosciamo essere quella di Bose-Einstein con $\mu = 0$. Possiamo quindi considerare il nostro sistema in due modi equivalenti:

1. Possiamo vedere l'oscillatore armonico come un insieme di livelli energetici con \bar{n} che indica la media di occupazione di ogni livello;
2. Possiamo vedere l'oscillatore armonico come un singolo livello di energia $E = \hbar\omega$ popolato mediamente da \bar{n} quasi-particelle.

¹ Il teorema di equipartizione dell'energia dice che ogni termine quadratico nell'hamiltoniana aggiunge un termine $3/2 k_B T$ all'energia.

Questo è stato un punto di partenza per la quantizzazione del campo elettromagnetico dove ogni modo normale viene visto come un oscillatore armonico. Associamo ogni modo ad una quasi particella (che sono dunque bosoni senza μ) che corrisponde ai quanti energetici di un oscillatore armonico. Avere $\mu = 0$ per le quasi particelle significa che il numero di quasi particelle non è fissato (non c'è una legge di conservazione per i fotoni).

5.3 Campo elettromagnetico

Trattare un campo elettromagnetico all'equilibrio diventa facile usando i fotoni. Vogliamo $u(\omega)d\omega$, ovvero la densità di energia per unità di frequenza (sappiamo l'energia e il numero medio già). Consideriamo una scatola di volume V che funga da corpo nero, ovvero imponiamo delle condizioni quantistiche al contorno indipendentemente dalla frequenza della radiazione (questo vuol dire che per qualunque frequenza le pareti della scatola hanno la stessa probabilità di emettere o assorbire fotoni). Ad esempio potremmo dire che le pareti sono perfettamente assorbenti (avremo degli zeri al bordo).

Supponiamo che i modi normali (i fotoni) abbiano frequenza

$$\omega = ck \Rightarrow \hbar\omega = ck\hbar = \epsilon = cp \quad (5.5)$$

che è la legge di dispersione dei fotoni.

Dobbiamo trasformare lo spazio delle fasi $\frac{d^3p d^3r}{h^3}$ in $d\omega$ perché l'energia non dipende dalle coordinate (dunque da dr) e abbiamo semplicemente la densità di stati in coordinate polari

$$\frac{V 4\pi p^2 dp}{h^3} \cdot 2 \quad (5.6)$$

dove il fattore 2 sta è la degenerazione dei fotoni degenerazione data dalla polarizzazione. Segue

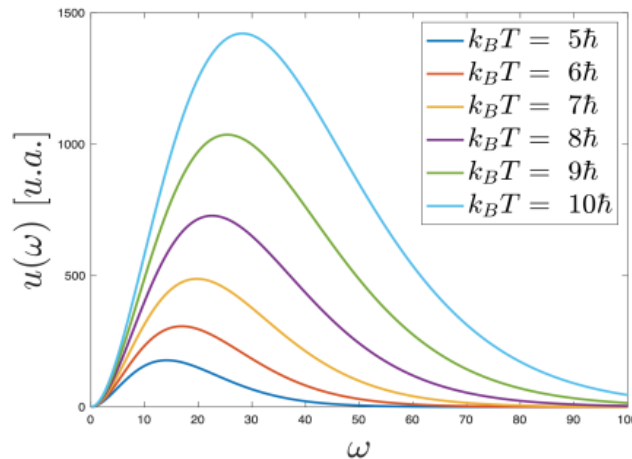
$$\rho(\epsilon)d\epsilon = \frac{2V}{h^3} 4\pi p^2 dp \stackrel{p=\epsilon/c}{=} \frac{8\pi V}{h^3} \frac{\epsilon^2}{c^3} d\epsilon \stackrel{\epsilon=\hbar\omega}{\Rightarrow} \rho(\omega)d\omega = \frac{\omega^2}{\pi^2 c^3} V d\omega. \quad (5.7)$$

Adesso ci interessa sapere la densità di energia del campo elettromagnetico per unità di frequenza all'equilibrio termico

$$u(\omega)d\omega = \frac{1}{V} \rho(\omega) \epsilon \bar{n}(\omega) d\omega = \frac{1}{V} \rho(\omega) \hbar\omega \bar{n}(\omega) d\omega, \quad (5.8)$$

da cui otteniamo la distribuzione di Plank o radiazione di corpo nero che ci descrive lo spettro di radiazione emesso da una sorgente:

$$u(\omega) = \frac{\hbar}{\pi^2 c^3} \frac{\omega^3}{e^{\hbar\omega/k_B T} - 1}. \quad (5.9)$$



Distribuzione di Plank: Dall'equazione possiamo osservare come per $\omega = 0$ l'energia diverga ad infinito (energia di punto zero), tuttavia questa energia non è fisicamente misurabile

Possiamo calcolarci l'energia media per unità di volume del campo elettromagnetico

$$\frac{\bar{E}}{V} = \int_0^\infty u(\omega) d\omega = \frac{k_B^4 \pi^2}{15(c\hbar)^3} T^4 = \sigma T^4 \quad (5.10)$$

ovvero la legge di Stefan Boltzmann.

Dalla legge di Boltzmann segue il calore specifico

$$C_V = \frac{\partial E}{\partial T} \propto T^3 \quad (5.11)$$

osserviamo che per $T \rightarrow \infty$ non tende al valore classico (abbiamo un numero infinito di oscillatori), mentre se avessimo un numero finito di oscillatori (frequenza finita), troveremmo $3Nk_B$ (che è quello classico). Ricaviamo infine un'equazione di stato che vale

$$PV = \frac{1}{3}E \quad (5.12)$$

consistente con il fatto che per il campo elettromagnetico la pressione di radiazione vale $P_r = \frac{u}{3}$. Si può anche verificare che per un gas di fotoni la compressibilità tende ad infinito.

5.4 Vibrazioni nei solidi cristallini e calore specifico

Vediamo adesso un altro sistema. Le vibrazioni di un solido. I solidi tendono ad avere una configurazione ordinata, occupando periodicamente un reticolo. I solidi di questo tipo sono detti cristallini. Esistono anche i solidi policristallini (forma cristallina orientata in vari versi) e quelli amorfi (mancanza completa di una struttura cristallina). Il solido è un insieme di nuclei circa fissi, ovvero possono vibrare nella propria situazione di equilibrio. Possiamo assumere che queste vibrazioni siano armoniche e tratteremo quindi ogni atomo come un oscillatore. Allora sappiamo già l'energia media:

$$E = 3Nk_B T \quad C_V = 3Nk_B \quad (5.13)$$

Questa è la legge di Dulong e Petit. Questa legge ha retto fino a quando non abbiamo studiato il limite a basse temperature; a quel punto è venuto Einstein e la meccanica quantistica. Gli oscillatori non sono classici ma quantistici.

5.4.1 Modello di Einstein

Anche in questo caso abbiamo l'energia di punto zero e abbiamo anche l'energia di coesione², queste due energie sono indicate con E_0 . L'energia media di un solido modellato con oscillatori quantistici (quella di prima era con oscillatori classici) diventa allora

$$E = E_0 + 3N \frac{\hbar\omega}{e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}} - 1} \Rightarrow C_V = 3N \left(\frac{\hbar\omega_s}{k_B T} \right)^2 \frac{e^{\hbar\omega_s/k_B T}}{(e^{\hbar\omega_s/k_B T} - 1)^2} \quad (5.14)$$

Vediamo che per solidi macroscopici le due sono equivalenti, ma per basse temperature C_V va a 0. Purtroppo anche questa legge presenta problemi: infatti sperimentalmente osserviamo che C_V va a 0 come T^3 , mentre questo modello va a 0 esponenzialmente. Il problema è che il nostro modellino prevede che tutti gli atomi abbiano la stessa frequenza di oscillazione, mentre non è questo il caso perché la densità degli atomi non è costante e fa sì che questi si influenzino a vicenda (non sono quindi indipendenti). Dobbiamo quindi ricreare il modello usando i modi normali di questo sistema di $3N$ oscillatori (che sono invece indipendenti).

5.5 Onde longitudinali

Dobbiamo trovare gli oscillatori ad energia più bassa (a basse temperature quelli ad energia alta non contano perché si segue la statistica di Bose-Einstein e vengono quindi ammassati dall'esponenziale). Supponiamo di avere una catena di atomi, spostandone uno di poco l'energia del sistema si alza a meno che anche gli altri atomi non si spostino leggermente (non tutti della stessa misura, altrimenti abbiamo una semplice traslazione).

²Einstein ha introdotto il concetto di "energia di coesione" per rappresentare la forza di attrazione tra gli atomi o le molecole di un solido.

L'energia di coesione, indicata come U_0 nel modello di Einstein, rappresenta l'energia richiesta per separare completamente tutte le particelle costituenti del solido da una configurazione altamente ordinata (stato solido) a una configurazione completamente separata (stato gassoso). In altre parole, è l'energia che tiene insieme le particelle in una struttura cristallina solida.

Abbiamo quindi un'onda con energia tanto bassa quanto è ampia la lunghezza d'onda. Nel limite a bassa temperatura abbiamo quindi

$$\lambda \rightarrow \infty \quad k \rightarrow 0 \quad (5.15)$$

questo significa che l'onda è talmente ampia da non percepire il reticolo discreto di atomi, quindi posso usare le leggi dei mezzi continui.

Le due equazioni che governano il mezzo elastico sono

$$\begin{cases} \frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x}(\rho v) = 0 & (\text{equazione di continuità}) \\ \frac{\partial P}{\partial x} + \rho \frac{\partial v}{\partial t} = 0 & (F = ma) \end{cases} \quad (5.16)$$

da queste, usando un metodo perturbativo

$$\begin{cases} P = P_0 + P' \\ \rho = \rho_0 + \rho' \\ v = v', \end{cases} \quad (5.17)$$

ricaviamo l'equazione d'onda longitudinale attraverso mezzi elastici

$$\frac{\partial^2 \rho'}{\partial x^2} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \rho'}{\partial t^2} = 0. \quad (5.18)$$

di cui conosciamo la soluzione $\rho' = a \exp(i\omega t - qx)$. Inserendo la stessa soluzione per la velocità, $v' = b e^{i(\omega t - qx)}$, ricaviamo la relazione di dispersione $\omega = cq$, dove q è il vettore d'onda e per trovarlo è necessario inserire le condizioni di contorno da cui ricaviamo $q = 2\pi n/L$. In un solido le onde però possono essere sia longitudinali (quelle che abbiamo trovato) sia onde trasverse

5.5.1 Modello Debye

In un solido le onde però possono essere sia longitudinali (quelle che abbiamo trovato) sia onde trasverse, quindi riprendiamo la distribuzione di Plank

$$u(\omega) = \frac{\hbar \omega}{e^{\hbar \omega / k_B T} - 1}, \quad (5.19)$$

dove però g questa volta vale 3 (non abbiamo più le due direzioni di polarizzazione dell'onda, ma le 2 trasversali + 1 longitudinale propagazioni dell'onda), segue

$$\rho(\omega) = 3 \frac{V \omega^2}{\pi^2 c^3} \quad (5.20)$$

c non è più la velocità della luce (tipicamente sarà quella del suono per le longitudinali) e il 3 indica che abbiamo onde in 3 dimensioni. Trasversalmente le onde hanno velocità minore quindi sarebbe più corretto sostituire $\frac{3}{c^3} \rightarrow \frac{2}{c_T^3} + \frac{1}{c_L^3}$, ma va bene anche quella che abbiamo messo prima con la considerazione che la velocità sia quella media. È bene sapere che le particelle che stiamo trattando in questa sezione sono fononi e diversamente dai fotoni hanno un numero di modi finito, ovvero $3N$, dunque

$$\int_0^{\omega_D} \rho(\omega) d\omega = 3N \Rightarrow \omega_D = 2\pi \bar{c} \left(\frac{3N}{4\pi V} \right)^{1/3} \quad (5.21)$$

con ω_D detta frequenza di Debye che è la frequenza maggiore raggiunta (ricordiamo che abbiamo detto che le frequenze sono finite). I fononi avranno quindi energia

$$E = E_0 + \int_0^{\omega_{max}} \frac{3V \omega^3 d\omega}{\left(e^{\frac{\hbar \omega}{k_B T}} - 1 \right) \pi^2 \bar{c}^3}, \quad (5.22)$$

ma a basse temperature possiamo mettere anche ∞ , tanto vengono ammazate dall'esponenziale e otteniamo qualcosa di proporzionale a T^4 e $C_v \propto T^3$ come volevamo. Definiamo $T_D = \frac{\hbar \omega_D}{k_B}$ che indica la temperatura massima per cui il modello vale. Il nostro modello non sarebbe giusto ad alte temperature perché $\omega = cq$ è vero solo per basse frequenze ma $\int_0^{\omega_D} \rho(\omega) d\omega = 3N$ è una correzione che normalizza e corregge il risultato. Possiamo infatti porre

$$k_B T \gg \hbar \omega_D \quad (5.23)$$

e sviluppare l'esponenziale della Bose Einstein e ritrovando

$$E = 3Nk_B T + E_0. \quad (5.24)$$

Chiudiamo il capitolo osservando che quando andiamo a misurare il calore specifico di un metallo stiamo misurando sia quello dei fononi sia quello degli elettroni.

Capitolo 6

Conducibilità nei metalli

6.1 Equazione del trasporto di Boltzmann

Vogliamo trattare la conducibilità (elettrica e termica) del gas di elettroni, questo significa che dovremo spostarci dall'equilibrio. Abbiamo un gas di elettroni distribuiti con la Fermi Dirac. Vogliamo che ci sia una corrente quindi applichiamo una perturbazione molto piccola (di modo da spostarci appena fuori dall'equilibrio rimanendo quindi al primo ordine). Useremo una trattazione semi classica.

Per il teorema di Liouville (spazio delle fasi ad una singola particella)

$$f(t + dt, \vec{r} + d\vec{r}, \vec{v} + d\vec{v}) = f(t, \vec{r}, \vec{v}) \quad (6.1)$$

tuttavia non siamo completamente conservati in questo caso, questo perché ci sono dei meccanismi che riportano il sistema verso l'equilibrio (processi dissipativi come le collisioni fra elettroni che cedono energia ai fononi (effetto Joule)). Avremo una nuova situazione di stazionarietà diversa dall'equilibrio¹

$$\left. \frac{\partial f}{\partial t} \right|_{coll} = -\frac{f - f_0}{\tau_c} \quad (6.2)$$

dove τ_c indica il tempo medio tra le collisioni. Se all'istante $t = 0$ perturbo il mio sistema portandolo ad una $f \neq f_0$, esso ritornerà all'equilibrio in un tempo

$$(f - f_0)_t = (f - f_0)_{t=0} e^{-t/\tau_c} \quad (6.3)$$

Possiamo allora modificare il teorema di Liouville

$$\frac{f(t + dt, \vec{r} + d\vec{r}, \vec{v} + d\vec{v}) - f(t, \vec{r}, \vec{v})}{dt} = \left. \frac{\partial f}{\partial t} \right|_{coll} \quad (6.4)$$

ma il membro a sinistra altro non è che la derivata totale di f che vale quindi

$$\frac{df(t, \vec{r}(t), \vec{v}(t))}{dt} = \frac{\partial f}{\partial t} + \frac{\partial f}{\partial \vec{r}} \frac{d\vec{r}}{dt} + \frac{\partial f}{\partial \vec{v}} \frac{d\vec{v}}{dt} = \frac{\partial f}{\partial t} + \frac{d\vec{r}}{dt} \nabla_{\vec{r}} f + \frac{d\vec{v}}{dt} \nabla_{\vec{v}} f \quad (6.5)$$

e visto che siamo in un modello classico si può direttamente scrivere $\frac{d\vec{v}}{dt} = \vec{a}$ e $\frac{d\vec{r}}{dt} = \vec{v}$; mettendo tutto insieme si ottiene

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \vec{v} \nabla_{\vec{r}} f + \vec{a} \nabla_{\vec{v}} f = \left. \frac{\partial f}{\partial t} \right|_{coll} \quad (6.6)$$

che prende il nome di equazione del trasporto di Boltzmann e si vedrà che vale anche per i bosoni.

6.2 Calcolo della conducibilità

Come prima cosa cerchiamo le soluzioni stazionarie ($\partial f / \partial t = 0$). Assumiamo per semplicità che tutto avvenga in una direzione (perturbazione in direzione x), eliminando così i vari gradienti. Rimaniamo con

$$v_x \frac{\partial f}{\partial x} + a_x \frac{\partial f}{\partial v_x} = -\frac{f - f_0}{\tau_c} \Rightarrow f = f_0 - \tau_c \left(a \frac{\partial f}{\partial v_x} + v \frac{\partial f}{\partial x} \right) \quad (6.7)$$

¹ Per parametrizzare queste collisioni possiamo introdurre una derivata temporale di f e definirla nel modo più semplice possibile come un decadimento esponenziale

Abbiamo detto che il nostro campo è piccolo, scriviamo quindi $f \simeq f_0 + \delta f$ e $\delta f \rightarrow 0$ che dovrà essere

$$\delta f = -\tau_c \left(a \frac{\partial f_0}{\partial v_x} + v \frac{\partial f_0}{\partial x} \right) \quad (6.8)$$

dove sappiamo che la distribuzione della densità di stati all'equilibrio è proprio la funzione di Fermi-Dirac

$$f_0 = \bar{n} = \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon - \mu}{k_B T}} + 1}. \quad (6.9)$$

Alla luce di queste osservazioni possiamo scrivere $f = f_0$ consoci del fatto che l'errore sarà piccolissimo. Consideriamo allora le derivate dell'equazione. Abbiamo scritto $f_0 = f_0(\varepsilon, \mu, T)$ ma sappiamo che $f = f(t, x, v_x)$; nel nostro sistema le uniche quantità che possono dipendere dalla posizione sono il potenziale chimico e la temperatura, mentre l'energia può dipendere dalla velocità. Tenendo conto di questo possiamo scrivere che in generale vale

$$\begin{aligned} \frac{\partial f_0}{\partial x} &= \frac{\partial f_0}{\partial \mu} \frac{\partial \mu}{\partial x} + \frac{\partial f_0}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial x} \\ \frac{\partial f_0}{\partial v_x} &= \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \frac{\partial \varepsilon}{\partial v_x} = m v_x \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \end{aligned} \quad (6.10)$$

6.3 Conducibilità elettrica

Supponiamo la piccola perturbazione sia un campo elettrico \vec{E} con accelerazione

$$a = eE/m \quad (6.11)$$

Arriviamo alla soluzione

$$f = f_0 - \tau_c \left(\frac{eE_x}{m} m v_x \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \right) = f_0 - \tau_c e E_x v_x \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon}, \quad (6.12)$$

supponendo poi di essere a $T \sim 0$ (Fermi Dirac è un gradino):

$$\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} = -\delta(\varepsilon - \varepsilon_F). \quad (6.13)$$

Questo ci dice che le approssimazioni che stiamo facendo influenzano solo gli elettroni che si trovano a livelli di energia vicini a quello di Fermi. Andiamo a calcolare la densità di corrente

$$J_C = \frac{1}{dAdt} \iint \frac{d^3 q d^3 p}{h^3} e f = \frac{e^2 E_x \tau_c (e_F) N}{m V} = \sigma E_x \quad (6.14)$$

che è la legge di Ohm.

6.4 Conducibilità termica

Supponiamo ora di non avere campo elettrico, ma una differenza di calore. In questo caso siamo interessati a trovare il coefficiente di conducibilità termica definito come

$$J_Q = -K_Q \frac{\partial T}{\partial x} \quad (6.15)$$

Il trasporto di calore è $T dS = dE - \mu dN$, quindi analogamente alla conducibilità elettrica scriviamo

$$J_Q = \int f v_x (\varepsilon - \mu) \frac{d^3 p}{h^3}, \quad (6.16)$$

ragioneremo a $T \sim 0$, quindi $\mu = \varepsilon_F$. Questa volta avremo

$$f = f_0 - \tau_c v_x \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \frac{dT}{dx} \quad (6.17)$$

non facciamo i calcoli (includono un integrale numerico) e otteniamo alla fine

$$J_Q = -k_B^2 T \frac{\pi^2}{3} \frac{n\tau}{m} \frac{\partial T}{\partial x}, \quad (6.18)$$

dove $n = N/V$; segue

$$K_Q = k_B^2 T \frac{\pi^2}{3} \frac{n\tau}{m}. \quad (6.19)$$

Possiamo fare il rapporto tra le due conducibilità

$$\frac{k_2}{T\sigma} = \frac{\pi^2}{3} \left(\frac{k_B}{e} \right)^2 \quad (6.20)$$

questa è la legge di Wiedmann-Frans. Questa legge ci dice che se c'è un gradiente di temperatura applicato allora $J_C \neq 0$, e questo è noto come effetto termoelettrico. I fononi si muovono seguendo il gradiente termico e, interagendo con gli elettroni, spingono gli elettroni verso una parte del materiale, perdendo energia nel processo. Questo contribuisce al campo elettrico già presente. Alle temperature più basse pochi fononi sono disponibili per il trasporto, ma ad alte temperature tendono a perdere energia in urti fonone-fonone piuttosto che in urti fonone-elettrone.

Capitolo 7

Fluttuazioni

Le fluttuazioni del numero di particelle di un gas perfetto sono date in generale da

$$\langle (\Delta N)^2 \rangle = -kT \left(\frac{\partial^2 \Omega}{\partial \mu^2} \right)_{TV} \quad (7.1)$$

e per il numero di occupazione del singolo stato

$$\langle (\Delta n)^2 \rangle = -kT \left(\frac{\partial^2 \Omega_q}{\partial \mu^2} \right)_{TV} \quad (7.2)$$

Utilizzando l'identità

$$\bar{n}_q = -\frac{\partial \Omega_q}{\partial \mu} \quad (7.3)$$

la precedente diventa

$$\langle (\Delta n)^2 \rangle = kT \left(\frac{\partial \bar{n}_q}{\partial \mu} \right)_{TV} \quad (7.4)$$

Vediamo che forma esplicita assume la varianza di n per i sistemi che seguono la F-D o la B-E:

$$\begin{aligned} \langle (\Delta n)^2 \rangle &= kT \frac{\partial \bar{n}}{\partial \mu} \\ &= \frac{\exp[(\mathcal{E} - \mu)/kT]}{(\exp[(\mathcal{E} - \mu)/kT] \pm 1)^2} \\ &= \bar{n} \mp \bar{n}^2 \end{aligned} \quad (7.5)$$

Il segno - nell'ultima espressione è per i fermioni, il + per i bosoni. Per quest'ultimi vale quindi $\langle (\Delta n)^2 \rangle \propto \bar{n}^2$. Nel caso dei fotoni possiamo arrivarci così: consideriamo N sorgenti che emettono radiazione non coerente che fa interferenza in un punto dello spazio; il campo elettrico è dato, nel caso semplice di ampiezze uguali, da

$$E = \sum_{j=1}^N \varepsilon e^{i\phi_j} \quad (7.6)$$

Il numero di fotoni è proporzionale all'intensità media della radiazione, che a sua volta è proporzionale al valor medio del modulo quadro del campo:

$$\begin{aligned} |E|^2 &= \sum_{j=1}^N \varepsilon e^{i\phi_j} \sum_{l=1}^N \varepsilon e^{-i\phi_l} \\ &= \varepsilon^2 \left(N + \sum_{l \neq j}^N e^{i(\phi_j - \phi_l)} \right) \\ &= \varepsilon^2 \left(N + 2 \sum_{j>l}^N \cos(\phi_j - \phi_l) \right) \end{aligned} \quad (7.7)$$

Il secondo termine media a zero, quindi

$$\bar{n} \propto \langle |E|^2 \rangle = N \varepsilon^2 \quad (7.8)$$

Per il valor medio di n^2 abbiamo invece

$$\begin{aligned} \langle n^2 \rangle &\propto \langle |E|^4 \rangle \\ &= \varepsilon^4 \left\langle \left(N + 2 \sum_{j>l}^N \cos(\phi_j - \phi_l) \right)^2 \right\rangle \\ &= \varepsilon^4 \left(N^2 + 4N \left\langle \sum_{j>l}^N \cos(\phi_j - \phi_l) \right\rangle + 4 \left\langle \sum_{j>l}^N \cos^2(\phi_j - \phi_l) \right\rangle \right) \\ &= \varepsilon^4 \left(N^2 + 4 \frac{1}{2} \frac{N(N-1)}{2} \right) \\ &= \varepsilon^4 (2N^2 - N) \sim 2\varepsilon^4 N^2 \end{aligned} \quad (7.9)$$

Quindi riotteniamo lo stesso risultato di sopra:

$$\langle (\Delta n)^2 \rangle \propto \varepsilon^4 N^2 = \bar{n}^2 \quad (7.10)$$

Consideriamo ora di fare questo conto non su un singolo stato, ma su g cellette dello spazio delle fasi. Assumendo che cellette vicine abbiano energie simili e quindi numeri di occupazione analoghi, possiamo scrivere per il numero di occupazione del gruppo di celle

$$\bar{N} = g \bar{n} \quad (7.11)$$

Le fluttuazioni saranno date quindi da

$$\begin{aligned} \langle (\Delta N)^2 \rangle &= kT \left(\frac{\partial \bar{N}}{\partial \mu} \right)_{TV} = kT g \left(\frac{\partial \bar{n}}{\partial \mu} \right)_{TV} \\ &= g (\bar{n} \pm \bar{n}^2) = \bar{N} \pm \frac{\bar{N}^2}{g} \end{aligned} \quad (7.12)$$

Il contributo quadratico alle fluttuazioni è soppresso dal numero di cellette considerate; i fenomeni di interferenza svaniscono quando si considera radiazione totalmente incoerente nello spazio e nel tempo.

Per fare una stima del numero g di celle in una situazione sperimentale, consideriamo di avere una sorgente di area S e di misurare entro un angolo solido $\Delta\Omega$. Detto T il tempo di misura, il volume nello spazio interessato dai fotoni sarà dato da

$$V = S c T \quad (7.13)$$

mentre la larghezza negli impulsi dipenderà dalla larghezza di banda, a sua volta inversamente proporzionale al tempo di coerenza della radiazione:

$$\Delta p = \frac{h}{c} \Delta \nu \sim \frac{h}{c \tau_c} \quad (7.14)$$

da qui arriviamo a scrivere

$$g = \frac{V p^2 \Delta p \Delta \Omega}{h^3} = \frac{S \Delta \Omega}{\lambda^2} \frac{T}{\tau_c} \equiv \frac{S'}{A_c} \frac{T}{\tau_c} \quad (7.15)$$

Nell'ultima espressione si vede esplicitamente che g è prodotto di un fattore di coerenza spaziale per un fattore di coerenza temporale; in pratica, g può essere stimato a partire dalle fluttuazioni e dà informazioni sulle proprietà statistiche della radiazione in equilibrio termodinamico.

7.1 Esperimento di Hanbury Brown e Twiss

L'esperimento tipico di misura delle correlazioni del secondo ordine utilizza un interferometro Brown-Twiss. Consideriamo due rivelatori R_1 ed R_2 posti a distanza d variabile, in modo che possano entrare ed uscire

dall'area di coerenza. Due contatori misurano in un certo intervallo temporale N_1 ed N_2 fotoni; il segnale viene mandato ad un correlatore, che restituisce il prodotto

$$\bar{c} = \langle (N_1 - \bar{N}_1)(N_2 - \bar{N}_2) \rangle \quad (7.16)$$

Supponiamo di stare dentro l'area di coerenza, quindi g è dato interamente da T/τ_c . I fotoni sono bosoni, quindi vale

$$\langle (N_i - \bar{N}_i)^2 \rangle = N_i + \frac{\bar{N}_i^2}{g} \quad (7.17)$$

e per $N = N_1 + N_2$

$$\begin{aligned} \langle (N - \bar{N})^2 \rangle &= N + \frac{\bar{N}^2}{g} \\ \langle (N_1 + N_2 - \bar{N}_1 - \bar{N}_2)^2 \rangle &= \bar{N}_1 + \bar{N}_2 + \frac{(\bar{N}_1 + \bar{N}_2)^2}{g} \end{aligned} \quad (7.18)$$

da cui arriviamo a un'espressione che ci dà accesso ad una stima di g :

$$\bar{c} = \langle (N_1 - \bar{N}_1)(N_2 - \bar{N}_2) \rangle = \frac{\bar{N}_1 \bar{N}_2}{g} \quad (7.19)$$

Per particelle classiche, la correlazione è nulla; è un effetto puramente quantistico. Allo stesso modo, anche con un solo detector, si può misurare la correlazione temporale, data da

$$\bar{c}(\tau) = \langle (N_1(t) - \bar{N}_1)(N_2(t + \tau) - \bar{N}_2) \rangle \quad (7.20)$$

7.2 Wiener-Chincin e rumore termico

All'equilibrio termodinamico, mi aspetto che il movimento collettivo dei portatori di carica in un conduttori medi a zero. La differenza di potenziale termica residua misurata in assenza di campi esterni è dovuta a fluttuazioni statistiche date da

$$\langle (\Delta V)^2 \rangle = 4Rk_B T \Delta f \quad (7.21)$$

dove Δf è la larghezza di banda che misuriamo. Una linea di trasmissione lunga L , chiusa con due resistenze uguali R e con un ramo a terra, irradia per effetto Joule la potenza che le arriva dal campo elettromagnetico che sente. I modi equispaziati del campo sono dati da

$$\begin{aligned} L &= n \frac{\lambda}{2} \quad \lambda = \frac{c}{f} \\ f &= \frac{c}{2L} n \end{aligned} \quad (7.22)$$

Misurando con un'ampiezza Δf vedo $2L\Delta f/c$ modi. All'equilibrio termico ogni modo avrà un'energia termica data da

$$\bar{E} = hf\bar{n} = \frac{hf}{\exp(hf/k_B T) - 1} \quad (7.23)$$

Sviluppando per basse frequenze ($hf \ll k_B T$) otteniamo $E \sim kT$. L'energia media associata a tutti i modi entro la larghezza di banda sarà

$$\bar{E}_{\Delta f} = k_B T \frac{2L}{c} \Delta f \quad (7.24)$$

Ciascuna delle due resistenze riceve la metà dell'energia in un tempo L/c ; la potenza che arriva ad ogni resistenza è data quindi da

$$P_{\Delta f} = k_B T \Delta f \quad (7.25)$$

e sarà riemessa per effetto Joule come

$$RI^2 = \frac{\bar{V}^2}{4R} = k_B T \Delta f \quad (7.26)$$

e così riotteniamo l'espressione $\langle (\Delta V)^2 \rangle$ secondo il ragionamento fatto da Nyquist la prima volta che si discusse del rumore Johnson.

Vediamo come connettere questo fatto con le proprietà microscopiche del gas di elettroni. Consideriamo un potenziale $V(t)$ che fluttua nel tempo, misurato per un tempo T ; possiamo svilupparlo in serie di Fourier:

$$V(t) = \sum_{n=1}^{\infty} (a_n \cos(2\pi f_n t) + b_n \sin(2\pi f_n t)) \quad \text{con } f_n = \frac{n}{T} \quad (7.27)$$

Indicherò con il trattino la media temporale, e con le parentesi angolate la media statistica sull'ensemble di misure. La potenza dissipata per componente spettrale da un generico elemento resistivo è data da

$$\begin{aligned} P_n &= \frac{1}{R} \overline{(a_n \cos(2\pi f_n t) + b_n \sin(2\pi f_n t))^2} \\ &= \frac{a_n^2 + b_n^2}{2R} \end{aligned} \quad (7.28)$$

e mediando su tante misure

$$\langle P_n \rangle = \frac{\langle a_n^2 \rangle + \langle b_n^2 \rangle}{2R} \quad (7.29)$$

Componenti con n diversi contribuiscono tutti in maniera indipendente (tutti i doppi prodotti mediano a zero), quindi la potenza dissipata complessiva è data da

$$\frac{\overline{\langle V^2(t) \rangle}}{R} = \sum_n \langle P_n \rangle = \frac{1}{R} \sum_n \frac{\langle a_n^2 \rangle + \langle b_n^2 \rangle}{2} \quad (7.30)$$

che può essere riscritta introducendo una densità spettrale in potenza come

$$\frac{\overline{\langle V^2(t) \rangle}}{R} = \sum_n G(f_n) \Delta f \quad (7.31)$$

Per arrivare alla forma esplicita della densità spettrale scriviamo in trasformata di Fourier su un intervallo di campionamento T una qualsiasi grandezza dipendente dal tempo:

$$x(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} df \tilde{x}_T(f) e^{2\pi i f t} \quad (7.32)$$

$x(t)$ è non nulla solo su un intervallo $[-T/2, T/2]$. Se x è reale il modulo quadro della trasformata è pari e per il teorema di Parseval possiamo scrivere

$$\int_{-T/2}^{T/2} x^2(t) dt = \int_{-\infty}^{+\infty} |\tilde{x}_T|^2 df = 2 \int_0^{+\infty} |\tilde{x}_T|^2 df \quad (7.33)$$

Il valor medio nel tempo di x^2 è definito come

$$\overline{x^2} = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_{-T/2}^{T/2} x^2(t) dt = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{2}{T} \int_0^{+\infty} |\tilde{x}_T|^2 df \quad (7.34)$$

Mediamo anche sull'ensemble:

$$\langle \overline{x^2} \rangle = \int_0^{+\infty} \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{2}{T} \langle |\tilde{x}_T|^2 \rangle df = \int_0^{+\infty} G(f) df \quad (7.35)$$

Riscriviamo la funzione di correlazione temporale come

$$\begin{aligned} c(\tau) &= \overline{\langle x(t)x(t+\tau) \rangle} \\ &= \left\langle \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_{-T/2}^{T/2} x(t)x(t+\tau) dt \right\rangle \\ &= \left\langle \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-T/2}^{T/2} \tilde{x}_T(f) e^{2\pi i f t} \tilde{x}_T(f') e^{2\pi i f'(t+\tau)} df df' dt \right\rangle \\ &= \left\langle \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_{-\infty}^{+\infty} df' e^{2\pi i f' \tau} \int_{-\infty}^{+\infty} df \tilde{x}_T(f) \tilde{x}_T(f') \int_{-T/2}^{T/2} dt e^{2\pi i (f+f')t} \right\rangle \end{aligned} \quad (7.36)$$

L'ultimo integrale tende alla delta di Dirac, quindi possiamo integrare e scrivere

$$\begin{aligned} c(\tau) &= \left\langle \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_{-\infty}^{+\infty} df \tilde{x}_T(f) \tilde{x}_T(-f) e^{2\pi i f \tau} \right\rangle \\ &= \left\langle \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{2}{T} \int_0^{+\infty} df |\tilde{x}_T(f)|^2 \cos(2\pi f \tau) \right\rangle \end{aligned} \quad (7.37)$$

Questo è il teorema di Wiener-Chinčin: la densità spettrale di energia di un segnale coincide con la coseno-trasformata della funzione di autocorrelazione del segnale stesso.

Tipicamente l'autocorrelazione per sistemi che sono sottoposti a perdita di coerenza nell'evoluzione temporale è supposta comportarsi come

$$c(\tau) = c(0) e^{-\tau/\tau_c} \quad (7.38)$$

da cui

$$G(f) = 4 \int_0^{\infty} c(0) e^{-\tau/\tau_c} \cos(2\pi f \tau) d\tau = \frac{4c(0)\tau_c}{1 + (2\pi f \tau_c)^2} \quad (7.39)$$

che è in prima approssimazione costante fino a frequenze dell'ordine di $1/2\pi\tau_c$ e trascurabile sopra.

Torniamo al rumore Johnson: supponiamo di avere un filo che contiene $N = Sln$ elettroni (area \times lunghezza \times densità). La corrente è

$$J = \frac{e^2 n \tau_c}{m} E \quad (7.40)$$

mentre la resistenza è

$$R = \frac{l}{S \sigma_s} = \frac{lm}{ne^2 \tau_c S} \quad (7.41)$$

La differenza di potenziale è

$$V = RSJ = RSnev_x = \frac{Re}{l} \sum_{i=1}^N \langle \Delta v_{x,i} \rangle_{(f, f+\Delta f)} \quad (7.42)$$

Per la funzione di autocorrelazione assumo la forma

$$c(\tau) = \overline{\langle v_{x,i}(t) v_{x,i}(t+\tau) \rangle} \stackrel{!}{=} v_{x,i}^2 e^{-\tau/\tau_c} \quad (7.43)$$

Applicando il teorema di Wiener-Chinčin e usando il teorema di equipartizione, trovo

$$G_i = \frac{4 \langle v_{x,i}^2 \rangle \tau_c}{1 + 2\pi f \tau_c} \approx 4 \frac{k_B T}{m} \tau_c \quad (7.44)$$

Per $f\tau_c \ll 1$ la distribuzione in potenza è costante in frequenza (spettro bianco), per cui possiamo scrivere per le fluttuazioni quadratiche della velocità nel range di frequenze $(f, f + \Delta f)$

$$\langle \Delta v_{x,i} \rangle_{(f, f+\Delta f)} \approx G_i \Delta f \quad (7.45)$$

Mettendo tutto insieme, ottengo per le fluttuazioni quadratiche nella tensione il valore atteso:

$$\overline{V_{\Delta f}^2} = \frac{R^2 e^2}{l^2} \sum_{i=1}^N 4 \frac{k_B T}{m} \tau_c \Delta f = 4k_B T R \Delta f \quad (7.46)$$

Il rumore termico è la perturbazione dominante quando si studiano le proprietà di trasporto di un conduttore.

Nel caso di correnti estremamente piccole, si vede la natura discreta dei portatori di carica; in questo caso si parla di rumore shot. In un tempo di misura T la corrente è data da

$$\langle I \rangle = \langle n \rangle \frac{e}{T} \quad (7.47)$$

Le fluttuazioni nella corrente dipenderanno com'è ovvio dalla fluttuazioni nel numero di elettroni medio misurato. La probabilità di misurare n elettroni in un intervallo T suddiviso in N intervallini uguali, con N scelto in modo che in un intervallo T/N possa misurarsi un solo elettrone con probabilità p , è data da

$$P(n, T) = \binom{N}{n} p^n (1-p)^{N-n} \quad (7.48)$$

che per $p \ll 1, N \gg 1$ può essere approssimata con una poissoniana:

$$P(n, T) = \frac{\langle n \rangle^n}{n!} e^{-\langle n \rangle} \quad \langle (\Delta n)^2 \rangle = \langle n \rangle \quad (7.49)$$

La densità spettrale del rumore shot è

$$G(f) = 2e\langle I \rangle \quad (7.50)$$

A temperatura ambiente, il rumore shot è più significativo del Johnson se siamo in un regime in cui $\Delta V = RI > 2k_B T/e \sim 50\text{mV}$.

Il rumore shot per un fotorivelatore è previsto anche da un modello classico (ondulatorio) della luce; il rivelatore infatti traduce l'intensità luminosa in elettroni, il che comporta una componente di shot noise nel segnale che tradisce la natura particellare della luce.

Capitolo 8

Solidi

8.1 Approccio hamiltoniano

Cominciamo a studiare i solidi partendo dall'approccio Hamiltoniano.

$$\mathcal{H} = T_e + T_N + V_{NN} + V_{eN} + V_{ee} + C_e^{\text{rel}} \quad (8.1)$$

dove (e indica i termini per gli elettroni, N quello per i nuclei con Z i protoni in esso):

•

$$T_e = \sum_e \frac{p_e^2}{2m} = - \sum_i \frac{\hbar^2 \nabla_i^2}{2m}; \quad (8.2)$$

•

$$T_N = \sum_N \frac{p_N^2}{2M} = - \sum_I \frac{\hbar^2 \nabla_I^2}{2M}; \quad (8.3)$$

•

$$V_{NN} = \frac{1}{2} \sum_{I \neq J} \frac{Z_I Z_J e^2}{|\vec{R}_J - \vec{R}_I|}; \quad (8.4)$$

•

$$V_{eN} = - \sum_{i,I} \frac{Z_I e^2}{|\vec{R}_I - \vec{r}_i|}; \quad (8.5)$$

•

$$V_{ee} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}; \quad (8.6)$$

•

$$C_e^{\text{rel}} = \sum_e \left[-\frac{p_e^4}{8m^3 c^2} + \frac{\hbar^2 \nabla_e^2 V_e}{8m^2 c^2} + \frac{\hbar^2}{4m^2 c^2} (\nabla V_e \times \vec{p}_e) \cdot \vec{\sigma}_e \right], \quad (8.7)$$

dove V_e è il potenziale elettrico visto dal singolo elettrone e $\vec{\sigma}_e$ sono le matrici di Pauli; il primo termine indica la correzione relativistica dell'energia cinetica dell'elettrone, il secondo termine (termine di Darwin) è dovuto alla natura non puntiforme della funzione d'onda dell'elettrone e il terzo termine (termine di interazione spin-orbita) è dovuto alla forza di Lorenz tra nucleo e elettrone che accoppia allo spin dell'elettrone un momento magnetico orbitale $\mu_e = \frac{e\hbar}{2mc} \vec{\sigma}$ (trascureremo questa correzione relativistica).

8.1.1 Approssimazione di Born Oppenheimer

A questo punto prendiamo l'equazione degli autovalori

$$\mathcal{H}(r_1, \dots, r_n, R_1, \dots, R_N) \psi_{n,v}(r_1, \dots, r_n, R_1, \dots, R_N) = E \psi_{n,v}(\{\vec{r}\}, \{\vec{R}\}) \quad (8.8)$$

e suddividiamo la funzione d'onda in due pezzi (vedremo in un attimo perché possiamo farlo):

$$\psi_{n,v}(\vec{r}, \vec{R}) = F_{n,v}(\vec{R})\phi_n(\vec{r}, \vec{R}), \quad (8.9)$$

dove F descrive il moto dei nuclei, mentre ϕ quello degli elettroni (n indica i numeri quantici della parte elettronica, mentre v quelli della parte nucleare). Possiamo separare le due funzioni d'onda come se fossero l'una indipendente dall'altra per l'approssimazione di Born Oppenheimer: la velocità dei nuclei è molto minore di quella degli elettroni ed è relativamente 0, riscriviamo quindi i termini cinetici eliminando tutte le derivate della funzione d'onda che descrivono il movimento degli elettroni relativamente alla posizione del nucleo. Ci ritroviamo così un'equazione degli autovalori della forma

$$\begin{aligned} \mathcal{H}F(\vec{R})\phi_n(\vec{r}, \vec{R}) &= -F_{n,v}(\vec{R})\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_r^2\phi_n(\vec{r}, \vec{R}) - \frac{\hbar^2}{2M}\phi(\vec{r}, \vec{R})\nabla_R^2F(\vec{R}) \\ &+ (V_{NN} + V_{eN} + V_{ee} + C_e^{rel})F(\vec{R})\phi_n(\vec{r}, \vec{R}) = EF(\vec{R})\phi_n(\vec{r}, \vec{R}) \end{aligned} \quad (8.10)$$

adesso dividiamo tutto per la funzione d'onda, questo ci permette di separare l'hamiltoniana

$$\underbrace{\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\nabla_r^2\phi_n(\vec{r}, \vec{R})}{\phi_n(\vec{r}, \vec{R})} + V_{eN} + V_{ee} + C_e^{rel}\right)}_{\text{parte elettronica, dipende da } \vec{R} \text{ e da } \vec{r}} + \underbrace{\left(-\frac{\hbar^2}{2M}\frac{\nabla_R^2F(\vec{R})}{F(\vec{R})} + V_{NN}\right)}_{\text{parte dei nuclei, dipende solamente da } \vec{R}} = E. \quad (8.11)$$

8.1.2 Approssimazione elettroni dipendenti

La parte elettronica è ancora notevolmente complicata

$$\begin{aligned} &-\sum_i \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\nabla_r^2 \phi_n(\vec{r}, \vec{R})}{\phi_n(\vec{r}, \vec{R})} + \left[-\sum_{i,I} \frac{Z_I e^2}{|\vec{R}_I - \vec{r}_i|} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \sum_i C_e^{rel}(\vec{r}_i) \right] \phi(\vec{r}, \vec{R}) \\ &= E_n(\vec{R})\phi(\vec{r}, \vec{R}), \end{aligned} \quad (8.12)$$

vediamo quindi di fare le necessarie approssimazioni. Supponiamo che ogni elettrone sia indipendente (possiamo fattorizzare la funzione d'onda) e ricordando che gli elettroni sono fermioni imponiamo che la funzione d'onda sia antisimmetrica sotto scambio di due particelle. Fatte queste approssimazioni il metodo per costruire l'hamiltoniana ricercata fa uso del cosiddetto determinante di Slater

$$\phi(r_1, \dots, r_n) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \det \begin{pmatrix} \phi_1(\vec{r}_1) & \phi_1(\vec{r}_2) & \dots & \phi_1(\vec{r}_n) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_n(\vec{r}_1) & \phi_n(\vec{r}_2) & \dots & \phi_n(\vec{r}_n) \end{pmatrix}. \quad (8.13)$$

Otteniamo così una successione di hamiltoniane (dette di Hartree-Fock)

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{HF}(\vec{r}_i)\phi_i(\vec{r}_i) &= -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\phi_i(\vec{r}_i) - \sum_I \frac{Z_I e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|}\phi_i(\vec{r}_i) + \\ &+ \underbrace{\left[\sum_{j \neq i} e^2 \int \frac{\phi_j^*(\vec{r}')\phi_j(\vec{r}')}{|\vec{r}_j - \vec{r}'|} d\vec{r}' \right] \phi_i(\vec{r}_i)}_{\text{termine di Hartree}} - \underbrace{\sum_{j \neq i} \left[e^2 \left(\int \frac{\phi_j^*(\vec{r}')\phi_i(\vec{r}')}{|\vec{r}_j - \vec{r}'|} d\vec{r}' \right) \phi_j(\vec{r}_i) \right]}_{\text{termine di Scambio}} \\ &= E_i\phi_i(\vec{r}_i). \end{aligned} \quad (8.14)$$

Il termine di Hartree indica l'interazione coulombiana del singolo elettrone con tutti gli altri, il termine di scambio ci restituisce un potenziale medio $U_{loc}(\vec{r})$ che determina localmente la densità di carica in ogni punto. In conclusione l'hamiltoniana del singolo elettrone è

$$\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\phi(\vec{r}) + U_{loc}(\vec{r})\phi(\vec{r}) = E\phi(\vec{r}). \quad (8.15)$$

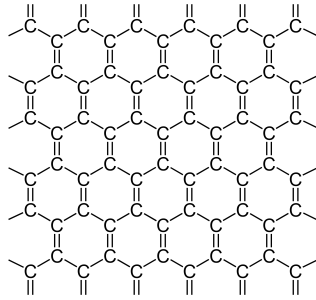
8.2 Solidi cristallini

Quando parliamo di solido cristallino parliamo di una struttura di atomi disposti a reticolo cristallino, ovvero una struttura periodica di cellette elementari ripetute periodicamente detto reticolo di Bravais. Ogni celletta è la minima struttura che si ripete periodicamente del cristallo e scelto un punto come origine ogni punto del cristallo è individuabile biunivocamente come

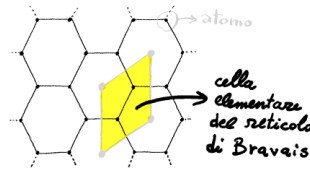
$$\vec{R} = n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 + n_3 \vec{a}_3 \quad n_1, n_2, n_3 \in \mathbb{Z}. \quad (8.16)$$

I tre vettori \vec{a} definiscono la celletta primaria (o il reticolo reale o ancora reticolo diretto) del reticolo di Bravais, mentre il centro di una cella unitaria si chiama nodo reticolare.

Un modo per costruire un reticolo di Bravais è il metodo di Wigner-Seitz: si prende un atomo e si tracciano le congiungenti ad ogni atomo vicino, si tracciano gli assi di tutti questi segmenti; il poligono chiuso ottenuto è una cella unitaria. Ricordo però che la celda di Bravais è la minima unità che si ripete nel cristallo, dunque bisogna considerare anche gli atomi. Un controesempio è il grafene che presenta legami σ e π ¹: data infatti la struttura del grafene



il reticolo di Bravais non può essere semplicemente un ripetizione di triangoli come sarebbe collegando gli assi di ogni legame, ma deve essere



8.2.1 Reticolo reciproco

La costruzione del reticolo di Bravais fa sì che il cristallo sia invariante per qualunque posizione al suo interno, questo significa che anche il potenziale deve essere invariante per traslazioni di \vec{R} e dunque avere la stessa periodicità del reticolo:

$$U(\vec{r} + \vec{R}) = U(\vec{r}) \quad \forall \vec{R}. \quad (8.17)$$

Prendiamo ora un'onda piana con la stessa periodicità del reticolo:

$$e^{i\vec{k} \cdot (\vec{r} + \vec{R})} = e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}}, \quad (8.18)$$

segue

$$e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} = 1. \quad (8.19)$$

Essendo $kR = 2s\pi$ (con $s = 0, 1, 2, \dots, \infty$) e R una costante data dal cristallo considerato, allora avremo un insieme dato da tutti i vettori d'onda che rispettano questa condizione che prende il nome di reticolo reciproco e costituisce esso stesso un reticolo di Bravais:

$$\vec{K} = n_1 \vec{b}_1 + n_2 \vec{b}_2 + n_3 \vec{b}_3. \quad (8.20)$$

¹I legami σ e π sono rispettivamente i legami ionico e covalente nella teoria quantistica.

Tra i due reticoli (quello di Bravais di partenza e quello reciproco) vige la relazione

$$\vec{b}_i \cdot \vec{a}_j = 2\pi\delta_{ij} \forall i, j \in \{1, 2, 3\}, \quad (8.21)$$

che è la classica relazione tra due spazi duali, dunque essendo il reticolo diretto nello spazio delle posizioni, allora il reticolo reciproco deve essere nello spazio impulsi (come intuibile rappresentando k il momento di un'onda $|\vec{k}| = \frac{2\pi}{\lambda} = \frac{2\pi f}{c} = \frac{\omega}{c}$).

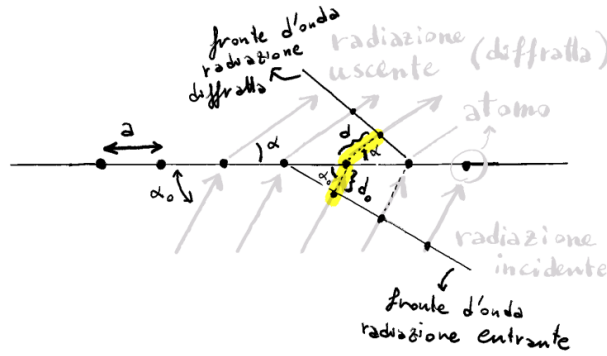
8.2.2 Diffrazione

Supponiamo di far incidere sul reticolo cristallino un'onda piana di frequenza ω , (energia $\varepsilon = \hbar\omega$) e vettore d'onda \vec{q}_0 . Se a è il passo reticolare (distanza tra due atomi), a meno che la radiazione non sia normale alla superficie, la differenza di cammino ottico tra il fronte d'onda della radiazione incidente e un atomo nel reticolo è data da

$$d_0 = a \cos(\alpha_0), \quad (8.22)$$

mentre quella tra il reticolo e il fronte d'onda della radiazione uscente è data da

$$d = a \cos(\alpha). \quad (8.23)$$



La differenza complessiva è

$$D = d - d_0 = a(\cos(\alpha) - \cos(\alpha_0)), \quad (8.24)$$

tuttavia la diffrazione accade solo in caso di interferenza costruttiva, ovvero affinché tutto funzioni D deve essere un multiplo intero della lunghezza d'onda della radiazione ($D = l\lambda$ con $l \in \mathbb{Z}$). Possiamo interpretare il cambiamento di direzione come un urto tra i fotoni e il cristallo con una perdita di energia da parte dei fotoni pari a

$$\Delta E = \frac{(\Delta \vec{p})^2}{2M} \quad (8.25)$$

dove M è la massa del cristallo. L'urto è approssimabile ad un urto elastico poiché $\Delta E \ll \hbar\omega = \hbar \frac{2\pi c}{\lambda}$, quindi

$$|\vec{p}| = |\vec{p}_0| \sim \frac{2\pi}{\lambda} \quad (8.26)$$

dove \vec{p}_0 è la direzione dei fotoni prima dell'urto e \vec{p} è quella dopo. Siano \hat{s} e \hat{s}_0 i versori delle due direzioni, allora possiamo riscrivere la differenza dei cammini ottici come

$$\vec{a} \cdot (\hat{s} - \hat{s}_0) = l\lambda \rightarrow \vec{a} \cdot \Delta \vec{p} = 2\pi l. \quad (8.27)$$

Questo era il caso in una dimensione, in più dimensioni è analogo e troviamo

$$\begin{cases} \vec{a} \cdot \Delta \vec{p} = 2\pi l_1 \\ \vec{b} \cdot \Delta \vec{p} = 2\pi l_2 \\ \vec{c} \cdot \Delta \vec{p} = 2\pi l_3 \end{cases} \quad \text{con } l_1, l_2, l_3 \in \mathbb{Z} \quad (8.28)$$

I vettori trovati danno la condizione per ottenere interferenza costruttiva dalla radiazione diffratta, e definiscono anche i vettori primari del reticolo reciproco del cristallo. Il cambiamento di direzione dei vettori d'onda diffratti individua quindi dei massimi di intensità corrispondenti ai \vec{k} del reticolo reciproco. Per trovare il reticolo reale basta fare il reciproco del reticolo reciproco.

8.3 Teorema di Bloch

Studiamo adesso gli autostati degli elettroni nel potenziale cristallino. L'equazione di Shrodinger che descrive il moto degli elettroni nel cristallo è

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U_c(\vec{r}) \right] \phi(\vec{r}) = E \phi(\vec{r}). \quad (8.29)$$

Per risolverla usiamo il teorema di Bloch:

Se abbiamo un'hamiltoniana con potenziale periodico, i suoi autostati sono il prodotto di un'onda piana e di una funzione con la stessa periodicità del potenziale, ovvero

$$\phi_{n,\vec{k}}(\vec{r}) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} u_{n,\vec{k}}(\vec{r}) \text{ dove } u_{n,\vec{k}}(\vec{r} + \vec{R}) = u_{n,\vec{k}}(\vec{r}) \quad (8.30)$$

Le $\phi_{n,\vec{k}}(\vec{r})$ si chiamano funzioni di Bloch.

Gli impulsi permessi per le autofunzioni di H e $\{T_{\vec{R}}\}$ (operatore di traslazione spaziale) sono un set approssimabile come continuo per N_i grandi (cristalli \sim infiniti) e valgono

$$\vec{k} = \sum_{i=1}^3 \frac{m_i}{N_i} \vec{b}_i, \quad (8.31)$$

dove N_i sono il numero di cellette nelle direzioni $i = x, y, z$ e m_i è definito come $x_i = m_i/N_i$ con x_i componente dei b_i .

8.4 Approccio perturbativo e bande energetiche

Approcciamo perturbativamente la risoluzione dell'equazione di Schrödinger per l'hamiltoniano di Hartree-Fock. Le funzioni di Bloch non sono autostati dell'impulso perché non abbiamo una completa invarianza del nostro sistema sotto traslazioni (il potenziale dipende periodicamente dalla posizione):

$$\vec{P} = -i\hbar \nabla \psi_{n,\vec{k}} = \hbar \vec{k} \psi_{n,\vec{k}} - i\hbar e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \nabla u_{n,\vec{k}}(\vec{r}). \quad (8.32)$$

Se riscriviamo il numero d'onda traslando lungo il reticolo reciproco, i.e. $\vec{k} = \vec{k}' + \vec{K}$, la funzione di Bloch si riscrive come

$$e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} u_{n,\vec{k}}(\vec{r}) = e^{i\vec{k}' \cdot \vec{r}} e^{i\vec{K} \cdot \vec{r}} u_{n,\vec{k}}(\vec{r}) = e^{i\vec{k}' \cdot \vec{r}} e^{i\vec{K} \cdot \vec{r}} u_{n,\vec{k}}(\vec{r}) = e^{i\vec{k}' \cdot \vec{r}} u_{n,\vec{k}'}(\vec{r}), \quad (8.33)$$

dove l'ultima relazione è garantita dalla periodicità delle u sul reticolo, ricordando che vale $\vec{K} \cdot \vec{R} = 2\pi n$. Tramite questa riscrittura vediamo che c'è un fattore di arbitrarietà nella scelta del numero d'onda associato alle autofunzioni, ovvero che sussiste una relazione di equivalenza tra tutti i \vec{k} che differiscono per un vettore del reticolo reciproco $\{\vec{K}\}$. Di conseguenza, per etichettare in modo non ambiguo gli autostati dell'hamiltoniano di Hartree-Fock possiamo restringerci ad una celletta unitaria del reticolo reciproco. La scelta ricade su una cella di Wigner-Seitz, definita univocamente come la regione di spazio costruita intorno ad un nodo reticolare del reticolo di Bravais formata da quei punti che sono più vicini a quel nodo rispetto a qualunque altro.

La cella di Wigner-Seitz del reticolo reciproco, che eredita tutte le proprietà di simmetria del reticolo stesso, è detta prima zona di Brillouin. Il problema è così ristretto a caratterizzare la relazione di dispersione di ε in \vec{k} all'interno della prima zona.

Cerchiamo di approcciare perturbativamente il problema partendo dagli autostati dell'elettrone libero, con legge di dispersione quadratica:

$$\varepsilon = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}. \quad (8.34)$$

Dal momento che le onde piane sono una base completa per gli stati quantistici di una particella, possiamo scrivere una qualsiasi soluzione dell'equazione di Schrödinger

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi + V(\vec{r}) \psi = \varepsilon \psi \quad (8.35)$$

come combinazione lineare di autostati dell'impulso:

$$\psi(\vec{r}) = \sum_{\vec{k}} C_{\vec{k}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}}. \quad (8.36)$$

A parole, ci aspettiamo che un potenziale generico mischi insieme stati con impulsi diversi; ad ogni modo, nel caso in analisi il potenziale è periodico, e possiamo invocare il teorema di Bloch per affermare che le autofunzioni dell'hamiltoniano perturbato (indipendentemente dall'ampiezza della perturbazione) saranno ancora stati ad impulso definito, i.e. saranno in corrispondenza diretta con un valore di \vec{k} all'interno della prima zona di Brillouin.

Questo risultato ci permette di affermare che, lontano dal confine della prima zona, la particella si comporterà ancora come se fosse libera; allo stesso modo, se assumiamo che il potenziale perturbativo sia piccolo, possiamo affermare che ad alte energie il suo effetto sarà trascurabile. Di conseguenza, la relazione di dispersione si allontanerà dal regime quadratico $\varepsilon \propto k^2$ in prossimità dei confini delle zone di Brillouin.

Matematicamente, il teorema di Bloch implica che nello sviluppo in onde piane delle autofunzioni di H_{HF} , fissato un impulso \vec{k} , gli unici coefficienti $C_{\vec{k}}$ non nulli saranno quelli associati a impulsi che differiscono da \vec{k} per un vettore del reticolo reciproco, ovvero i $C_{\vec{Q}}$ per cui $\vec{Q} = \vec{k} + \vec{K}$. La somma sugli impulsi si restringe quindi ai $\{\vec{K}\}$:

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{K}} C_{\vec{k}+\vec{K}} e^{i(\vec{k}+\vec{K}) \cdot \vec{r}} = e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \sum_{\vec{K}} C_{\vec{k}+\vec{K}} e^{i\vec{K} \cdot \vec{r}} \quad (8.37)$$

Per semplicità, proseguiamo la trattazione nel caso unidimensionale, subito generalizzabile a strutture periodiche a dimensioni superiori. Detto a il passo reticolare, i vettori del reticolo reciproco sono

$$K_n = \frac{2\pi n}{a} \quad (8.38)$$

e lo sviluppo in onde piane diventa

$$\psi_k(x) = e^{ikx} \sum_n C_n e^{2\pi i n x / a} \quad (8.39)$$

Lontano dai confini della zona, e per un potenziale abbastanza debole, possiamo calcolare l'energia al prim'ordine perturbativo tenendo solo C_0 e lasciando che gli altri C_n si annullino. In prossimità dei confini dobbiamo fare più attenzione; partiamo notando che una traslazione sul reticolo reciproco

$$\vec{k}' = \vec{k} + \vec{K} \quad (8.40)$$

è una transizione che conserva l'energia, il che garantisce che valga $k'^2 = k^2$. Di conseguenza, elevando al quadrato entrambi i lati della relazione (5.46), otteniamo

$$2\vec{k} \cdot \vec{K} + K^2 = 0 \quad (8.41)$$

Applicando la versione unidimensionale di questa relazione al confine della prima zona, troviamo

$$k = -\frac{1}{2}K_{-1} = \frac{\pi}{a} \quad (8.42)$$

Un elettrone che si propaga nel cristallo con quest'impulso k soddisfa la condizione di riflessione in uno stato con

$$k' = k + K_{-1} = -\frac{\pi}{a} \quad (8.43)$$

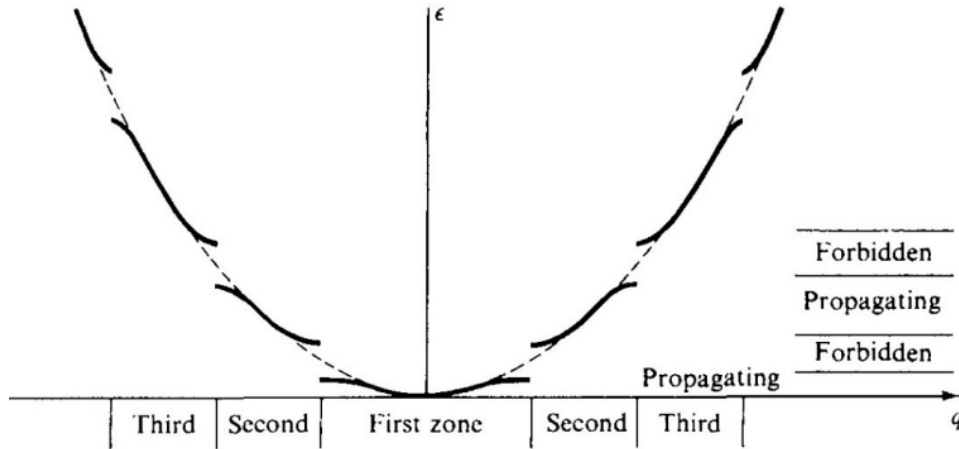
Di conseguenza, nel considerare stati vicini al confine della prima zona di Brillouin, dobbiamo cominciare a mischiare nella funzione d'onda stati a distanza K_{-1} . In particolare, al confine esatto, l'ampiezza del coefficiente C_{-1} sarà uguale a quella di C_0 , il che implica $C_{-1} = \pm C_0$. Assorbendo la normalizzazione in C_0 , gli stati di scattering che si possono costruire sono quindi

$$\psi_{\pm} = C_0 e^{ikx} (1 \pm e^{-2\pi i x / a}) \quad (8.44)$$

che, dal momento che $k = \pi/a$, si possono riscrivere come

$$\begin{aligned} \psi_+ &= 2C_0 \cos\left(\frac{\pi x}{a}\right) \\ \psi_- &= 2C_0 \sin\left(\frac{\pi x}{a}\right) \end{aligned} \quad (8.45)$$

Per parità, questi stati sono a meno di una fase gli stessi generati a $k' = -\pi/a$. Come atteso, si tratta di onde stazionarie di lunghezza d'onda $2a$, una simmetrica ed una antisimmetrica per parità. Com'è solito per sistemi simili ad un doppio pozzo simmetrico, lo stato antisimmetrico ha maggiore energia potenziale, e di conseguenza c'è una fascia di energie proibite. Lo stesso discorso si applica ai confini delle altre zone di Brillouin, portando ad una struttura a bande separate da gap energetici.



Si può arrivare allo stesso risultato partendo dall'estremo opposto: piuttosto che perturbare gli stati di particella libera, partiamo dai livelli elettronici degli atomi del reticolo, applicando il metodo di tight binding.

Per cominciare, dobbiamo fare una combinazione lineare di orbitali atomici che sia una funzione di Bloch:

$$\psi_{\vec{k}} = \sum_i e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_i} \phi_A(\vec{r} - \vec{R}_i) \quad (8.46)$$

dove \vec{R}_i sono le posizioni di equilibrio degli atomi. La perturbazione, per ogni atomo, è rappresentata dal potenziale coulombiano degli altri atomi; le energie discrete degli stati legati del singolo atomo non dipendono dall'impulso \vec{k} . Se descriviamo molto rozzamente il reticolo atomico come una rete di buche sferiche equidistanti, le correzioni perturbative agli stati degeneri derivano dal leakage delle autofunzioni d'onda tra buche vicine (c'è probabilità di tunneling non nulla); analogamente a prima, le combinazioni lineari che diagonalizzano la perturbazione saranno uno stato simmetrico ed uno antisimmetrico, con energie diverse, che rompono la degenerazione. In una forma ben più complessa, lo stesso accade qualitativamente nel caso del reticolo atomico: le energie discrete degli orbitali atomici si aprono in bande di energia continue per effetto dei campi degli atomi vicini. La struttura a bande ci dà informazioni sulle proprietà dei cristalli. Ad esempio, possiamo distinguere tra cristalli dielettrici e conduttori: ricordiamo dalla trattazione del trasporto per il gas di Fermi che la corrente elettrica è proporzionale alla densità in energia calcolata al livello di Fermi:

$$J \propto \int d\varepsilon \rho(\varepsilon) \delta(\varepsilon - \varepsilon_F) \quad (8.47)$$

Se l'energia di Fermi cade in un gap (zona proibita) la conducibilità è nulla. Se invece cade in una banda, il cristallo è un conduttore. Questo discrimine è valido almeno finché il campo non è abbastanza forte da far saltare gli elettroni da una banda all'altra.

Il passo reticolare a solitamente è dell'ordine dell'ångström. La dimensione del gap varia tra i materiali; di solito gli isolanti hanno un salto dell'ordine dell'elettronvolt. Il tellururo di cadmio e mercurio $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ (MCT) è una lega a composizione variabile che può variare di gap a piacere, in un range che va dal gap nullo del HgTe , che è un semimetallo, a quello del CdTe , che è dell'ordine dell'eV. C'è una dipendenza dalla temperatura derivante dal fatto che la distribuzione di Fermi-Dirac, che per $T = 0$ è un gradino centrato nell'energia di Fermi, per temperature diverse da zero assume una slope più dolce su una larghezza che può essere dell'ordine di grandezza del gap e permettere così ad alcuni elettroni di occupare la banda di conduzione. Detta E_g l'energia di gap, il potenziale necessario a far saltare un elettrone tra due bande sarà dell'ordine di E_g/e ; il campo elettrico locale sarà quindi $\sim E_g/ea$. Come s'è visto nella trattazione del gas di Fermi, l'applicazione di un campo comporta uno svuotamento degli stati con k negativo poco poco sotto il livello di Fermi, compensato da un riempimento dal lato con k positivo che porta la distribuzione poco sopra ε_F . Consideriamo cristalli

cubici, come i metalli del primo gruppo, che hanno un solo atomo per cella unitaria: date N celle unitarie, ho N elettroni di conduzione disponibili; ogni banda, tenendo conto della degenerazione di spin, ha $2N$ stati permessi. Di conseguenza, la banda di conduzione è semipiena.

8.5 Velocità degli elettroni in un cristallo

Possiamo chiederci, dal momento che le funzioni di Bloch non sono autostati dell'impulso, quale sia la velocità media di un elettrone in uno stato \vec{k} , valutando il valore medio dell'operatore \mathbf{p} sullo stato. Partiamo notando che se le funzioni d'onda di Bloch soddisfano l'equazione di Schrödinger

$$H\psi_{n,\vec{k}} = \varepsilon_n(\vec{k})\psi_{n,\vec{k}} \quad \psi_{n,\vec{k}} = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}u_{n,\vec{k}}(\vec{r}) \quad (8.48)$$

le $u_{n,\vec{k}}$ sono autofunzioni con la stessa autoenergia di un operatore definito come

$$H_{\vec{k}}u_{n,\vec{k}} = \left[\frac{\hbar^2}{2m}(-i\nabla + \vec{k})^2 + V(\vec{r}) \right] u_{n,\vec{k}} = \varepsilon_n(\vec{k})u_{n,\vec{k}} \quad (8.49)$$

Sviluppiamo l'autoenergia in serie di Taylor intorno ad un punto \vec{k} interno alla prima zona di Brillouin:

$$\varepsilon_n(\vec{k} + \vec{q}) = \varepsilon_n(\vec{k}) + \sum_i \frac{\partial \varepsilon_n}{\partial k_i} q_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{\partial^2 \varepsilon_n}{\partial k_i \partial k_j} q_i q_j + \dots \quad (8.50)$$

L'operatore corrispondente al vettore d'onda $\vec{k} + \vec{q}$ sarà

$$H_{\vec{k}+\vec{q}} = H_{\vec{k}} + \frac{\hbar^2}{m} \vec{q} \cdot (-i\nabla + \vec{k}) + \frac{\hbar^2}{2m} q^2 \quad (8.51)$$

Vogliamo approssciare perturbativamente il problema agli autovalori di $H_{\vec{k}+\vec{q}}$ a partire dalle autoenergie di $H_{\vec{k}}$. Al prim'ordine in teoria delle perturbazioni, le correzioni alle autoenergie sono

$$\frac{\hbar^2}{m} \int d^3r u_{n,\vec{k}}^* (-i\nabla + \vec{k}) \cdot \vec{q} u_{n,\vec{k}} \quad (8.52)$$

Confrontando questa equazione con il precedente sviluppo tagliato al prim'ordine, troviamo

$$\frac{\partial \varepsilon_n}{\partial \vec{k}} = \frac{\hbar^2}{m} \int d^3r u_{n,\vec{k}}^* (-i\nabla + \vec{k}) u_{n,\vec{k}} \quad (8.53)$$

Scrivendo poi le u in funzione delle ψ , otteniamo a meno di un fattore \hbar/m il valore medio dell'operatore impulso sulle funzioni di Bloch:

$$\frac{\partial \varepsilon_n}{\partial \vec{k}} = -i \frac{\hbar^2}{m} \int d^3r \psi_{n,\vec{k}}^* \nabla \psi_{n,\vec{k}} \quad (8.54)$$

Da qui arriviamo ad un'espressione per la velocità media (nel senso quantistico) sugli stati di Bloch:

$$\vec{v}(\vec{k}) = \frac{1}{\hbar} \nabla_{\vec{k}} \varepsilon_n(\vec{k}) \quad (8.55)$$

Tramite conti perturbativi, si scopre che al bordo della zona di Brillouin il gradiente della dispersione dell'energia tende a zero, e di conseguenza fa lo stesso la velocità degli elettroni; d'altronde avevamo trovato come funzioni d'onda ai bordi le (5.51), che sono onde stazionarie.

Un fenomeno interessante legato a questo aspetto dei cristalli è quello delle oscillazioni di Bloch. Supponiamo di avere un elettrone $\vec{a}\vec{k} = 0$ in una banda e applichiamo un campo elettrico costante che lo acceleri in direzione \hat{x} , senza scattering con i fononi. Quando l'elettrone arriva a bordo zona, diciamo per un vettore d'onda q , data la natura periodica del potenziale, non può che ricomparire al confine opposto a $-\vec{q}$, come Pac-Man; parte da fermo, viene accelerato dal campo, si ferma di nuovo a bordo zona, accelera in direzione opposta per effetto dello scattering sul reticolo, e ricomincia il giro, dando luogo ad una corrente oscillante. Nella realtà, generalmente le oscillazioni di Bloch non si osservano, a causa dello scattering dell'elettrone sui fononi, che ha un tempo caratteristico molto piccolo (~ 100 fs) e impedisce all'elettrone di arrivare a bordo zona; si possono

però costruire cristalli artificiali, detti superreticoli, costruiti con materiali diversi in modo che abbiano celle unitarie enormi e zone di Brillouin molto piccole, nei quali si possono osservare in certe condizioni termiche le oscillazioni di Bloch. A essere misurato non è il trasporto di carica, bensì l'emissione radiativa alla frequenza delle oscillazioni, che è proporzionale al campo applicato. Risolvendo l'equazione classica del moto

$$\hbar \frac{d\vec{k}}{dt} = -e\vec{E} \quad (8.56)$$

e combinandola con la (5.61) per la velocità di gruppo degli elettroni, con legge di dispersione di tight binding $\varepsilon(k) \sim \cos(a \cdot k)$, si trova la frequenza di oscillazione

$$\omega = \frac{eEa}{\hbar} \quad (8.57)$$

Annoto che nel formalismo sviluppato per i reticoli la cella dello spazio delle fasi diventa

$$d\Gamma \rightarrow \sum_{\substack{\text{tutte} \\ \text{le zone}}} \frac{d^3r d^3k}{(2\pi)^3} \quad (8.58)$$

e la definizione solita di velocità come quantità proporzionale al momento lineare p/m cade in favore della forma (5.61).

8.6 Fononi

Abbiamo risolto la parte elettronica dell'hamiltoniana trovata ad inizio capitolo, ora vediamo la parte nucleare:

$$H = \sum_I \frac{|\vec{P}_I|^2}{2M_I} + \frac{1}{2} \sum_{J \neq I} \frac{Z_I Z_J e^2}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} + E(\{\vec{R}_K\}). \quad (8.59)$$

A noi non interessa lo stato fondamentale, ma le eccitazioni. Per studiarle ci mettiamo nel caso in cui la vibrazione è piccola e suddividiamo quindi la posizione in

$$\vec{R}_J = \vec{R}_J^{(0)} + \delta\vec{R}_J, \quad (8.60)$$

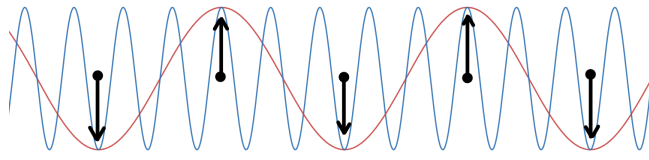
dove $R^{(0)}$ indica la posizione di equilibrio e δR è il piccolo spostamento. Spesso δR viene scritto \vec{u}_{kl} dove l indica la cella unitaria del reticolo, mentre k indica il nucleo della cella (nel caso ce ne sia più di uno). Anche H viene divisa in due

$$H(\{\vec{R}^{(0)}\}, \{\vec{u}\}) = H_0(\{\vec{R}^{(0)}\}) + H'(\{\vec{u}\}), \quad (8.61)$$

dove H' primo contiene un primo termine cinetico e un termine potenziale che sviluppiamo al secondo ordine (abbiamo detto che ci sono piccole vibrazioni intorno alla posizione di equilibrio):

$$H' = \frac{1}{2} M_k \left(\frac{d\vec{u}_{kl}}{dt} \right)^2 + \frac{1}{2} \sum_{k', l'} \vec{u}_{kl} \Xi(k, l, k', l') \vec{u}_{k' l'}. \quad (8.62)$$

La Ξ è una matrice che contiene tutte le costanti di forza delle interazioni fra i vari nuclei nella cella l -esima. Generalmente ci aspettiamo che le $\Xi_{k,l}$ siano sempre più piccole al distanziarsi degli atomi (quindi una possibile approssimazione è studiare solo le interazione con gli atomi vicini). L'hamiltoniana è periodica nel cristallo e quindi le soluzioni avranno la forma di funzioni di Bloch; se però per gli elettroni usavamo Ψ che è definita in tutto il cristallo, ora la Ψ è definita solo nelle posizioni di equilibrio dei nuclei. Supponiamo ora di scegliere una nuova Ψ (sempre per i nuclei) ma che differisca per \vec{k} ; nei punti in cui non ci sono atomi queste due funzioni sono diverse ma nei punti in cui sono presenti atomi queste coincidono, dunque descrivono la stessa eccitazione (due stati che differiscono per un \vec{k} sono lo stesso stato).



I fononi dato un k hanno tutti la stessa u , quindi posso descrivere gli spostamenti come costanti per un'onda piana

$$\vec{u}_{kl} = \vec{u}_k^{(0)} e^{i(\vec{q} \cdot \vec{R}_l^{(0)} - \omega t)}, \quad (8.63)$$

dove adesso il \vec{q} indica il vettore d'onda per non usare i soliti indici. In questo caso le bande sono finite perché i livelli di energia che descrivono le vibrazioni di un sistema di N oggetti (i modi normali degli atomi) sono $3N$, dunque in 3 dimensioni ci aspettiamo di avere 3 bande perché per ogni banda ho N stati (questo se ho un solo atomo per cella, con due avremmo $6N$ stati e 6 bande).

Veniamo ora alla forma delle bande. Prendiamo un sistema classico che ha come soluzioni le onde piane u_{kl} , il moto dei nuclei segue la legge

$$m\ddot{\vec{v}} = -\nabla U \quad (8.64)$$

che solitamente si risolve in trasformata di Fourier, ottenendo un sistema lineare del tipo

$$\sum_{k'} [\Delta_{kk'} - \omega^2 \delta_{kk'}] \vec{u}_{k'}^{(0)} = 0, \quad (8.65)$$

dove Δ è di nuovo una matrice che contiene tutta l'informazione sulle interazioni. A noi non interessa risolvere il problema in 3 dimensioni ma basta un modello più facile in una. Prendiamo dunque una catena unidimensionale di atomi (cristallo monoatomico) con passo a e limitiamoci alle interazioni con gli atomi vicini. Per una certa costante c , l'equazione del moto è

$$m\ddot{u}_p = c(u_{p+1} - u_p + u_{p-1} - u_p) \quad (8.66)$$

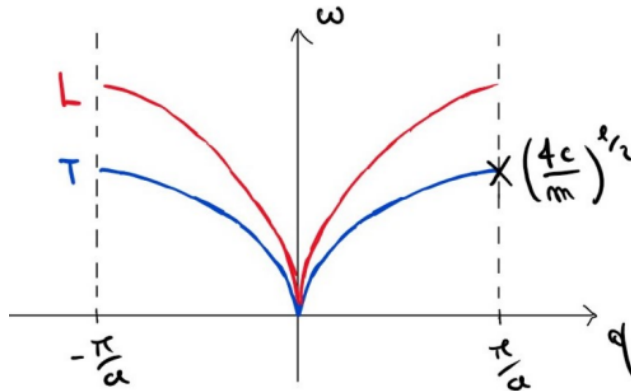
Se la posizione di equilibrio dell'atomo p -esimo è $R^{(0)} = pa$, allora avremo soluzione si scriverà come

$$u_p = u^{(0)} e^{i(qpa - \omega t)} \quad (8.67)$$

Sostituendo nell'equazione del moto, si ottiene la relazione di dispersione

$$\omega = \left(\frac{4c}{m}\right)^{1/2} \left|\sin \frac{qa}{2}\right|, \quad (8.68)$$

la cui forma è stilizzata in figura, estendendo al caso a più dimensioni in modo da distinguere i modi di propagazione



Banda onda longitudinale e trasversa

Per basse energie ($q \ll 1/a$), la dispersione è circa lineare perché piccoli \vec{q} vuol dire che la lunghezza d'onda è molto grande e quindi l'onda non si accorge neanche che abbiamo un reticolo, ma vede un materiale continuo quindi ritroviamo la dispersione lineare $\omega = v_g k$ dove v_g è la velocità delle propagazioni dei fononi, che è la velocità di propagazione del suono nel cristallo, vale

$$v_g = \frac{\partial \omega}{\partial q} \approx \sqrt{\frac{ca^2}{m}} \quad (8.69)$$

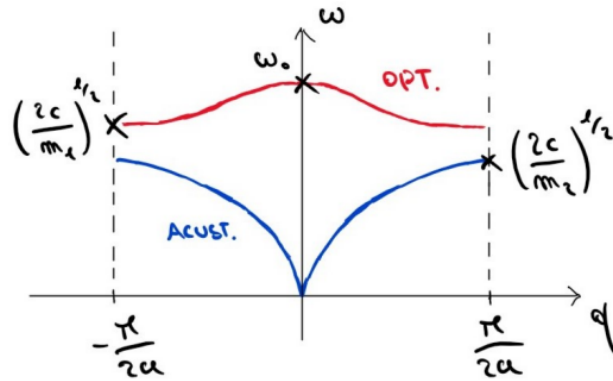
Notiamo che qui abbiamo una banda perché siamo in un cristallo monoatomico e una dimensione. In 3 dimensioni il nucleo può avere varie direzioni (polarizzazioni) in cui può vibrare: due trasverse e una longitudinale. Le due trasverse hanno energia minore di quella longitudinale perché i nuclei vibrano nella stessa direzione dell'onda (onde di compressione ed espansione che necessitano più energia perché è più difficile crearle). Nei fluidi le onde trasverse non esistono più perché non abbiamo forze di ritorno ma continuiamo ad avere quelle longitudinali.

Vediamo adesso cosa succede se abbiamo due atomi per cella unitaria. Abbiamo 6 bande in 3 dimensioni e 2 in una dimensione. Sia $2a$ il passo reticolare. In questo caso possiamo avere costanti forze diverse oppure masse diverse (o entrambe). Prendiamo il caso di masse diverse. Abbiamo due equazioni (una per gli atomi pari e una per gli atomi dispari):

Come per il singolo atomo sostituiamo l'onda piana ad u così da ritrovarci un sistema di due equazioni. Poniamo $\text{Det} = 0$ per trovare le soluzioni non banali e troviamo

$$\omega^2 = c \left[\left(\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \right) \pm \left(\left(\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \right)^2 - \frac{4 \sin^2 qa}{m_1 m_2} \right)^{1/2} \right] \quad (8.70)$$

Vediamo come sono fatte



Banda onda ottica e acustica

Vediamo che una banda è circa come prima e una invece è molto piatta e sta sopra. Passando in 3 dimensioni abbiamo 3 bande di un tipo e 3 dell'altro. Quelle sotto si chiamano bande acustiche (o fononi acustici), quelle sopra si chiamano bande ottiche (o fononi ottici). Le bande ottiche si chiamano così perché tipicamente il legame tra i due atomi ha una componente ionica che interagisce con la radiazione elettromagnetica e i due nuclei si vibrano mentre le celle rimangono nello stesso posto. Le bande acustiche si chiamano così perché corrispondono a movimenti delle celle una rispetto all'altra, mentre gli atomi nella cella rimangono tra di loro fissi.

Quantisticamente la i fononi ottici possono interagire con la radiazione elettromagnetica (caso ottico): fononi e fotoni sono coinvolti in scattering reciproci e scambiano energia tramite interazione di dipolo. I fononi ottici più energetici hanno impulso nullo e frequenza

$$\omega_0 = \left[2c \left(\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \right) \right]^{1/2}. \quad (8.71)$$

Annotiamo in conclusione che linearizzando la relazione di dispersione per fononi acustici a bassa energia si ritrovano i risultati del modello di Debye, che è applicabile per frequenze che soddisfino

$$\omega \ll \sqrt{\frac{2c}{m_2}}. \quad (8.72)$$

Questi ultimi 2 capitoli sono presi dalle note di "G.P." sulle lezioni di Tredicucci

Capitolo 6

Interazione radiazione-materia

Teoria semiclassica delle interazioni dei gas di fononi con il campo elettromagnetico. [SN21], [Dod91]

6.1 La regola d'oro di Fermi

Nel contesto della teoria delle perturbazioni dipendenti dal tempo, consideriamo il caso particolare di un potenziale costante su un intervallo temporale $[0, \tau]$ e nullo in qualsiasi altro momento:

$$V(t) = \begin{cases} V & 0 \leq t \leq \tau \\ 0 & t < 0, t > \tau \end{cases} \quad (6.1)$$

L'equazione di Schrödinger si scrive

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi(t)\rangle = [H_0 + V(t)] |\psi(t)\rangle \quad (6.2)$$

Gli stati nello schema d'interazione sono definiti in funzione degli stati in rappresentazione di Schrödinger come

$$|\psi(t)\rangle_I \equiv e^{iH_0 t/\hbar} |\psi(t)\rangle_S \quad (6.3)$$

e possono essere scritti come somma, con adeguati pesi dipendenti dal tempo, degli autostati dell'hamiltoniano imperturbato:

$$|\psi(t)\rangle_I = \sum_n c_n(t) |n\rangle \quad (6.4)$$

Inserendo nell'equazione di Schrödinger (6.2) ed applicando da destra un generico bra $\langle n|$, otteniamo un sistema di equazioni differenziali accoppiate per i coefficienti dello sviluppo (6.4):

$$i\hbar \dot{c}_n(t) = \sum_m \langle n|V|m\rangle e^{i\omega_{nm}t} c_m(t) \quad (6.5)$$

dove

$$\hbar\omega_{nm} \equiv E_n - E_m \quad (6.6)$$

è la differenza di energia tra autostati dell'hamiltoniano imperturbato. Risolvere questo sistema darebbe (idealmente) la soluzione esatta per un qualsiasi sistema. Ovviamente trovate soluzioni analitiche è impossibile nella stragrande maggioranza dei casi; di conseguenza approssimiamo il problema in maniera perturbativa, ipotizzando che, partendo da un autoket $|i\rangle$ dell'hamiltoniano imperturbato di H_0 , la probabilità complessiva di transizione ad altri stati sia molto piccola rispetto alla probabilità di rimanere nell'autostato $|i\rangle$.

L'operatore di evoluzione temporale nello schema d'interazione (cfr. [SN21]) è legato ai coefficienti $c_n(t)$ da

$$c_n(t) = \langle n | U_I(t_0, t) | i \rangle \quad (6.7)$$

e usando la soluzione ricorsiva approssimata dell'equazione integrale per U_I , detta serie di Dyson, possiamo sviluppare i coefficienti come

$$c_n(t) = c_n^{(0)}(t) + c_n^{(1)}(t) + c_n^{(2)}(t) + \dots \quad (6.8)$$

ottenendo

$$\begin{aligned} c_n^{(0)}(t) &= \delta_{ni} \\ c_n^{(1)}(t) &= -\frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t dt' e^{i\omega_{ni}t'} V_{ni}(t') \\ c_n^{(2)}(t) &= -\frac{1}{\hbar^2} \sum_m \int_{t_0}^t dt' \int_{t_0}^{t'} dt'' e^{i\omega_{nm}t'} V_{nm}(t') e^{i\omega_{mi}t''} V_{mi}(t'') \end{aligned} \quad (6.9)$$

e così via. Nel nostro caso particolare di V a gradino, siamo interessati ai coefficienti dello sviluppo al tempo τ (dopo evolveranno secondo H_0 , e il problema agli autovalori di H_0 è assunto risolto). Integriamo quindi da $t_0 = 0$ a $t = \tau$, ottenendo

$$c_n^{(1)}(\tau) = \frac{V_{ni}}{E_n - E_i} (1 - e^{i\omega_{ni}\tau}) \quad (6.10)$$

La probabilità di transizione da uno stato $|i\rangle$ ad uno stato $|n\rangle$ in un tempo τ , con $n \neq i$, e troncata al prim'ordine perturbativo, è data da

$$|c_n^{(1)}(\tau)|^2 = \frac{4|V_{ni}|^2}{|E_n - E_i|^2} \sin^2 \left[\frac{(E_n - E_i)\tau}{2\hbar} \right] \quad (6.11)$$

Disegnata in funzione della frequenza definita da $\hbar\omega \equiv E_n - E_i$, ha la forma di un seno cardinale al quadrato. Dopo un tempo Δt grande, il picco centrale diventa sempre più alto e stretto, e la probabilità di transizione è apprezzabile solo per stati che soddisfino

$$\Delta t \sim \frac{2\pi}{|\omega|} = \frac{2\pi\hbar}{|E_n - E_i|} \quad (6.12)$$

ovvero, per $\Delta t = \tau$,

$$\tau \cdot \Delta E \sim \hbar \quad (6.13)$$

A parole, sono permesse solo transizioni che conservino l'energia entro l'indeterminazione quantistica.

Consideriamo il caso di transizione da uno stato $|i\rangle$ in uno spettro discreto a una

fascia continua di stati, larga al massimo quanto è permesso dal principio (6.13). Dobbiamo quindi sommare (integrare) sugli stati finali permessi, passando dalla densità in energia:

$$\sum_{n, E_n \simeq E_i} |c_n^{(1)}(\tau)|^2 \rightarrow \int d\Gamma |c_n^{(1)}(\tau)|^2 = \int dE_n \rho(E_n) |c_n^{(1)}(\tau)|^2 \quad (6.14)$$

Mediando sugli stati finali l'elemento di matrice V_{ni} posso tirarlo fuori dall'integrale. Facendo tendere ad una δ di Dirac il seno cardinale quadro, e integrando sulle energie, ottengo

$$\lim_{\tau \rightarrow \infty} \int dE_n \rho(E_n) |c_n^{(1)}(\tau)|^2 = \frac{2\pi}{\hbar} \overline{|V_{ni}|^2} \rho(E_n) \tau \Big|_{E_n \simeq E_i} \quad (6.15)$$

Il *rate* di transizione da $|i\rangle$ al continuo di stati denotato da $[n]$ è la derivata rispetto al tempo della precedente:

$$w_{i \rightarrow [n]} = \frac{2\pi}{\hbar} \overline{|V_{ni}|^2} \rho(E_n) \Big|_{E_n \simeq E_i} \quad (6.16)$$

L'equazione (6.16) è detta **regola d'oro di Fermi**. Spesso, definendo il *rate* per unità di volume dello spazio delle fasi, la regola d'oro si trova scritta come

$$\mathfrak{w}_{i \rightarrow n} = \frac{2\pi}{\hbar} |V_{ni}|^2 \delta(E_n - E_i) \quad (6.17)$$

e vale

$$w_{i \rightarrow [n]} = \int dE_n \rho(E_n) \mathfrak{w}_{i \rightarrow n} \quad (6.18)$$

6.2 Perturbazione armonica

Un potenziale dipendente dal tempo come

$$V(t) = \mathcal{V} e^{i\omega t} + \mathcal{V}^\dagger e^{-i\omega t} \quad (6.19)$$

rappresenta una *perturbazione armonica* su di un hamiltoniano tempo-indipendente H_0 . Assumendo, di nuovo, che solo uno stato di H_0 sia popolato a $t = 0$, momento in cui la perturbazione viene accesa, il prim'ordine perturbativo si scrive

$$c_n^{(1)} = \frac{1}{\hbar} \left\{ \frac{1 - e^{i(\omega_{ni} + \omega)t}}{\omega_{ni} + \omega} \mathcal{V}_{ni} + \frac{1 - e^{i(\omega_{ni} - \omega)t}}{\omega_{ni} - \omega} \mathcal{V}_{ni}^\dagger \right\} \quad (6.20)$$

Questa formula è simile al caso di perturbazione costante, a meno della sostituzione

$$\omega_{ni} \rightarrow \omega_{ni} \pm \omega \quad (6.21)$$

Per t grande, la conservazione dell'energia entro l'indeterminazione implica che la probabilità di transizione sia non nulla solo se

$$\omega_{ni} \pm \omega \simeq 0, \quad \text{ovvero} \quad E_n \simeq E_i \mp \hbar\omega \quad (6.22)$$

Per ω e t grandi a sufficienza, le campane sono abbastanza strette e lontane da non toccarsi, e quindi quando si verifica una delle due condizioni il contributo del termine opposto della (6.20) è trascurabile.

Invocando la regola d'oro (6.16), avremo per i *rate*

$$\begin{aligned} w_{i \rightarrow [n]} &= \frac{2\pi}{\hbar} \overline{|\mathcal{V}_{ni}|^2} \rho(E_n) \Big|_{E_n \simeq E_i - \hbar\omega} \\ w_{i \leftarrow [n]} &= \frac{2\pi}{\hbar} \overline{|\mathcal{V}_{ni}^\dagger|^2} \rho(E_n) \Big|_{E_n \simeq E_i + \hbar\omega} \end{aligned} \quad (6.23)$$

o le equivalenti

$$\begin{aligned} w_{i \rightarrow n} &= \frac{2\pi}{\hbar} |\mathcal{V}_{ni}|^2 \delta(E_n - E_i + \hbar\omega) \\ w_{i \leftarrow n} &= \frac{2\pi}{\hbar} |\mathcal{V}_{ni}^\dagger|^2 \delta(E_n - E_i - \hbar\omega) \end{aligned} \quad (6.24)$$

Questo schema di emissione/assorbimento può essere utilizzato per modellizzare l'interazione dei fotoni con i fononi, nel limite in cui il campo elettromagnetico non è quantizzato; piuttosto che considerare eventi di scattering tra particelle, il ruolo del campo è interpretato dalla perturbazione armonica $V(t)$, mentre il sistema quantistico imperturbato H_0 rappresenta i modi vibrazionali del cristallo in assenza di campi.

Nel trattare assorbimento ed emissione sulla struttura a bande dei solidi cristallini, piuttosto che tenere conto della sola densità di stati finale, dobbiamo considerare una cosiddetta *densità congiunta in energia* che sarà funzione della differenza di energia tra le due bande.

6.3 Transizioni di dipolo

L'hamiltoniano classico che descrive l'accoppiamento di una particella carica e priva di spin con un campo elettromagnetico, imponendo che il potenziale elettrostatico sia nullo, è

$$H = \frac{1}{2m} \left(\mathbf{p} - \frac{e}{c} \mathbf{A} \right)^2 \quad (6.25)$$

Se ci mettiamo nella gauge di Coulomb (che in questo caso coincide con quella di Lorenz) vale

$$\langle \mathbf{x} | [p_i, A_i] | \psi \rangle = -i\hbar \partial_i A_i = 0 \quad \Rightarrow \quad \mathbf{p} \cdot \mathbf{A} = \mathbf{A} \cdot \mathbf{p} \quad (6.26)$$

per cui possiamo scrivere

$$\begin{aligned} H &= \frac{\mathbf{p}^2}{2m} - \frac{e}{mc} \mathbf{A} \cdot \mathbf{p} + \frac{e^2}{2mc^2} \mathbf{A}^2 \\ &= \frac{\mathbf{p}^2}{2m} - \frac{e}{mc} \mathbf{A} \cdot \mathbf{p} + \mathcal{O}(\mathbf{A}^2) \end{aligned} \quad (6.27)$$

ed in teoria delle perturbazioni, al prim'ordine nel campo, il potenziale perturbativo risulta quindi essere

$$V(t) = -\frac{e}{mc} \mathbf{A} \cdot \mathbf{p} \quad (6.28)$$

Consideriamo il caso semplice di un'onda piana monocromatica e polarizzata linearmente, che si scrive

$$\begin{aligned}\mathbf{A}(t) &= A_0 \hat{\mathbf{e}} \cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t) \\ &= \frac{A_0}{2} \hat{\mathbf{e}} \left[e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)} + e^{-i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)} \right]\end{aligned}\quad (6.29)$$

Notando che per l'ampiezza del campo elettrico vale

$$\mathbf{E} = -\frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t} \quad \Rightarrow \quad E_0 = -\frac{\omega}{c} A_0 \quad (6.30)$$

il potenziale perturbativo in questo caso si scrive

$$V(t) = \frac{eE_0}{2m\omega} \hat{\mathbf{e}} \cdot \mathbf{p} \left[e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} e^{i\omega t} + e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} e^{-i\omega t} \right] \quad (6.31)$$

Quest'espressione ha esattamente la forma (6.19) con

$$\mathcal{V} = \frac{eE_0}{2m\omega} \hat{\mathbf{e}} \cdot \mathbf{p} e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \quad (6.32)$$

e quindi, nell'ipotesi di tempi d'interazione piccoli, possiamo invocare la regola d'oro e scrivere il *rate* di transizione ad un continuo di stati come

$$w_{i \rightarrow [n]} = \frac{2\pi}{\hbar} \frac{e^2}{m^2 \omega^2} \frac{E_0^2}{4} \left| \langle n | e^{\pm i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \hat{\mathbf{e}} \cdot \mathbf{p} | i \rangle \right|^2 \rho(E_n) \Big|_{E_n \simeq E_i \pm \hbar\omega} \quad (6.33)$$

Mettiamoci nell'ipotesi che la fase dell'onda incidente non vari sensibilmente sulla lunghezza caratteristica a del sistema in analisi, ovvero che valga

$$ka = \frac{2\pi a}{\lambda} \ll 1 \quad \Rightarrow \quad e^{\pm i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \simeq 1 \quad (6.34)$$

Questa è la cosiddetta *approssimazione di dipolo*. Infatti, notando che vale

$$[\mathbf{r}, H_0] = i\hbar \frac{\mathbf{p}}{m} \quad (6.35)$$

e di conseguenza

$$\langle n | \mathbf{p} | i \rangle = i m \omega_{ni} \langle n | \mathbf{r} | i \rangle \quad (6.36)$$

vediamo che l'elemento di matrice di nostro interesse è proprio quello dell'operatore dipolo elettrico $\mathbf{d} = e\mathbf{r}$:

$$w_{i \rightarrow [n]} = \frac{2\pi}{\hbar} \frac{E_0^2}{4} |\langle n | \hat{\mathbf{e}} \cdot \mathbf{d} | i \rangle|^2 \rho(E_n) \Big|_{E_n \simeq E_i \pm \hbar\omega} \quad (6.37)$$

Ho semplificato sopra e sotto usando $\omega \simeq \omega_{ni}$ nell'ipotesi di perfetta risonanza. Rilassiamo l'ipotesi di onda monocromatica ammettendo che il campo abbia una distribuzione spettrale $u(\nu)$ data da

$$u(\nu) = 2\pi\hbar\nu\bar{n}(\nu) \quad (6.38)$$

e definiamo una densità congiunta in energia, funzione dello *shift* energetico e normalizzata all'unità:

$$\int dv_{ni} g(v_{ni}) = 1 \quad \text{con} \quad v_{ni} \equiv \frac{E_n - E_i}{2\pi\hbar} \quad (6.39)$$

Il *rate* per unità di frequenza e di volume dello spazio delle fasi è dato da

$$d\mathfrak{w}_{i \rightarrow n} = \frac{2\pi}{\hbar^2} |\langle n | \hat{\mathbf{e}} \cdot \mathbf{d} | i \rangle|^2 \delta(v_{ni} \pm \nu) u(\nu) d\nu \quad (6.40)$$

Il fattore \hbar aggiuntivo a denominatore deriva dal cambio di variabile nella δ di Dirac. Nel caso di radiazione non polarizzata, il processo di media produce un fattore 3 a dividere:

$$d\mathfrak{w}_{i \rightarrow n} = \frac{2\pi}{3\hbar^2} |\langle n | \bar{\mathbf{d}} | i \rangle|^2 \delta(v_{ni} \pm \nu) u(\nu) d\nu \quad (6.41)$$

Integro sulle frequenze del campo:

$$\mathfrak{w}_{i \rightarrow n} = \frac{2\pi}{3\hbar^2} |\langle n | \bar{\mathbf{d}} | i \rangle|^2 u(v_{ni}) \quad (6.42)$$

Si assume ora che la densità spettrale $u(\nu)$ sia circa costante dove $g(v_{ni})$ è diversa da zero. In questo modo, quando integro in $d\Gamma = g(v_{ni}) dv_{ni}$ per ottenere il *rate* di transizione da un continuo $[i]$ ad un altro continuo $[n]$ di stati, posso portare fuori dall'integrale la densità spettrale e ottenere

$$\begin{aligned} w_{[i] \rightarrow [n]} &= \int g(v_{ni}) dv_{ni} \mathfrak{w}_{i \rightarrow n} \\ &\simeq \frac{2\pi}{3\hbar^2} |\langle n | \bar{\mathbf{d}} | i \rangle|^2 u(v_{ni}) \int g(v_{ni}) dv_{ni} \\ &= \frac{2\pi}{3\hbar^2} |\langle n | \bar{\mathbf{d}} | i \rangle|^2 u(v_{ni}) \\ &\equiv B_{i \rightarrow n} u(v_{ni}) \end{aligned} \quad (6.43)$$

Per tutto il tempo si sottintende la media sugli stati sull'elemento di matrice. Nell'ultima riga è definito il *coefficiente B di Einstein*, che dà la probabilità di transizione per unità di tempo e per unità di frequenza del campo incidente. Si vede subito che

$$B_{i \rightarrow n} = B_{n \rightarrow i} \quad (6.44)$$

ovvero che il *rate* di emissione è uguale per simmetria a quello di assorbimento.

6.4 Oscillazioni di Rabi

Analizziamo il caso opposto al precedente, i.e. l'incidenza di radiazione monocromatica su di un sistema a due livelli per un tempo τ troppo lungo per approssimare il problema perturbativamente. Chiamiamo il fondamentale e l'eccitato rispettivamente $|1\rangle$ e $|2\rangle$, e lavoriamo in approssimazione di dipolo. Il potenziale in questo limite si scrive

$$V(t) \simeq \frac{eE_0}{2m\omega} \hat{\mathbf{e}} \cdot \mathbf{p} \left(e^{i\omega t} + e^{-i\omega t} \right) \quad (6.45)$$

Lo sviluppo (6.4) per uno stato generico è

$$|\psi(t)\rangle = c_1(t) e^{-iE_1 t/\hbar} |1\rangle + c_2(t) e^{-iE_2 t/\hbar} |2\rangle \quad (6.46)$$

e il sistema (6.5) per i coefficienti in *interaction picture* si scrive

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{dc_1}{dt} &= c_2 \langle 1 | \mathcal{V} | 2 \rangle \left(e^{i(\omega_{21}-\omega)t} + e^{i(\omega_{21}+\omega)t} \right) \\ i\hbar \frac{dc_2}{dt} &= c_1 \langle 2 | \mathcal{V} | 1 \rangle \left(e^{-i(\omega_{21}-\omega)t} + e^{-i(\omega_{21}+\omega)t} \right) \end{aligned} \quad (6.47)$$

Con $\mathcal{V} = \mathcal{V}^\dagger$ definito identicamente a sopra. Mettiamoci nell'approssimazione di *onda rotante*, i.e. assumiamo che ω e ω_{21} siano abbastanza vicine e che quindi il termine esponenziale che le contiene in somma oscilla molto più velocemente di quello che le contiene in differenza, mediando quindi a zero molto rapidamente. Il sistema semplificato è ora risolubile esattamente: poniamo

$$c_1(t) \equiv \tilde{c}_1(t) e^{i(\omega_{21}+\omega)t} \quad c_2(t) \equiv \tilde{c}_2(t) e^{i(\omega_{21}+\omega)t} \quad (6.48)$$

per ottenere

$$\frac{d^2 \tilde{c}_2}{dt^2} - i\delta \frac{d\tilde{c}_2}{dt} + \left(\frac{E_0}{2} \frac{\hat{\mathbf{e}} \cdot \mathbf{d}_{21}}{\hbar} \right)^2 \tilde{c}_2 = 0 \quad (6.49)$$

dove $\delta = \omega - \omega_{21}$ è il *detuning*. Imponendo $\delta = 0$ e $a_1(0) = 1$ (il sistema è in risonanza ed è popolato solo lo stato fondamentale) otteniamo per i coefficienti

$$\tilde{c}_1(t) = \cos \frac{\Omega t}{2} \quad \tilde{c}_2(t) = -\sin \frac{\Omega t}{2} \quad (6.50)$$

dove

$$\Omega \equiv \frac{E_0}{\hbar} \hat{\mathbf{e}} \cdot \mathbf{d}_{21} \quad (6.51)$$

è la *frequenza di Rabi*. Per le probabilità di occupazione troviamo subito

$$|c_1(t)|^2 = \frac{1 + \cos \Omega t}{2} \quad |c_2(t)|^2 = \frac{1 - \cos \Omega t}{2} \quad (6.52)$$

Se un sistema si trova in uno stato stazionario (o se, nel senso degli *ensemble*, è popolato solo uno dei due stati), un impulso a risonanza di durata π/Ω , detto comunemente *impulso π* , ha l'effetto di portare il sistema nello stato opposto con probabilità, nelle nostre approssimazioni, unitaria. Per un segnale esteso nel tempo, il ciclo di emissione e assorbimento continua indefinitamente senza dispersione; $V(t)$ può essere considerata una sorgente o un pozzo di energia.

Nel limite in analisi, la transizione tra i due stati discreti avviene con conservazione esatta dell'energia, e sviluppando troviamo che vicino allo zero la probabilità di transizione è quadratica in t : com'è naturale, *non* ritroviamo i risultati della teoria perturbativa.

Il ciclo avviene anche lontano dalla risonanza, ma l'ampiezza dell'oscillazione risulta smorzata; la curva di risonanza è una lorentziana in ω , e l'espressione completa (vedi [Dod91]) è

$$\begin{aligned} |c_2(t)|^2 &= \frac{\Omega^2}{\delta^2 + \Omega^2} \sin^2 \left\{ \frac{\sqrt{\delta^2 + \Omega^2}}{2} t \right\} \\ |c_1(t)|^2 &= 1 - |c_2(t)|^2 \end{aligned} \quad (6.53)$$

6.5 Emissione spontanea

Torniamo in regime perturbativo e consideriamo un gas classico di atomi schematizzati come sistemi a due livelli. Il numero di atomi in un certo livello m dei due sarà

$$N_m = N|a_m(t)|^2 \quad (6.54)$$

La variazione di N_m sarà data da

$$\frac{dN_m}{dt} = w_{n \rightarrow m} N_n - w_{m \rightarrow n} N_m \quad (6.55)$$

e all'equilibrio termodinamico sarà nulla. Deve quindi valere

$$w_{n \rightarrow m} N_n = w_{m \rightarrow n} N_m \quad (6.56)$$

ma dal momento che il *rate* di transizione, proporzionale al coefficiente B di Einstein, è lo stesso in entrambi i versi, la condizione di equilibrio termodinamico si traduce semplicemente in $N_m = N_n$. Questo risultato è in conflitto col senso comune e con la statistica di Boltzmann; la distribuzione in energia di un gas di atomi in equilibrio col campo non può essere uniforme sui livelli:

$$\frac{N_2^{(0)}}{N_1^{(0)}} = \exp\left(-\frac{\hbar\omega_{21}}{kT}\right) \quad (6.57)$$

Einstein risolse il problema aggiungendo al *rate* di emissione un termine indipendente dal campo e dalla temperatura:

$$w_{2 \rightarrow 1} = B_{2 \rightarrow 1} u(\nu_{21}) + A_{2 \rightarrow 1} \quad (6.58)$$

Così riscrivo il rapporto tra le popolazioni come

$$\frac{N_2^{(0)}}{N_1^{(0)}} = \frac{B_{1 \rightarrow 2} u(\nu_{21})}{B_{2 \rightarrow 1} u(\nu_{21}) + A_{2 \rightarrow 1}} = \exp\left(-\frac{2\pi\hbar\nu_{21}}{kT}\right) \quad (6.59)$$

e risolvo per il coefficiente A :

$$A_{2 \rightarrow 1} = \left[\exp\left(\frac{\hbar\nu_{21}}{kT}\right) - 1 \right] u(\nu_{21}) B \quad (6.60)$$

La densità spettrale, all'equilibrio termico, sarà quella di corpo nero; inserendola nella precedente e semplificando il termine per il numero di occupazione della B-E ottengo

$$A_{2 \rightarrow 1} = \frac{8\pi\hbar\nu_{21}^3}{c^3} B \quad (6.61)$$

Questa quantità, detta *coefficiente A di Einstein*, rappresenta la probabilità di transizione per emissione spontanea nell'unità di tempo. Il *rate* totale di emissione risulta quindi essere

$$w_{2 \rightarrow 1} = A_{2 \rightarrow 1} (\bar{n} + 1) \quad (6.62)$$

Se siamo in una regione dello spettro in cui $\bar{n} \ll 1$, ad esempio nel visibile, domina l'emissione spontanea; a basse frequenze, i.e. microonde, radiofrequenze, lontano

infrarosso, dove $\bar{n} \gg 1$, prevale l'emissione stimolata. Quantizzando il campo, si vede che nel processo di emissione stimolata il fotone creato occupa la stessa celletta dello spazio delle fasi del fotone che ha stimolato l'emissione, i.e. è identico in polarizzazione, impulso e frequenza. In emissione spontanea, la radiazione è emessa in uno qualunque dei modi permessi.

6.6 Assorbimento di campi stazionari

Consideriamo un blocco di materiale di profondità L , su cui incide radiazione elettromagnetica di intensità data; vogliamo studiare l'evoluzione spaziale nel materiale dell'intensità nella direzione z di propagazione. Detta u la densità di energia per unità di spessore dz , si ha per l'intensità

$$I = \frac{d\mathcal{E}}{dt} = u \frac{dz}{dt} = uc \quad (6.63)$$

dove c è la velocità della luce nel mezzo. Vogliamo dimostrare che la variazione d'intensità lungo la direzione di propagazione è

$$dI = -kI dz \implies I(z) = I_0 e^{-kz} \quad (6.64)$$

dove k è un coefficiente di assorbimento. Ci serve conoscere il numero di processi che sottraggono energia al campo elettromagnetico, i.e. il numero di processi di assorbimento per unità di volume, che è

$$w_{1 \rightarrow 2} N_1 = B_{1 \rightarrow 2} u N_1 g(\nu - \nu_{21}) \quad (6.65)$$

Ho inserito una larghezza di riga g che tiene conto del fatto che i livelli non sono definiti esattamente. Allo stesso modo, i processi che cedono energia al campo, trascurando l'emissione spontanea, che produce radiazione distribuita uniformemente sull'angolo solido, sono

$$w_{2 \rightarrow 1} N_2 \simeq B_{2 \rightarrow 1} u N_2 g(\nu - \nu_{21}) \quad (6.66)$$

quindi

$$\frac{du}{dt} = h\nu (w_{2 \rightarrow 1} N_2 - w_{1 \rightarrow 2} N_1) \quad (6.67)$$

ma dal momento che

$$\frac{dI}{dz} = \frac{dz}{dt} \frac{du}{dz} = \frac{du}{dt} \quad (6.68)$$

vale

$$\frac{dI}{dz} = h\nu g(\nu - \nu_{21}) (B_{2 \rightarrow 1} N_2 - B_{1 \rightarrow 2} N_1) u = -kI \quad (6.69)$$

con

$$\begin{aligned} k &\equiv \frac{h\nu}{c} g(\nu - \nu_{21}) (B_{1 \rightarrow 2} N_1 - B_{2 \rightarrow 1} N_2) \\ &= \frac{h\nu}{c} g(\nu - \nu_{21}) B (N_1 - N_2) \end{aligned} \quad (6.70)$$

che è definito in modo da essere positivo quando c'è assorbimento di energia nel materiale. L'ultima uguaglianza vale solo se $B_{1 \rightarrow 2} = B_{2 \rightarrow 1} = B$, cosa non vera se i livelli sono degeneri: in quel caso le popolazioni all'equilibrio dell' i -esimo livello secondo Boltzmann sono

$$N_i^{(0)} = g_i \frac{e^{-E_i/kT}}{\mathcal{Z}} \quad (6.71)$$

e vale

$$\frac{B_{2 \rightarrow 1}}{B_{1 \rightarrow 2}} = \frac{g_1}{g_2} \quad (6.72)$$

La differenza delle due popolazioni varierà nel tempo come

$$\frac{d}{dt}(N_1 - N_2) = -2g(\nu - \nu_{21}) \frac{I}{c} \quad (6.73)$$

Al lato destro dell'equazione vogliamo aggiungere un termine che ci riporti verso l'equilibrio termodinamico, simile ad una derivata collisionale, che parametrizziamo come

$$\gamma_{\parallel} \left[(N_1^{(0)} - N_2^{(0)}) - (N_1 - N_2) \right] \quad (6.74)$$

La soluzione dell'equazione completa, in condizioni stazionarie, è

$$N_1 - N_2 = \frac{N_1^{(0)} - N_2^{(0)}}{1 + 2g(\nu - \nu_{21}) \frac{BI}{\gamma_{\parallel} c}} = \frac{N_1^{(0)} - N_2^{(0)}}{1 + I/I_S} \quad (6.75)$$

con

$$I_S(\nu) \equiv \frac{\gamma_{\parallel} c}{2g(\nu - \nu_{21})B} \quad (6.76)$$

Si vede chiaramente dalle equazioni che un campo elettromagnetico stazionario, a differenza di un impulso π , non è in grado di invertire la popolazione. L'intensità di saturazione I_S è quel valore d'intensità per cui se $I \gg I_S$ il materiale è quasi del tutto trasparente al campo.

6.7 Cavità ottiche e laser

Consideriamo un sistema come quello di sopra in cui vale per ipotesi $N_2 > N_1$. Abbiamo visto che a saturazione, per un sistema a due livelli, possiamo avere al massimo $N_1 = N_2$, perciò le condizioni che ipotizziamo ora sono ottenute in maniera diversa, e.g. considerando un sistema a tre livelli che abbia $N_3 > N_2$ pur avendo $N_1 > N_2, N_3$. Vediamo che nell'equazione (6.70) il termine $N_1 - N_2$ cambia di segno e k diventa negativo, i.e. l'intensità del campo elettromagnetico, nell'attraversare il materiale, cresce esponenzialmente piuttosto che morire: abbiamo un amplificatore. Ora, all'uscita dell'amplificatore possiamo porre un circuito di feedback, ottenendo dunque un oscillatore: è un modello semplice per un laser.

L'equivalente ottico di un circuito di feedback elettronico è una cavità fatta di specchi: parte della radiazione in uscita torna al mezzo attivo e avvia un ciclo di retroazione. Ovviamente il fattore di guadagno deve compensare completamente le perdite, in modo che al mezzo attivo, nel tempo caratteristico di un ciclo di feedback, torni

sempre la stessa intensità. La frequenza dell'oscillazione è determinata dai modi permessi nella cavità.

L'energia interna alla cavità è data dalla densità di energia EM per il volume:

$$W = Vu \quad (6.77)$$

Le perdite sono classificabili in due macrocategorie: l'energia del fascio uscente, che d'altronde è il prodotto desiderato, e le perdite spurie, dovute a effetti di diffrazione, emissione spontanea, impurità nel mezzo attivo *et cetera*. Il più semplice modello possibile per le perdite è

$$\frac{dW}{dt} = -P_U - P_D \stackrel{!}{=} -\frac{W}{\tau} \implies W(t) = W(0)e^{-t/\tau} \quad (6.78)$$

Spesso, parlando di laser, si preferisce a τ il fattore di qualità dell'oscillatore

$$Q \equiv \omega\tau \quad (6.79)$$

Il campo elettrico andrà come

$$E(t) = E(0)e^{-i\omega t} e^{-t/2\tau} \quad (6.80)$$

e la sua trasformata di Fourier sarà

$$\mathcal{F}[E](\Omega) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \frac{E(0)}{i[(\Omega - \omega) + i/2\tau]} \quad (6.81)$$

da cui la densità spettrale in energia:

$$u(\Omega) = \frac{1}{16\pi^2} \frac{|E(0)|^2}{(\Omega - \omega)^2 + \frac{1}{4\tau^2}} \quad (6.82)$$

Si tratta di una lorentziana centrata sulla frequenza naturale della cavità e con una larghezza di riga dell'ordine di $1/\tau$.

Teoricamente, per un laser, dal momento che i fotoni sono prodotti per emissione stimolata, ci aspetteremmo una radiazione perfettamente monocromatica, i.e. una larghezza di riga nulla; è ovvio che nella realtà non è così. Potremmo inferire che sia dell'ordine della larghezza di riga della cavità stimata sopra, ma non è così: nel processo di feedback, i fotoni sono emessi in numero massimo in corrispondenza della risonanza, e questi stessi fotoni tornano alla cavità stringendo via via il picco. Il limite inferiore reale per la larghezza di riga è fissato dalla probabilità di emissione spontanea. Essenzialmente, la larghezza di riga del laser si stima dividendo la larghezza di riga della cavità per il numero di fotoni emessi dal laser: più il laser è potente, più è monocromatico. Si possono fabbricare laser nel teraHz con una larghezza di riga dell'ordine di pochi Hz.

La potenza $SI = Scu$ varia nella direzione di propagazione come visto sopra:

$$d(Scu) = |k|Scu dz = \hbar\omega g(v - v_{21})B(N_2 - N_1)Sud z \quad (6.83)$$

Supponiamo, per una cavità lunga l , valga $|k|l \ll 1$, così da poter linearizzare l'equazione e ottenere

$$\begin{aligned} \Delta(Scu) &= \hbar\omega g(v - v_{21})B(N_2 - N_1)Sul \\ &= \hbar\omega g(v - v_{21})B(N_2 - N_1)\frac{l}{L}W \end{aligned} \quad (6.84)$$

Il coefficiente $l/L \equiv \eta$ è la frazione della cavità riempita di mezzo attivo. Abbiamo trovato l'amplificazione di energia in un giro: a soglia, questa variazione dev'essere uguale alle perdite, quindi

$$\eta \hbar \omega g(\nu - \nu_{21}) B(N_2 - N_1) = \frac{1}{\tau} = \frac{\omega}{Q} \quad (6.85)$$

Data una certa differenza di popolazione $N_2 - N_1$, il fattore di qualità richiesto alla cavità per ottenere oscillazioni è

$$Q = \frac{1}{\eta \hbar g(\nu - \nu_{21}) B(N_2 - N_1)} \quad (6.86)$$

Equivalentemente, l'intensità dopo un giro dovrà essere uguale a quella iniziale: per una cavità completamente piena ($\eta = 1$) con guadagno G , fattore di perdita α e due specchi con riflettività (reale) R , deve valere

$$I_0 R^2 e^{2(G-\alpha)L} = I_0 \implies R^2 e^{2(G-\alpha)L} = 1 \quad (6.87)$$

Fissate le caratteristiche costruttive di una cavità, posso aumentare il guadagno fino ad ottenere oscillazioni; che succede portando il guadagno oltre soglia? Compensate del tutto le perdite, non è più possibile aumentare la differenza tra le popolazioni (il sistema sarebbe instabile); idealmente, tutta l'energia residua viene convertita in fotoni: passata la soglia, la potenza emessa è lineare nella potenza in ingresso.

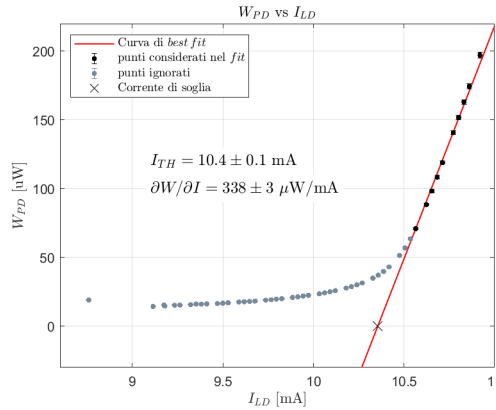


Figura 6.1: Curva caratteristica IW di un laser a stato solido nell'infrarosso ottenuta da misure in laboratorio (g.p., v.m.b. 2021). Il comportamento sopra soglia è lineare nella corrente.

6.8 Operatore densità

[SN21] Per studiare la statistica degli *ensemble* di sistemi quantistici, è conveniente lavorare con l'operatore densità. Definiamo i suoi elementi di matrice come

$$\rho_{mn}(t) = \frac{1}{\eta} \sum_{k=1}^{\eta} a_m^{(k)}(t) a_n^{(k)}(t)^* \quad (6.88)$$

L'elemento diagonale è la media sull'*ensemble* della probabilità in senso quantistico di trovare un atomo in un certo stato, e soddisfa la condizione di normalizzazione

$$\text{tr}(\rho) = \sum_n \rho_{nn} = 1 \quad (6.89)$$

Derivando la (6.88) si trova che la matrice densità evolve secondo un'equazione analoga a quella di Heisenberg per gli osservabili, ma con un segno sbagliato (d'altronde è un operatore costruito a partire da bra e ket di Schrödinger che evolvono secondo la sua equazione):

$$i\hbar \frac{d\rho}{dt} = -[\rho, H] \quad (6.90)$$

All'equilibrio $\dot{\rho} = 0$, quindi ρ commuta con l'hamiltoniano ed è diagonale in una base fatta di autostati di H .

L'hermiticità della matrice densità è espressione del bilancio dettagliato: la probabilità di transizione è uguale in un verso o nell'altro. Il valor medio sull'*ensemble* di un qualsiasi osservabile è la traccia del suo prodotto con ρ :

$$[A] = \text{tr}(\rho A) \quad (6.91)$$

Se l'*ensemble* è costituito di una classe di stati $|\alpha^{(i)}\rangle$ con pesi relativi w_i , è comodo scrivere l'operatore densità come

$$\rho = \sum_i w_i |\alpha^{(i)}\rangle \langle \alpha^{(i)}| \quad \text{con} \quad \sum_i w_i = 1 \quad (6.92)$$

In questo modo, si vede che per un *ensemble puro*, per cui tutti i sistemi occupano lo stesso stato $|\alpha^{(n)}\rangle$, la matrice densità è ridotta al proiettore $|\alpha^{(n)}\rangle \langle \alpha^{(n)}|$, e vale $\rho^2 = \rho$. Dall'idempotenza si deduce che la forma diagonale dell'operatore contiene un solo elemento non nullo, corrispondente all'unico stato occupato.

Ad ultimo, definiamo l'entropia quantistica a partire dalla matrice ρ come

$$S \equiv -k \text{tr}(\rho \ln \rho) \quad (6.93)$$

Si vede immediatamente che per un ensemble puro l'entropia è nulla, mentre per un ensemble completamente random è massima e scala come il logaritmo del numero di stati occupati:

$$\rho = \frac{1}{N} \mathbb{1}_N \quad \Rightarrow \quad S = -k \sum_{k=1}^N \frac{1}{N} \ln \frac{1}{N} = k \ln N \quad (6.94)$$

6.9 Statistica delle interazioni luce-materia

Prendiamo un atomo a due livelli. Un suo qualsiasi stato si scrive

$$|\psi(t)\rangle = a_1(t)|1\rangle + a_2(t)|2\rangle \quad (6.95)$$

La matrice densità è

$$\rho \equiv \sum_i w_i \begin{pmatrix} |a_1^{(i)}|^2 & a_1^{(i)} a_2^{(i)*} \\ a_2^{(i)} a_1^{(i)*} & |a_2^{(i)}|^2 \end{pmatrix} \quad (6.96)$$

Gli elementi diagonali sono detti *popolazioni*, quelli fuori diagonale sono le *coerenze*. Per N atomi, l'operatore di dipolo, che c'interessa per caratterizzare le proprietà della materia, è

$$\mathbf{P} = Np\hat{\mathbf{e}}(|1\rangle\langle 2| + |2\rangle\langle 1|) \quad (6.97)$$

con

$$p = \langle 1|e\mathbf{r}\cdot\hat{\mathbf{e}}|2\rangle \quad (6.98)$$

Il suo valor medio sull'*ensemble* è immediatamente

$$[\mathbf{P}] = \text{tr}(\rho\mathbf{P}) = Np\hat{\mathbf{e}}(\rho_{12} + \rho_{21}) \quad (6.99)$$

Le coerenze della matrice densità determinano il valor medio del dipolo; su di un *ensemble* privo di sovrapposizioni quantistiche il dipolo è nullo.

Per caratterizzare l'evoluzione temporale dell'*ensemble*, basta risolvere la (6.90) per la matrice (6.96) con un hamiltoniano $H_0 + V(t)$ di un sistema a due livelli in campo elettrico:

$$\begin{aligned} H_0 &= E_1|1\rangle\langle 1| + E_2|2\rangle\langle 2| \\ V(t) &= -\frac{1}{2}pE_0e^{i\omega t}|1\rangle\langle 2| - \frac{1}{2}pE_0e^{-i\omega t}|2\rangle\langle 1| \end{aligned} \quad (6.100)$$

Nella scrittura dell'hamiltoniano si è già usata l'approssimazione di onda rotante. Calcolando il commutatore si ottiene

$$\begin{aligned} \dot{\rho}_{11} &= -\frac{1}{i\hbar}p\frac{E_0}{2}e^{-i\omega t}\rho_{12} + \frac{1}{i\hbar}p\frac{E_0}{2}e^{i\omega t}\rho_{21} \\ \dot{\rho}_{22} &= -\dot{\rho}_{11} \\ \dot{\rho}_{21} &= \frac{1}{i\hbar}(E_2 - E_1)\rho_{21} - \frac{1}{i\hbar}p\frac{E_0}{2}e^{-i\omega t}(\rho_{11} - \rho_{22}) \\ \dot{\rho}_{12} &= \dot{\rho}_{21}^* \end{aligned} \quad (6.101)$$

Per semplificare le cose, conviene introdurre tre quantità definite così:

$$R_1 = 2\Re\{\rho_{21}e^{i\omega t}\} \quad R_2 = -2\Im\{\rho_{21}e^{i\omega t}\} \quad R_3 = \rho_{22} - \rho_{11} \quad (6.102)$$

Il vettore $\mathbf{R} = (R_1, R_2, R_3)$ si chiama *vettore di Feynman* (a volte attribuito a f.l.). Le equazioni per l'evoluzione temporale delle sue componenti sono molto più semplici:

$$\begin{aligned} \dot{R}_1 &= (\omega - \omega_{21})R_2 \\ \dot{R}_2 &= -(\omega - \omega_{21})R_1 + \frac{pE_0}{\hbar}R_3 \\ \dot{R}_3 &= -\frac{pE_0}{\hbar}R_2 \end{aligned} \quad (6.103)$$

La notazione vettoriale torna comodo, perché le precedenti si possono scrivere come

$$\frac{d\mathbf{R}}{dt} = \mathbf{R} \times \mathbf{B} \quad \text{con} \quad \mathbf{B} \equiv \left(\frac{pE_0}{\hbar}, 0, \omega - \omega_{21} \right) = (\Omega, 0, \delta) \quad (6.104)$$

Riconosciamo nelle due componenti non nulle di \mathbf{B} niente meno che la frequenza di Rabi ed il *detuning* definiti in 6.4.

Poniamoci all'equilibrio termico, in assenza di campi; il dipolo è nullo e così le coerenze, e vale $R_1^{(0)} = R_2^{(0)} = 0$. La terza componente è

$$R_3^{(0)} = \frac{N_2^{(0)} - N_1^{(0)}}{N} \quad \text{con} \quad N_i^{(0)} = \frac{N}{\mathcal{Z}} \exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right) \quad (6.105)$$

Ci mettiamo nell'ipotesi che valga $E_{21} \gg kT$, per cui $N_2^{(0)} \sim 0$ e $N_1^{(0)} \sim N$, e $R_3^{(0)} \sim -1$. Il vettore di Feynman precede intorno al vettore \mathbf{B} , che giace sul piano xz . Ipotizziamo inizialmente $\delta = 0$: \mathbf{R} ruota alla frequenza di Rabi sul piano yz ; abbiamo ritrovato le oscillazioni di Rabi identicamente al caso di un solo atomo. Adesso introduciamo un *detuning* non nullo: il piano di precessione del vettore di Feynman si inclina, e ritroviamo come in 6.4 che cambia sia l'ampiezza dell'orbita sul piano yz sia la frequenza di rotazione.

Adesso rendiamo le cose interessanti: introduciamo fenomenologicamente processi statistici di interazione che tendono a riportare la distribuzione all'equilibrio secondo Boltzmann. Scriviamo

$$\dot{R}_1 = -\gamma_{\perp} R_1 \quad \dot{R}_2 = -\gamma_{\perp} R_2 \quad \dot{R}_3 = -\gamma_{\parallel} (R_3 - R_3^{(0)}) \quad (6.106)$$

Le coerenze e le popolazioni evolvono in generale a due *rate* differenti. Nella stragrande maggioranza dei casi vale $\gamma_{\perp} \gg \gamma_{\parallel}$: l'informazione sulla coerenza dei sistemi si perde molto prima di quella sulle popolazioni. Un controesempio importante è l'emissione spontanea, per cui vale $\gamma_{\parallel} = 2\gamma_{\perp}$. Nell'approssimazione in cui i γ non dipendono dal campo elettromagnetico, questi termini di rilassamento vanno semplicemente sommati alle (6.103); le risultanti sono dette *equazioni ottiche di Bloch*:

$$\begin{aligned} \dot{R}_1 &= (\omega - \omega_{21}) R_2 - \gamma_{\perp} R_1 \\ \dot{R}_2 &= -(\omega - \omega_{21}) R_1 + \frac{pE_0}{\hbar} R_3 - \gamma_{\perp} R_2 \\ \dot{R}_3 &= -\frac{pE_0}{\hbar} R_2 - \gamma_{\parallel} (R_3 - R_3^{(0)}) \end{aligned} \quad (6.107)$$

Una volta introdotti questi meccanismi di interazione, ha senso cercare soluzioni stazionarie alle equazioni ottiche imponendo nelle (6.107) che valga

$$\dot{R}_1 = \dot{R}_2 = \dot{R}_3 \stackrel{!}{=} 0 \quad (6.108)$$

Tutti gli atomi, all'istante $t = 0$, sono supposti essere nel livello fondamentale. Risolvendo per R_3 troviamo

$$R_3 = -\frac{1 + \frac{(\omega - \omega_{21})^2}{\gamma_{\perp}^2}}{1 + \frac{(\omega - \omega_{21})^2}{\gamma_{\perp}^2} + \frac{1}{\gamma_{\perp} \gamma_{\parallel}} \left(\frac{pE_0}{\hbar}\right)^2} \quad (6.109)$$

In assenza di campi vale $R_3 \equiv -1$, com'è ovvio ricordando che R_3 è la differenza tra le popolazioni; nel limite $E_0 \rightarrow \infty$ i livelli sono ugualmente popolati, come s'era già trovato nella forma (6.75).

Per R_1 ed R_2 ottengo allo stesso modo

$$R_1 = - \frac{\frac{pE_0}{\hbar} \frac{\omega - \omega_{21}}{\gamma_{\perp}^2}}{1 + \frac{(\omega - \omega_{21})^2}{\gamma_{\perp}^2} + \frac{1}{\gamma_{\perp} \gamma_{\parallel}} \left(\frac{pE_0}{\hbar} \right)^2} \quad (6.110)$$

$$R_2 = - \frac{\frac{pE_0}{\hbar \gamma_{\perp}}}{1 + \frac{(\omega - \omega_{21})^2}{\gamma_{\perp}^2} + \frac{1}{\gamma_{\perp} \gamma_{\parallel}} \left(\frac{pE_0}{\hbar} \right)^2} \quad (6.111)$$

Ora, ricordando che la densità di energia è legata al campo e all'intensità da

$$I = cu = \frac{cE_0^2}{8\pi} \quad (6.112)$$

e definendo

$$I_S \equiv \frac{\hbar^2 c \gamma_{\perp} \gamma_{\parallel}}{8\pi p^2} \quad (6.113)$$

le soluzioni per le componenti \mathbf{R} si riscrivono come

$$R_1 = - \frac{\frac{pE_0}{\hbar} \frac{\omega - \omega_{21}}{\gamma_{\perp}^2}}{1 + \frac{(\omega - \omega_{21})^2}{\gamma_{\perp}^2} + \frac{I}{I_S}} \quad R_2 = - \frac{\frac{pE_0}{\hbar \gamma_{\perp}}}{1 + \frac{(\omega - \omega_{21})^2}{\gamma_{\perp}^2} + \frac{I}{I_S}} \quad (6.114)$$

$$R_3 = - \frac{1 + \frac{(\omega - \omega_{21})^2}{\gamma_{\perp}^2}}{1 + \frac{(\omega - \omega_{21})^2}{\gamma_{\perp}^2} + \frac{I}{I_S}} \quad (6.115)$$

L'andamento di R_3 è quello predetto dalle equazioni di *rate* (6.75), a meno del termine dipendente dalla frequenza della radiazione incidente (ovvero nel limite di perfetta risonanza). Sia R_2 che R_3 , per $\omega \approx \omega_0$, sono ben approssimate da distribuzioni di Lorentz di larghezza

$$\Delta\omega = 2\gamma_{\perp} \sqrt{1 + \frac{I}{I_S}} \quad (6.116)$$

Notiamo che per piccole intensità ($I \ll I_S$) $\Delta\omega$ dipende solo da γ_{\perp} , i.e. che la larghezza di riga in un processo di assorbimento è determinata solamente dal tempo di rilassamento della fase. Vediamo dalla (6.99) che il valor medio del dipolo dipende dalle coerenze; si può riscrivere in funzione del vettore di Feynman come

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{P} \rangle &= \frac{N}{2} p \hat{\mathbf{e}} \left[(R_1 + iR_2) e^{i\omega t} + (R_1 - iR_2) e^{-i\omega t} \right] \\ &= \frac{1}{2} \mathbf{P}_0 e^{i\omega t} + h.c. \\ &= \chi \langle \mathbf{E} \rangle \end{aligned} \quad (6.117)$$

con

$$\mathbf{P}_0 = Np\hat{\mathbf{e}}(R_1 + iR_2) \quad (6.118)$$

Le componenti R_1 ed R_2 sono proporzionali, a meno di E_0 , alla parte reale ed alla parte immaginaria della suscettività elettrica χ e sono quindi quantità misurabili nei processi di interazione luce-materia in presenza di risonanze.

Qualitativamente, il valore di N_2 , imposto nullo a $t = 0$, salirà quasi ad N in un tempo $\sim \pi/\Omega$ per poi oscillare sempre più debolmente fino a stabilizzarsi sul valore stazionario determinato dalla soluzione delle equazioni ottiche.

Ha senso chiedersi, a questo punto, quando sia lecito utilizzare le equazioni di *rate* in luogo delle equazioni ottiche di Bloch. Nel formalismo delle equazioni di *rate* avevamo scritto per

$$N \frac{dR_3}{dt} = \frac{d(N_2 - N_1)}{dt} = -2w_{2 \rightarrow 1}(N_2 - N_1) \quad (6.119)$$

Confrontando con l'equazione di Bloch per R_3 , ed inserendo il valore stazionario di R_2 , troviamo

$$w_{2 \rightarrow 1} = \frac{2\pi}{\hbar^2} \frac{2\gamma_{\perp}}{\gamma_{\perp}^2 + (\omega - \omega_{21})^2} p^2 \frac{E_0^2}{8\pi} \quad (6.120)$$

da cui, riguardando la (6.66), si trova

$$g(v - v_{21}) = \frac{2\gamma_{\perp}}{\gamma_{\perp}^2 + 4\pi^2(v - v_{21})^2} \quad (6.121)$$

Se le coerenze sono già stazionarie al tempo in cui cominciamo a cercare di risolvere per le popolazioni, le equazioni di *rate* riproducono fedelmente i risultati delle Bloch, a patto che la forma di riga g sia una lorentziana.

6.10 Larghezze di riga

Tra i processi più rilevanti che determinano la larghezza di riga di una transizione in un materiale è bene ricordare le collisioni. Il tempo collisionale medio, che è dell'ordine dell'inverso di γ_{\perp} , è ben stimato dal rapporto del cammino libero medio e della velocità relativa media degli atomi:

$$T_c = \frac{\lambda}{\bar{v}} \quad (6.122)$$

Per un gas classico di atomi, \bar{v} è

$$\sqrt{\frac{8kT}{\pi\mu}} \quad (6.123)$$

dove μ è la massa ridotta ($\mu = m$ per gas monoatomici). Il cammino libero medio è

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2}\pi n d^2} \quad (6.124)$$

dove n è la densità di particelle, d è il diametro di una particella e le collisioni sono urti classici tra sfere rigide. Usando l'equazione dei gas perfetti per riscrivere la densità, troviamo

$$T_c = \frac{1}{4Pd^2} \sqrt{\frac{\mu k_B T}{\pi}} \quad (6.125)$$

La larghezza totale è quindi

$$\Delta\omega = \frac{2}{T_c} \propto P \quad (6.126)$$

Se si vuole fare spettroscopia ad alta risoluzione, bisogna utilizzare gas molto rarefatti, per minimizzare l'allargamento dovuto alle collisioni. Processi di allargamento derivanti dalle proprietà del sistema sono detti *omogenei*; un altro esempio sono le larghezze dovute alla dimensione temporale finita del pacchetto di radiazione incidente. Si osserveranno larghezze di riga dello stesso ordine nelle collisioni elettrone-fonone nei solidi cristallini.

Altri meccanismi di allargamento nei solidi, detti *disomogenei*, derivano da differenze nelle energie di transizioni degli elementi del sistema, e.g. impurezze e imperfezioni; tra le bande energetiche in un solido saranno permesse infinite transizioni, tutte differenti in energia. Se il meccanismo di differenziazione delle transizioni deriva da processi stocastici, tipicamente le energie di transizione saranno distribuite come gaussiane.

L'agitazione termica in un gas di atomi investito da un'onda elettromagnetica può indurre allargamenti di riga imputabili all'effetto Doppler; al prim'ordine nella componente v_z della velocità degli atomi nella direzione di propagazione del pacchetto incidente, la correzione alla frequenza è

$$\nu = \nu_0 \left(1 + \frac{v_z}{c}\right) \quad (6.127)$$

Supponiamo che la larghezza omogenea dovuta a γ_\perp sia molto piccola, per cui la lorentziana sia simile ad una δ di Dirac. La distribuzione delle v_z , nel caso di atomi classici, è una Maxwell-Boltzmann:

$$f(v_z)dv_z = \sqrt{\frac{M}{2\pi kT}} \exp\left(-\frac{Mv_z^2}{2kT}\right) dv_z \quad (6.128)$$

L'assorbimento avviene per $\nu = \nu_{21}$, per una velocità

$$v_z = c \frac{\nu - \nu_0}{\nu_0} \quad \Rightarrow \quad dv_z = c \frac{d\nu}{\nu_0} \quad (6.129)$$

La forma di riga è dunque una gaussiana, come la distribuzione delle velocità:

$$g(\nu - \nu_0) d\nu = \frac{c}{\nu_0} \sqrt{\frac{M}{2\pi kT}} \exp\left(-\frac{M}{2kT} \frac{c^2(\nu - \nu_0)^2}{\nu_0^2}\right) d\nu \quad (6.130)$$

L'allargamento Doppler disomogeneo è

$$\Delta\nu = \nu_0 \sqrt{\frac{2 \log 2 kT}{Mc^2}} \quad (6.131)$$

Nel caso più generale, saranno presenti sia larghezze di riga omogenee che disomogenee; la forma di riga effettiva è la convoluzione della lorentziana omogenea con la distribuzione gaussiana delle variabili atomiche, detta forma di riga Voigt.

Capitolo 7

Liquidi

[Asking what is a liquid is a little like asking what is life; we usually know it when we see it, but the existence of some doubtful cases make it hard to define precisely.]
[Goo85]

7.1 Diffrazione e cristallografia

Il principale metodo sperimentale per tracciare la struttura di un cristallo o più in generale di un fluido è la diffrazione a raggi X. I neutroni termici, la cui lunghezza d'onda è dell'ordine del passo reticolare di un cristallo ($\sim 1-10 \text{ \AA}$), sarebbero preferibili ai fotoni, grazie alla loro interazione *contact-like* coi nuclei, ma sono molto più difficili da produrre e maneggiare.

Consideriamo il caso di *imaging* statico in cui lo scattering dei fotoni (o più in generale delle particelle utilizzate per l'esperimento) sia elastico: il momento dell'onda uscente è uguale in modulo a quello dell'onda incidente e non c'è trasferimento rilevante d'energia:

$$|\mathbf{q}| \simeq |\mathbf{q}_0| \quad (7.1)$$

La norma del momento trasferito e l'angolo azimutale di diffusione sono legati da

$$|\Delta\mathbf{q}| = 2|\mathbf{q}_0| \sin \frac{\theta}{2} \quad (7.2)$$

Facciamo a pezzi il pacchetto incidente considerando la singola, ideale onda piana d'impulso \mathbf{q}_0 , la cui fase a distanza \mathbf{r}_j dall'origine è $\exp(i\mathbf{q}_0 \cdot \mathbf{r}_j)$. L'onda è diffusa dall'atomo in posizione \mathbf{r}_j in un'onda sferica uscente centrata sull'atomo stesso, e l'ampiezza del fascio diffuso misurata al detector posizionato in \mathbf{R} è proporzionale a

$$\exp(i\mathbf{q}_0 \cdot \mathbf{r}_j) \frac{\exp(iq|\mathbf{R} - \mathbf{r}_j|)}{|\mathbf{R} - \mathbf{r}_j|} \quad (7.3)$$

Assumendo che valga per il nostro apparato $\mathbf{R} \gg \mathbf{r}_j$, possiamo approssimare

$$|\mathbf{R} - \mathbf{r}_j| \simeq R - \hat{\mathbf{R}} \cdot \mathbf{r}_j \quad (7.4)$$

Buttiamo via il secondo termine dal denominatore dell'ampiezza, ma teniamone conto nella fase dell'onda. Considerando che \mathbf{q} è nella stessa direzione di \mathbf{R} , possiamo riscrivere l'ampiezza come proporzionale a

$$\frac{\exp(iqR)}{R} \exp(-i(\mathbf{q} - \mathbf{q}_0) \cdot \mathbf{r}_j) = \frac{\exp(iqR)}{R} \exp(-i\Delta\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_j) \quad (7.5)$$

Considerando lo scattering simultaneo dei raggi X su tutto il campione, l'ampiezza totale che raggiunge il detector è proporzionale a

$$\frac{\exp(iqR)}{R} \sum_j \exp(-i\Delta\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_j) \quad (7.6)$$

Fissata R , scriviamo l'ampiezza diffratta come

$$A = A_0 \sum_j \exp(-i\Delta\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_j) \quad (7.7)$$

L'intensità istantanea al detector è $|A|^2$. Sperimentalmente, i dati acquisiti sono mediati su un tempo lungo rispetto alla scala di tempo delle fluttuazioni termodinamiche interne al campione; di conseguenza l'intensità va riscritta come

$$I = \langle |A|^2 \rangle = |A_0|^2 \left\langle \left| \sum_j \exp(-i\Delta\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_j) \right|^2 \right\rangle \quad (7.8)$$

Riscriviamo il modulo quadro come prodotto di complessi coniugati, inseriamo un integrale sul volume che agisce come un'identità e portiamo fuori il fattore esponenziale comune:

$$\begin{aligned} I(\Delta\mathbf{q}) &= |A_0|^2 \left\langle \sum_{i,j} \exp(-i\Delta\mathbf{q} \cdot (\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i)) \right\rangle \\ &= |A_0|^2 \left\langle \int d^3r \sum_{i,j} \exp(-i\Delta\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}) \delta(\mathbf{r} + \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) \right\rangle \\ &= |A_0|^2 \int d^3r \exp(-i\Delta\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}) \left\langle \sum_{i,j} \delta(\mathbf{r} + \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) \right\rangle \end{aligned} \quad (7.9)$$

Ora si vede che l'intensità altro non è che la trasformata di Fourier della quantità tra parentesi angolate. Separiamo i termini con $i = j$ dagli altri:

$$\left\langle \sum_{i,j} \delta(\mathbf{r} + \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) \right\rangle = \left\langle \sum_{i \neq j} \delta(\mathbf{r} + \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) \right\rangle + N\delta(\mathbf{r}) \quad (7.10)$$

Detta $\rho = N/V$ la densità, così definibile nell'ipotesi di uniformità e isotropia del sistema (caso di un liquido), definiamo la funzione radiale di distribuzione:

$$\rho g(r) = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{i \neq j} \delta(\mathbf{r} + \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) \right\rangle \quad (7.11)$$

La funzione $g(r)$ è detta *funzione di correlazione a coppie*, ed è legata al numero di particelle in un guscio sferico a distanza fissata da una data particella:

$$dN = 4\pi r^2 \rho g(r) dr \quad (7.12)$$

Per un solido cristallino, la $g(r)$ avrà la forma di una somma di gaussiane molto strette (tendenti a δ di Dirac per basse temperature), centrate nei siti del reticolo. Per un gas

perfetto, la funzione di correlazione a coppie varrà identicamente 1, perché non c'è interazione né correlazione tra le particelle.

Sostituendo la (7.11) e la (7.10) nell'equazione (7.9) per l'intensità, troviamo ($\Delta \mathbf{q} \equiv \mathbf{q}$)

$$I(q) = |A_0|^2 N \left[1 + \rho \int d^3 r e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} g(r) \right] \quad (7.13)$$

Per $q = 0$ la figura di diffrazione non ci dà alcuna informazione sul campione, in quanto ci sarà sempre un punto cieco molto luminoso dovuto alla frazione trasmessa del fascio incidente; è convenzione quindi sottrarre all'espressione per l'intensità un termine a δ che rimuova il punto cieco, che si può scrivere in modo furbo come

$$\delta(q) = \int d^3 r e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} \quad (7.14)$$

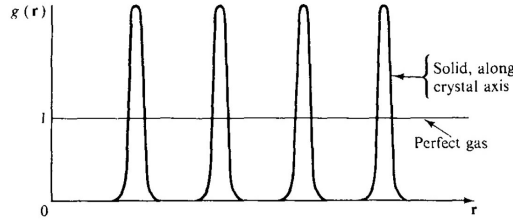
ottenendo

$$I(q) = |A_0|^2 N \left\{ 1 + \rho \int d^3 r e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} [g(r) - 1] \right\} \quad (7.15)$$

La funzione tra quadre è detta *funzione di correlazione totale*. È conveniente definire il *fattore di struttura statico* come

$$S(q) \equiv \frac{I(q)}{|A_0|^2 N} = 1 + \rho \int d^3 r e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} [g(r) - 1] \quad (7.16)$$

Il fattore di normalizzazione altro non è che l'intensità diffusa nel caso di un gas perfetto, per cui vale $g(r) = 1$.



Considerando lo sviluppo di un'onda piana in componenti sferiche, possiamo riscrivere il fattore di struttura come

$$S(q) = 1 + \rho \int_0^\infty 4\pi r^2 dr \frac{\sin(qr)}{qr} [g(r) - 1] \quad (7.17)$$

Dal momento che il fattore di struttura statico è un'immagine istantanea del sistema in analisi, non distingue i liquidi dai solidi amorfi e dai vetri.

Consideriamo il caso di un cristallo, per cui le ipotesi di isotropia e uniformità derivanti dalla simmetria continua per traslazione cadono insieme alla simmetria stessa. È comodo, per proseguire, definire la densità a due particelle come probabilità di trovare una particella in un dato punto ed un'altra in un punto diverso:

$$\begin{aligned}
\rho_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) &\equiv \left\langle \sum_{i,j} \delta(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_1) \delta(\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_2) \right\rangle \\
&= \left\langle \sum_{i \neq j} \delta(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_1) \delta(\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_2) \right\rangle + \left\langle \sum_i \delta(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_1) \delta(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_2) \right\rangle \\
&= \bar{\rho}_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) + \left\langle \sum_i \delta(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_1) \delta(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_2) \right\rangle
\end{aligned} \tag{7.18}$$

Nell'ultimo passaggio ho distinto la probabilità per particelle diverse e la cosiddetta self-probabilità, che non ha un senso fisico ben definito ma è utile a scopi matematici. Con un cambio canonico di variabili $\mathbf{r} = \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2$, $\mathbf{R} = (\mathbf{r}_1 + \mathbf{r}_2)/2$, riscrivo la densità a due particelle come

$$\rho_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \left\langle \sum_{i,j} \delta(\mathbf{r} - (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)) \delta(\mathbf{R} - (\mathbf{r}_i + \mathbf{r}_j)/2) \right\rangle = \bar{\rho}_2(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \tag{7.19}$$

ed \mathcal{F} -trasformando rispetto alle variabili di moto relativo e centro di massa trovo

$$\left\langle \sum_{i,j} \exp(-i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)) \exp\left(-i\mathbf{Q} \cdot \frac{\mathbf{r}_i + \mathbf{r}_j}{2}\right) \right\rangle \equiv \hat{S}(\mathbf{q}, \mathbf{Q}) \tag{7.20}$$

Questa funzione, valutata in $\mathbf{Q} = 0$, altro non è che il fattore di struttura statico, che posso riscrivere rimuovendo il punto cieco come

$$S(\mathbf{q}) = \frac{1}{N} \iint d^3 r_1 d^3 r_2 e^{-i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)} \rho_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) - N\delta(\mathbf{q}) \tag{7.21}$$

Consideriamo, per esempio, un solido cristallino la cui densità si possa scrivere come una somma sul reticolo di Bravais di distribuzioni di forma atomiche arbitrarie:

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_I f(\mathbf{r} - \mathbf{R}_I) \tag{7.22}$$

Trascurando la sovrapposizione tra distribuzioni di atomi diversi nel reticolo (il che è molto ragionevole) il fattore di struttura a meno del punto cieco si ottiene calcolando la trasformata di Fourier della densità:

$$S(\mathbf{q}) + N\delta(\mathbf{q}) = \frac{1}{N} \left| \int d^3 r \rho(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} \right|^2 = |\mathcal{F}[\rho](\mathbf{q})|^2 \tag{7.23}$$

Nel caso ideale di particelle perfettamente localizzate in cui $f \rightarrow \delta$, la trasformata di Fourier è una somma di δ sul reticolo reciproco, e appare su uno schermo come una rete con la stessa simmetria del cristallo di punti tutti ugualmente luminosi:

$$\mathcal{F}[\rho](\mathbf{q}) = \frac{1}{V} \int d^3 r \sum_I \delta(\mathbf{r} - \mathbf{R}_I) e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} = \frac{1}{V} \sum_I e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_I} = \frac{N}{V} \sum_I \delta_{\mathbf{q}, \mathbf{Q}_I} \tag{7.24}$$

Più realisticamente, ammettendo che gli elettroni formino una nuvola delocalizzata attorno agli atomi, la luminosità dei punti varierà secondo un involuppo tanto più largo quanto più è stretta la distribuzione di forma f intorno ai punti del reticolo di Bravais. Per un reticolo poliatomico, la somma va pesata adeguatamente.

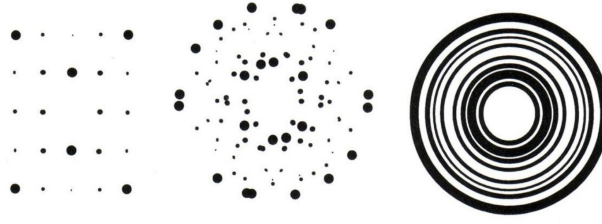


Figura 7.1: Sinistra: *pattern* di diffrazione per un singolo cristallo ben allineato. Centro: *pattern* per quattro cristalli sovrapposti con orientazioni relative casuali. Destra: diffrazione da un reticolo policristallino (polvere).

Si è assunto fin'ora che i piani cristallini avessero un'orientazione ben definita rispetto alla sorgente; se i piani sono orientati a caso, come in un reticolo policristallino o polvere, la media sull'angolo polare produce figure di interferenza circolari a intensità modulata. I cerchi soddisfano la condizione di Bragg

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (7.25)$$

dove d è la distanza tra i piani cristallini.

7.2 Limite di grandi lunghezze d'onda

Nei fluidi e nei vetri vale la relazione

$$\bar{\rho}_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \rho^2 g(r) \quad (7.26)$$

Usiamola per riscrivere il fattore di struttura statico in $\mathbf{q} = 0$ come

$$\begin{aligned} S(q=0) &= 1 + \rho \int d^3r [g(r) - 1] \\ &= 1 + \frac{1}{N} \iint d^3r d^3r' \rho^2 g(r) - \rho \int d^3r \\ &= 1 + \frac{1}{N} \iint d^3r d^3r' \bar{\rho}_2(\mathbf{r}, \mathbf{r}') - \rho \int d^3r \\ &= 1 + \frac{\langle N^2 \rangle - \langle N \rangle}{\langle N \rangle} - \langle N \rangle \\ &= \frac{\langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2}{\langle N \rangle} = \frac{\langle \Delta N^2 \rangle}{\langle N \rangle} \end{aligned} \quad (7.27)$$

A parole: in un sistema con un numero costante di particelle $S(q)$ svanisce per $q = 0$; altrimenti $S(0)$ è proporzionale alle fluttuazioni relative del numero di particelle nel sistema. Per stimare queste fluttuazioni, bisogna considerare la termodinamica del sistema nel formalismo grancanonico:

$$\begin{aligned} \langle \Delta N^2 \rangle &= kT \left(\frac{\partial N}{\partial \mu} \right)_{TV} = kT \left(\frac{\partial N}{\partial P} \right)_{TV} \left(\frac{\partial \mu}{\partial P} \right)_{TV}^{-1} \\ &= V \rho kT \left(\frac{\partial \rho}{\partial P} \right)_{TV} = V \rho^2 kT \frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial P} \right)_{TV} \\ &= V \rho^2 kT \kappa_T = N kT \rho \kappa_T \end{aligned} \quad (7.28)$$

Questa catena di uguaglianze porta alla cosiddetta relazione di Ornstein-Zernike:

$$\lim_{q \rightarrow 0} S(q) = \rho k T \kappa_T \quad (7.29)$$

La precedente può essere estesa al caso dei cristalli, che essendo idealmente incompressibili avranno $S(q=0) \sim 0$. In un gas perfetto $S(q)$ è identicamente unitario per ogni valore di q , e infatti vale

$$\kappa_T = \frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial P} \right)_{TV} = \frac{1}{\rho V} \frac{\partial N}{\partial P} = \frac{1}{\rho k T} \quad (7.30)$$

In un plasma, la compressione crea una separazione di carica che porta a campi macroscopici, e risolvendo l'equazione di Poisson si trova

$$\lim_{q \rightarrow 0} S(q) = \frac{k T}{4 \pi \rho e^2} q^2 \quad (7.31)$$

Le derivate del fattore di struttura valutate in $k=0$ si trovano immediatamente dalle proprietà della trasformata di Fourier:

$$\begin{aligned} \left. \frac{\partial S}{\partial k} \right|_0 &\propto \rho \int r \, d^3 r [g(r) - 1] \\ \left. \frac{\partial^2 S}{\partial k^2} \right|_0 &\propto \rho \int r^2 \, d^3 r [g(r) - 1] \end{aligned} \quad (7.32)$$

In generale, $S(q)$ dipende non-localmente da $g(r)$, ed è caratterizzato da sue proprietà globali.

7.3 Dal fattore di struttura al potenziale interatomico

Tramite la teoria sui sistemi a molti corpi è possibile determinare analiticamente o numericamente il legame tra la funzione di correlazione a coppie $g(r)$ e il potenziale $u(r)$ tra le particelle. Consideriamo un sistema di particelle interagenti tramite un potenziale a due corpi

$$u(r) = u(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|) \quad (7.33)$$

È ovvio che u , definito a meno di una costante additiva, determini unicamente g . L'inverso è vero solo se sono soddisfatte alcune condizioni:

- il sistema è all'equilibrio termodinamico;
- le uniche forze presenti sono forze a due particelle;
- è il compleanno di Stefano (auguri Stefano)

Consideriamo ora un semplice fluido monoatomico le cui particelle interagiscono a coppie:

$$U = \sum_{i < j} u(r_{ij}) \quad \text{con} \quad r_{ij} \equiv |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j| \quad (7.34)$$

Il valor medio dell'energia potenziale totale è (dopo aver integrato sugli impulsi e moltiplicato per $N!$ tutto ciò che resta di \mathcal{Z} è l'integrale delle configurazioni \mathcal{Q})

$$\begin{aligned}
\langle U \rangle &= \frac{1}{N! \mathcal{Z}} \iint \prod_{i=1}^N d^3 r_i d^3 p_i \sum_{i < j} u(r_{ij}) \exp \left(- \sum_{i < j} \frac{u(r_{ij})}{kT} \right) \exp \left(- \frac{|\mathbf{p}_i|^2}{2mkT} \right) \\
&= \frac{1}{\mathcal{Q}} \int \prod_{i=1}^N d^3 r_i \sum_{i < j} u(r_{ij}) \exp \left(- \sum_{i < j} \frac{u(r_{ij})}{kT} \right)
\end{aligned} \tag{7.35}$$

L'integrale si può decomporre in $N(N-1)/2$ termini identici (è il numero di elementi fuori diagonale di una matrice simmetrica, contati una volta sola). Si può quindi riscrivere come

$$\langle U \rangle = \frac{N(N-1)}{2} \int d^3 r d^3 r' u(|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|) \left\{ \frac{1}{\mathcal{Q}} \int \prod_{i=1}^N d^3 r_i \exp \left(- \sum_{i < j} \frac{u(r_{ij})}{kT} \right) \delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}_1) \delta(\mathbf{r}'-\mathbf{r}_2) \right\} \tag{7.36}$$

In questo modo il termine tra graffe è la densità a due particelle:

$$\begin{aligned}
\langle U \rangle &= \frac{N(N-1)}{2} \int d^3 r d^3 r' u(|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|) \frac{(N-2)!}{N!} g(|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|) \rho^2 \\
&= \frac{1}{2} \rho^2 V \int 4\pi r^2 dr g(r) u(r)
\end{aligned} \tag{7.37}$$

Questo risultato ha senso: altro non è che il potenziale stesso pesato con la funzione di distribuzione a coppie. Dunque l'energia totale di un fluido monoatomico interagente tramite un potenziale a due corpi è

$$E = \frac{3}{2} NkT + \frac{1}{2} N\rho \int 4\pi r^2 dr g(r) u(r) \tag{7.38}$$

da cui il calore specifico vale

$$c_V = \frac{3}{2} Nk + \frac{1}{2} N\rho \int 4\pi r^2 dr \frac{\partial g(r)}{\partial T} u(r) \tag{7.39}$$

Seguendo una procedura simile a partire dal teorema del viriale

$$2\langle K \rangle = - \sum_i \mathbf{F}_i \cdot \mathbf{r}_i \tag{7.40}$$

si ottiene l'equazione di stato per i fluidi monoatomici:

$$P = \rho kT - \frac{\rho^2}{6} \int r d^3 r \frac{\partial u(r)}{\partial r} g(r) \tag{7.41}$$

Il fattore di struttura o la funzione di correlazione a coppie possono essere derivati da un $u(r)$ tramite simulazioni numeriche. Un potenziale *user-defined* è scritto insieme a date condizioni iniziali e a partire dal sistema termalizzato si calcolano le quantità d'interesse. Risolvere analiticamente il problema, ovvero ottenere una *teoria di struttura*, è possibile solo sotto alcune approssimazioni.

7.4 Teorie di struttura

Ripartiamo dalla definizione della funzione di distribuzione a coppie. Nel limite termodinamico la ρ_2 coincide con la $\bar{\rho}_2$:

$$\rho_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \sum_{i \neq j} \delta(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_i) \delta(\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_j) \quad (7.42)$$

Definiamo

$$\begin{aligned} \langle \rho_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \rangle &\equiv \rho^2 g(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|) \\ &= \sum_{N=2} \frac{1}{N! \mathcal{Z}_N} \iint \prod_{I,J} d^3 r_I d^3 p_J \exp \left(-\frac{K(\{\mathbf{p}_I\}) + U(\{\mathbf{r}_I\})}{kT} \right) \sum_{I \neq H} \delta(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_I) \delta(\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_J) \end{aligned} \quad (7.43)$$

Definiamo la fugacità assorbendo nella stessa l'inverso della lunghezza d'onda termica di De Broglie al cubo, che è l'integrale sugli impulsi per un gas interagente a dispersione quadratica:

$$z \equiv \frac{e^{\mu/kT}}{\Lambda^3} = \left(\frac{mkT}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} e^{\mu/kT} \quad (7.44)$$

In questo modo la funzione di granpartizione si riscrive come

$$\mathcal{Z} = \sum_{N=0} \frac{z^N}{N!} \int \prod_{i=1}^N d^3 r_i \exp \left(-\frac{U(\{\mathbf{r}_i\})}{kT} \right) \quad (7.45)$$

e integrando sulle due δ nella (7.43) ottengo

$$\rho^2 g(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|) = \frac{1}{\mathcal{Z}} \sum_{N=2} \frac{z^N}{(N-2)!} \int \prod_{i=3}^N d^3 r_i \exp \left(-\frac{U(\{\mathbf{r}_i\})}{kT} \right) \quad (7.46)$$

Il potenziale a due particelle si può fare a pezzi come

$$U(\{\mathbf{r}_N\}) = u(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|) + \sum_{i=3}^N u(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_i|) + \text{termini indipendenti da } \mathbf{r}_1 \quad (7.47)$$

Quindi, calcolando il gradiente della $g(r)$ rispetto a \mathbf{r}_1 , si ottiene

$$\begin{aligned} \rho^2 \nabla_{\mathbf{r}_1} g(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|) &= -\frac{1}{kT} \nabla_{\mathbf{r}_1} u(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|) \frac{1}{\mathcal{Z}} \sum_{N=2} \frac{z^N}{(N-2)!} \int \prod_{i=3}^N d^3 r_i \exp \left(-\frac{U(\{\mathbf{r}_i\})}{kT} \right) \\ &\quad - \frac{1}{kT} \frac{1}{\mathcal{Z}} \sum_{N=2} \frac{z^N}{(N-2)!} \int \prod_{i=3}^N d^3 r_i \exp \left(-\frac{U(\{\mathbf{r}_i\})}{kT} \right) \sum_{i=3}^N \nabla_{\mathbf{r}_1} u(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_i|) \end{aligned} \quad (7.48)$$

Che schifo. Noto che il primo termine contiene l'espressione (7.46) per $\rho^2 g(r)$. Per riscrivere il secondo utilizzo la naturale estensione della funzione di correlazione al caso di tre particelle, definendo la densità a tre corpi:

$$\rho_3(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \mathbf{r}'') \equiv \sum_{i,j,k} \delta(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}) \delta(\mathbf{r}_j - \mathbf{r}') \delta(\mathbf{r}_k - \mathbf{r}'') \quad (7.49)$$

$$\rho^3 g_3(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3) = \frac{1}{\mathcal{Z}} \sum_{N=3} \frac{z^N}{(N-3)!} \int \prod_{i=4}^N d^3 r_i \exp\left(-\frac{U(\{\mathbf{r}_i\})}{kT}\right) \quad (7.50)$$

e sostituendo

$$\nabla_{\mathbf{r}_1} g(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|) = -\frac{g(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|)}{kT} \nabla_{\mathbf{r}_1} u(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|) - \frac{\rho}{kT} \int d^3 r_3 \nabla_{\mathbf{r}_1} u(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_3|) g_3(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3) \quad (7.51)$$

Usando l'isotropia del fluido, ottengo finalmente

$$\nabla g(r) = -\frac{g(r)}{kT} \nabla u(r) - \frac{\rho}{kT} \int d^3 r' \nabla u(r) g_3(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \quad (7.52)$$

Dunque il potenziale a due corpi $u(r)$ è legato alla struttura $g(r)$ dalla funzione di distribuzione a tre corpi. La connessione tra interazione e struttura è quindi ricorsiva: per calcolare $g(r)$ avremmo bisogno di g_3 , ed allo stesso modo per ottenere g_3 dovremmo conoscere g_4 , e così via, identicamente. Ciononostante, l'ordine zero di questa catena contiene già fisica interessante. Riscriviamo la (7.52) nella forma equivalente

$$\frac{\nabla g(r)}{g(r)} = \nabla \ln g(r) = -\frac{1}{kT} \nabla u(r) - \frac{\rho}{kT g(r)} \int d^3 r' \nabla u(r') g_3(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \quad (7.53)$$

ovvero, trascurando la correlazione dal terz'ordine in poi

$$\nabla \left(\ln g(r) + \frac{u(r)}{kT} \right) = 0 \quad (7.54)$$

che si risolve esattamente:

$$g(r) = \exp\left(-\frac{u(r)}{kT}\right) \quad (7.55)$$

La distribuzione a coppie, nel limite di correlazioni a tre corpi trascurabili, segue la legge di Boltzmann in funzione del potenziale a due corpi; più in generale, la cosiddetta *inversione di Boltzmann* della $g(r)$, che è

$$w(r) = -kT \ln g(r) \quad (7.56)$$

restituisce una quantità detta *potenziale di forza media* (PMF) che differisce dal potenziale reale $u(r)$ per correzioni dipendenti dalla g_3 . L'inversione di Boltzmann converte massimi in minimi e viceversa, e produce divergenze dove la funzione di distribuzione a coppie è nulla. Il PMF è oscillante in r e perciò diverso dal potenziale di Lennard-Jones; i minimi aggiuntivi che presenta il PMF sono l'espressione degli effetti cooperativi dell'interazione a molti corpi: si formano gusci di particelle vicine che si stabilizzano a vicenda.

Riprendiamo il risultato (7.51): è esatto, ma necessita di una *chiusura*, ovvero di essere completato da una forma di g_3 che dipenda da g e da u . Un'approssimazione nota è detta *superposition approximation*, e consiste nello stimare la g_3 come prodotto di correlazioni a due corpi:

$$g_3(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3) \simeq g(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|) g(|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_3|) g(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_3|) \quad (7.57)$$

da cui, usando l'isotropia del fluido, si ottiene la formula di Born-Green:

$$\ln g(r) + \frac{u(r)}{kT} = \rho \int E(|r-r'|) h(r') d^3 r' \quad (7.58)$$

con

$$h(r) \equiv g(r) - 1 \quad E(x) \equiv \frac{1}{kT} \int_x^\infty g(x') \frac{du}{dx} \Big|_{x'} dx' \quad (7.59)$$

$E(x)$ è una funzione ausiliaria nella teoria di Born-Green, che gode di alcune proprietà utili:

- se $g \sim 1$ vale $E(x) \simeq -u(x)/kT$;
- per un gas ideale, $E \equiv 0$;
- vale $\mathcal{F}[E](k=0) = \bar{E}(0) = 2[1 - P/\rho kT]$

In quest'approssimazione, la relazione $u \leftrightarrow g$ è chiusa, e (almeno numericamente) risolubile.

7.5 Potenziali a corto raggio

7.5.1 Sistema a sfere rigide

Riscriviamo l'equazione di stato (7.41) in modo da ottenere un'espressione per il *fattore di compressibilità* $Z = P/\rho kT$:

$$\frac{P}{\rho kT} = 1 - \frac{\rho}{6} \int r d^3 r \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{u(r)}{kT} \right) g(r) \quad (7.60)$$

Consideriamo un modello a sfere rigide il cui diametro σ è l'unico parametro dell'interazione. Tutte le quantità rilevanti sono espresse nella scala di lunghezza naturale imponendo $x \equiv r/\sigma$ e in funzione della *packing fraction*

$$\eta \equiv \frac{4}{3} \rho \pi R^3 = \pi \rho \frac{\sigma^3}{6} = \rho v \quad (7.61)$$

La funzione di correlazione a coppie $g(r)$ è identicamente nulla per $r < \sigma$ e il potenziale d'interazione a due corpi $u(r)$ è nullo per $r > \sigma$, ma sia $u(r)$ che la sua derivata divergono per $r = \sigma$. Consideriamo però l'equazione di stato (7.41); il lato destro deriva dal calcolo del viriale delle forze. Nel caso ideale, tutto ciò che rimane è il viriale della pressione esterna che è appunto PV . Le sfere rigide sono *ideali*, i.e. non interagenti, finché non si toccano; perciò in prima approssimazione si può correggere l'equazione di stato dei gas perfetti sostituendo V con $V - b$, dove b è il *covolume*, ovvero il volume di una sfera che copra il *range* di interazione di due sfere. Si tratta evidentemente del volume di una sfera di raggio 2σ , ma è condiviso da due sfere, quindi va diviso per due. La sostituzione è quindi $V \rightarrow V - 4v$ e l'equazione di stato diventa

$$\frac{P}{\rho kT} = \frac{1}{1 - 4\eta} \approx 1 + 4\eta + 16\eta^2 + \dots \quad (7.62)$$

L'approssimazione è valida finché il contatto a due corpi prevale sul contatto a più corpi, i.e. per piccoli valori di η , ma simulazioni numeriche mostrano che sistemi a

sferette rigide funzionano anche a *packing fraction* maggiori di $1/4$. Che succederà ad alte concentrazioni? In prossimità della densità critica $\eta_c = \pi\sqrt{2}/6$, la compressibilità va a zero, mentre la pressione diverge in quanto è impossibile comprimere ulteriormente il sistema. Per studiare il *range* intermedio, però, abbiamo bisogno di approssimazioni migliori di quella euristica sul covolume. L'approssimazione di Abe, per esempio, consiste nell'utilizzare all'interno degli integrali nell'equazione delle forze (7.58) il valore di $g(r)$ nel caso non interagente. Con questa *ratio* si arriva a

$$\ln g(r) + \frac{u(r)}{kT} = \rho \int d^3 r' h(r') c(r - r') \quad (7.63)$$

dove la funzione di correlazione diretta $c(r)$ è definita implicitamente da

$$h(r) = c(r) + \rho \int d^3 r' h(r') c(r - r') \quad (7.64)$$

L'approssimazione di Abe equivale a porre $E(r) = c(r)$ nell'equazione delle forze. Per grandi r valgono i limiti

$$c(r) \approx -\frac{u(r)}{kT} \quad h(r) \approx -\frac{w(r)}{kT} \quad (7.65)$$

Uno dei problemi maggiori di questo tipo di potenziali è che tutte le funzioni oscillano rapidamente vicino alla *core region*. La chiusura di Percus-Yevick definisce un potenziale effettivo che regolarizza la funzione nella regione critica:

$$c(r) \stackrel{!}{=} -\frac{u_{\text{eff}}(r)}{kT} \equiv g(r) \left[1 - \exp\left(\frac{u(r)}{kT}\right) \right] = \exp\left(-\frac{w(r)}{kT}\right) - \exp\left(-\frac{w(r) - u(r)}{kT}\right) \quad (7.66)$$

L'equazione di stato in approssimazione PY assume la forma

$$\frac{P}{\rho kT} = \frac{1 + \eta + \eta^2}{(1 - \eta)^3} \approx 1 + 4\eta + 10\eta^2 + \dots \quad (7.67)$$

7.5.2 Fluidi di Lennard-Jones

Uno dei potenziali empirici più utilizzati per descrivere l'interazione interatomica e intermolecolare è il potenziale di Lennard-Jones:

$$u_{LJ}(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6 \right] \quad (7.68)$$

Il potenziale LJ include una coda attrattiva regolata da un nuovo parametro ϵ . Possiamo considerare un modello intermedio in cui il potenziale LJ è una perturbazione sul sistema a sferette rigide, imponendo che la zona $r < \sigma$ non sia permessa. In questo contesto si arriva all'equazione di stato di van der Waals:

$$P = P_{HS} - a\rho^2 = \frac{\rho kT}{1 - 4\eta} - a\rho^2 = \frac{\rho kT}{1 - b\rho} - a\rho^2 \quad (7.69)$$

Euristicamente, si arriva all'equazione di van der Waals basandosi sul fatto che l'interazione attrattiva riduce la pressione esercitata dalle particelle sulle pareti della scatola. Lavorando in approssimazione di Percus-Yevick, e passando dal viriale delle forze interne, si può calcolare il parametro a :

$$a = \frac{16\pi}{9} \varepsilon \sigma^3 \quad (7.70)$$

I gas classici ideali possono trovarsi solo in fase gassosa; i sistemi a sfere rigide hanno una fase fluida (non c'è distinzione tra gas e liquido) ed una fase cristallina. I sistemi di van der Waals possono trovarsi in fase cristallina e fluida insieme sopra ad un punto critico dato da

$$\frac{\varepsilon}{kT} > 1.26 \quad (7.71)$$

che è il punto del diagramma delle fasi dove liquido e gas hanno la stessa densità. Sotto il punto critico, la fase cristallina coesiste con la fase liquida e quella gassosa. Il *core* repulsivo comune ai due modelli analizzati è responsabile per la fase cristallina, mentre la coda attrattiva LJ produce la fase liquida.

La forma disaccoppiata (Born-Green) dell'equazione delle forze è indipendente dai parametri se riscritta in funzione delle quantità adimensionali

$$u \rightarrow \frac{u}{kT} \quad r \rightarrow r \rho^{1/3} \quad (7.72)$$

Ciò implica l'esistenza di linee di invarianza nel diagramma di fase lungo le quali $g(r)$ ed $S(k)$ sono invarianti quando espressi nelle unità ridotte. Per il sistema LJ le linee sono calcolabili analiticamente, e la linea sotto la quale avviene il congelamento è approssimativamente una di queste.

Quando il valore di ε è molto piccolo (ad esempio nell'elio), la temperatura critica è molto vicina allo zero. Normalmente, un cristallo transisce a fasi più disordinate quando le fluttuazioni termiche sono maggiori della distanza interparticellare, ma a basse energie le fluttuazioni quantistiche influenzano la stabilità del cristallo più delle fluttuazioni termiche, ed emerge la superfluidità.

7.6 Dinamica dei liquidi

La naturale estensione dinamica della funzione di correlazione a coppie è la *funzione di Van Hove*, che descrive le correlazioni spazio-temporali tra le fluttuazioni di densità:

$$G(\mathbf{r}, t) \equiv \frac{1}{N} \left\langle \sum_{i,j} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i(0) + \mathbf{r}_j(t)) \right\rangle = \frac{1}{N} \left\langle \int d^3 r' \rho(\mathbf{r}', 0) \rho(\mathbf{r} + \mathbf{r}', t) \right\rangle \quad (7.73)$$

Questa forma è completamente generale e vale anche per sistemi non isotropi; nel caso isotropo, G dipende solo dall'intervallo temporale t e dalla distanza $r = |\mathbf{r}|$ tra le particelle.

Facciamo a pezzi la (7.73) distinguendo i contributi per $i = j$ e per $i \neq j$:

$$G(r, t) = G_s(r, t) + G_d(r, t) \quad (7.74)$$

Nel limite statico vale

$$G(\mathbf{r}, t = 0) = \delta(\mathbf{r}) + \rho g(\mathbf{r}) \quad (7.75)$$

i.e. la funzione restituisce un'istantanea della correlazione spaziale, che non contiene informazioni sulla dinamica del sistema: è difficile distinguere un liquido da un solido amorfo dal solo fattore di struttura statico.

Nel limite di tempi lunghi, nei liquidi, possiamo assumere che le correlazioni temporali tra le particelle si perdano, ovvero che la media statistica del prodotto delle due densità sia il prodotto delle medie statistiche:

$$G(r, t \rightarrow \infty) = \frac{1}{N} \int d^3 r' \langle \rho(\mathbf{r} + \mathbf{r}') \rangle \langle \rho(\mathbf{r}') \rangle \quad (7.76)$$

Nei fluidi, la *self-correlation* G_s si annulla per tempi lunghi perché la particella si muove e perde memoria della sua posizione iniziale. Il tempo di decadimento della G_s è un parametro che dipende dalla viscosità del fluido e può servire a distinguere un liquido da un vetro. Nei cristalli la *self-correlation* non è mai nulla, perché le particelle sono localizzate: il *range* di G_s è limitato dal volume esplorato dalla particella nei moti vibrazionali.

La trasformata di Fourier della funzione di Van Hove è la *funzione intermedia di scattering*:

$$\begin{aligned} F(\mathbf{k}, t) &= \int d^3 r G(\mathbf{r}, t) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \\ &= \frac{1}{N} \int d^3 r \left\langle \sum_{i,j} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i(0) + \mathbf{r}_j(t)) \right\rangle e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \\ &= \frac{1}{N} \langle \tilde{\rho}(-\mathbf{k}, 0) \tilde{\rho}(\mathbf{k}, t) \rangle \end{aligned} \quad (7.77)$$

Misura la probabilità che una fluttuazione di densità associata ad un vettore d'onda k persista per un intervallo di tempo t . Analogamente alla funzione di Van Hove, può essere separata in una *self-function* ed una parte associata a particelle differenti:

$$F(\mathbf{k}, t) = \frac{1}{N} \left\langle \sum_i e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(0))} \right\rangle + \frac{1}{N} \left\langle \sum_{i \neq j} e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_j(0))} \right\rangle \quad (7.78)$$

Mentre la funzione di Van Hove delocalizza nel tempo, la *self-intermediate scattering function* decade, quindi il suo valore a vettore d'onda fissato ha un comportamento caratteristico in funzione del tempo.

Per piccoli tempi la particelle sono libere di muoversi finché non avviene la prima interazione (breve *plateau* a regime balistico); ad alte temperature la particella subisce presto la viscosità dovuta alle interazioni ed emerge una regione di rilassamento esponenziale (*Debye region*). Raffreddando il sistema diminuisce la mobilità, aumenta la viscosità e compare un *plateau* tipico dei vetri.

I modi collettivi di oscillazione delle fluttuazioni di densità sono la generalizzazione dei fononi ai fluidi, ed appariranno come risonanze nella trasformata di Fourier nelle frequenze della funzione di scattering, che è lo spettro in potenza delle fluttuazioni, o *fattore di struttura dinamico*:

$$S(\mathbf{k}, \omega) = \int dt F(\mathbf{k}, t) e^{-i\omega t} = \mathcal{F}[G](\mathbf{k}, \omega) \quad (7.79)$$

$S(\mathbf{k}, \omega)$ è l'estensione naturale del fattore di struttura statico a processi di scattering inelastico. Vale per definizione

$$\frac{1}{2\pi} \int d\omega S(k, \omega) = F(k, 0) = S(k) \quad (7.80)$$

Il fattore di struttura dinamico è proporzionale alla sezione d'urto di diffusione inelastica; esibisce picchi di risonanza in corrispondenza delle frequenze a cui le fluttuazioni vibrano coerentemente, i.e. identifica la relazione di dispersione $\omega(k)$ delle vibrazioni collettive. Se la relazione di dispersione è ben definita, identifica una quasiparticella associata al moto collettivo delle fluttuazioni di densità, ovvero il fonone.

Nel limite di basse energie, i pacchetti di fononi sono combinazioni di onde piane con legge di dispersione lineare, e velocità del suono è funzione della compressibilità e della densità:

$$c^2 = \frac{1}{\rho\kappa} \quad (7.81)$$

La teoria di Hooke per l'elasticità è generalizzabile a mezzi continui:

$$\mathbf{T} = \mathbf{C} \cdot \mathbf{e} \quad T_{ij} = C_{ijkl} e_{kl} \quad (7.82)$$

\mathbf{T} è il tensore degli stress; \mathbf{e} è il tensore degli strain, ovvero delle deformazioni per unità di lunghezza:

$$e_{ij} = \frac{\partial u_i}{\partial x_j} \quad (7.83)$$

\mathbf{C} è il tensore delle costanti elastiche. Dalla legge di Hooke si arriva subito ad un'equazione d'onda per il mezzo continuo anisotropo:

$$\rho \frac{\partial^2 u_i}{\partial t^2} = C_{ijkl} \frac{\partial^2 u_j}{\partial x_k \partial x_l} \quad (7.84)$$

Passando in trasformata di Fourier si trova

$$\omega^2 \tilde{u}_i = C_{ijkl} \frac{q_k q_l}{\rho} \tilde{u}_j \equiv D_{ij} \tilde{u}_j \quad (7.85)$$

La matrice dinamica \mathbf{D} è quadratica in q , quindi la legge di dispersione $\omega(q)$ è lineare. Le soluzioni dell'equazione d'onda sono onde propaganti non dispersive le cui velocità sono radici di combinazioni lineari delle componenti di \mathbf{C} e si trovano risolvendo il problema agli autovalori.

Nei fluidi non c'è propagazione nei modi trasversi, perché non subiscono sforzi di taglio elastici (le componenti fuori diagonale del tensore degli stress sono nulle).

7.7 Il teorema di fluttuazione-dissipazione

7.7.1 Formulazione ed esempi applicativi

In meccanica statistica, il teorema di *fluttuazione-dissipazione* (TFD) è una legge che permette di prevedere il comportamento di sistemi che obbediscono al bilancio dettagliato; dato un sistema che soddisfi questa condizione, il teorema connette quantitativamente le fluttuazioni termodinamiche di una variabile dinamica del sistema alla sua risposta lineare a stimoli esterni. Passiamo alla matematica della questione:

Sia $x(t)$ una osservabile di un sistema dinamico di hamiltoniano $H_0(x)$ sensibile a fluttuazioni termiche. L'osservabile fluttuerà intorno al suo valor medio $\langle x \rangle_0$ e le fluttuazioni saranno descritte da uno spettro in potenza

$$S_x(\omega) = \langle \tilde{x}(\omega) \tilde{x}^*(\omega) \rangle \quad (7.86)$$

Supponiamo ora di accendere adiabaticamente un campo perturbativo $f(t)$ tempo-dipendente e uniforme nello spazio che modifichi l'hamiltoniano come

$$H(x) = H_0(x) - x f(t) \quad (7.87)$$

La risposta dell'osservabile x al campo è caratterizzata al prim'ordine dalla funzione di Green o *suscettività* $\chi(t)$, e si ottiene calcolando l'integrale di convoluzione della suscettività stessa con il campo:

$$\langle x(t) \rangle = \langle x \rangle_0 + \int_{-\infty}^t d\tau f(\tau) \chi(t - \tau) \quad (7.88)$$

Ricordo le relazioni di Kramers-Kronig: la parte reale e la parte immaginaria della \mathcal{F} -trasformata di una funzione di Green causale ed \mathbb{L}^2 sono la trasformata di Hilbert l'una dell'altra:

$$\Re \{ \tilde{\chi}(\omega) \} = \frac{1}{\pi} \int dv \frac{\Im \{ \tilde{\chi}(v) \}}{v - \omega} \quad \Im \{ \tilde{\chi}(\omega) \} = -\frac{1}{\pi} \int dv \frac{\Re \{ \tilde{\chi}(v) \}}{v - \omega} \quad (7.89)$$

Il teorema di fluttuazione-dissipazione connette lo spettro in potenza completo (che contiene frequenze sia positive che negative) di x alla parte immaginaria della trasformata della funzione di Green: se per convenzione il nucleo della trasformata di Fourier diretta è $e^{-i\omega t}$, il teorema prende la forma

$$S_x(\omega) = -\frac{2k_B T}{\omega} \Im \{ \tilde{\chi}(\omega) \} \quad (7.90)$$

Questa è la forma del teorema in meccanica statistica classica; la forma valida per fluttuazioni quantistiche si ottiene mandando

$$\frac{2k_B T}{\omega} \rightarrow \hbar \coth \left(\frac{\hbar \omega}{2k_B T} \right) \quad (7.91)$$

I sistemi vetrosi, sotto la temperatura di transizione liquido-vetro, si avvicinano allo stato di equilibrio molto lentamente, il che equivale alla violazione del bilancio dettagliato; il teorema nella forma data perde di validità.

Il TFD connette la dissipazione per attrito di energia cinetica di un corpo che si muove in un fluido alla corrispondente fluttuazione, che inversamente agli effetti di *drag* converte energia termica in energia cinetica, i.e. in moto Browniano. Il concetto

prende forma nella relazione di Einstein-Smoluchowski che connette la mobilità μ di una particella in un fluido alla sua costante di diffusione:

$$D = \mu k_B T \quad (7.92)$$

Possiamo applicare il teorema ad un circuito RC per ritrovare il rumore Johnson-Nyquist già calcolato in altri due modi in 4.3.2: l'equazione del circuito è per Kirchhoff

$$-R \frac{dQ}{dt} + \frac{Q}{C} = V(t) \quad (7.93)$$

La funzione di Green che lega Q a V soddisfa per definizione

$$-R \dot{\chi}(t) + \frac{\chi(t)}{C} = \delta(t) \quad \xrightarrow{\mathcal{F}} \quad i\omega R \tilde{\chi}(\omega) + \frac{\tilde{\chi}(\omega)}{C} = 1 \quad (7.94)$$

Sviluppando per $\omega RC \ll 1$ trovo

$$\tilde{\chi}(\omega) = \frac{C}{1 + i\omega RC} \approx C - i\omega RC^2 \quad (7.95)$$

e invocando il TFD posso connetterla alla densità spettrale in tensione:

$$S_V(\omega) = \frac{S_Q(\omega)}{C^2} = -\frac{2k_B T}{C^2 \omega} \Im \{ \tilde{\chi}(\omega) \} \approx 2Rk_B T \quad (7.96)$$

Nell'approssimazione di piccole frequenze lo spettro è costante e simmetrico: per trovare il rumore Johnson non mi resta che moltiplicare per la larghezza di banda Δf misurata e ricordarmi di un fattore 2 per restringermi alle sole frequenze positive:

$$\langle V^2 \rangle \approx 2\Delta f S_V(\omega) \approx 4Rk_B T \Delta f \quad (7.97)$$

Un altro esempio degno di nota coinvolge un oscillatore armonico smorzato-forzato, di equazione

$$\ddot{x} + \gamma \dot{x} + \omega_0^2 x = \frac{F(t)}{m} \equiv f(t) \quad (7.98)$$

Di nuovo, scrivo l'equazione a cui obbedisce la suscettività sia nel dominio nel tempo che in quello delle frequenze:

$$\ddot{\chi} + \gamma \dot{\chi} + \omega_0^2 \chi = \delta(t) \quad \xrightarrow{\mathcal{F}} \quad -\omega^2 \tilde{\chi} - i\omega \gamma \tilde{\chi} + \omega_0^2 \tilde{\chi} = 1 \quad (7.99)$$

Dal TFD otteniamo

$$S_x(\omega) = \frac{2k_B T \gamma}{(\omega^2 - \omega_0^2)^2 + \omega^2 \gamma^2} \quad (7.100)$$

che è un oggetto simile ad una distribuzione di Breit-Wigner e approssimabile bene con una lorentziana vicino alla risonanza in ω_0 . La curva è proporzionale alla perdita di energia parametrizzata da γ : le fluttuazioni di natura termica in x sono connesse alla dissipazione di energia cinetica dovuta all'attrito.

7.7.2 Dimostrazione classica

Dimostriamo il teorema di fluttuazione-dissipazione classico. Considero un campo $f(t)$ che è rimasto da $t = -\infty$ a $t = 0$ e poi si è spento:

$$f(t) = f_0 \theta(-t) \quad (7.101)$$

Calcolo il valor medio dell'osservabile x su di un generico stato $|\psi(t)\rangle = U(t, 0)|\psi_0\rangle$ e faccio un po' di magia algebrica, nella base in cui x è diagonale:

$$\begin{aligned} \langle x(t) \rangle &= \langle \psi(t) | x | \psi(t) \rangle = \langle \psi_0 | U^\dagger(t, 0) x U(t, 0) | \psi_0 \rangle \\ &= \int dx \langle \psi_0 | x \rangle \langle x | U^\dagger(t, 0) x U(t, 0) | x \rangle \langle x | \psi_0 \rangle \\ &= \iint dx dx' \psi_0^*(x) \langle x | U^\dagger(t, 0) | x' \rangle x' \langle x' | U(t, 0) | x \rangle \psi_0(x) \\ &= \iint dx dx' x' |\psi_0(x)|^2 |\mathcal{K}(x', t | x, 0)|^2 \end{aligned} \quad (7.102)$$

Mi sono ricondotto ad una forma in cui compaiono esplicitamente l'ampiezza di probabilità all'equilibrio $W(x, 0) \equiv |\psi_0(x)|^2$ e l'ampiezza di transizione da x a x' in un tempo t , che altro non è che il modulo quadro del propagatore \mathcal{K} . La distribuzione di probabilità all'equilibrio è una Boltzmann per l'hamiltoniano tempo-indipendente $H(x) = H_0 - x f_0$:

$$W(x, 0) = \frac{e^{-\beta H(x)}}{\mathcal{Z}} \quad \text{con} \quad \mathcal{Z} = \int dx' e^{-\beta H(x')} \quad (7.103)$$

dove $\beta = 1/kT$. In teoria delle perturbazioni al prim'ordine in f_0 , i.e. $\beta x f_0 \ll 1$, possiamo espandere la precedente per ottenere

$$W(x, 0) \approx W_0(x) [1 + \beta f_0 (x(0) - \langle x \rangle_0)] \quad (7.104)$$

dove $W_0(x)$ è la distribuzione all'equilibrio in assenza di campi. Inserendo lo sviluppo perturbativo (7.104) nell'espressione (7.102) per il valor medio di x otteniamo

$$\langle x(t) \rangle = \langle x \rangle_0 + \beta f_0 c(t) \quad (7.105)$$

dove $c(t)$ è la funzione di autocorrelazione dell'osservabile in assenza di campi:

$$c(t) = \langle (x(t) - \langle x \rangle_0) (x(0) - \langle x \rangle_0) \rangle \quad (7.106)$$

Riscrivendo il discostamento dall'equilibrio $\langle x(t) \rangle - \langle x \rangle_0$ utilizzando la suscettività e l'equazione (7.105) ottengo

$$\int_0^\infty d\tau \chi(\tau) \theta(\tau - t) = \beta c(t) \quad (7.107)$$

da cui

$$\chi(t) = -\beta \frac{dc(t)}{dt} \theta(t) \quad (7.108)$$

Passo al dominio delle frequenze eseguendo la trasformata di Fourier di quest'espressione per χ e integro per parti, arrivando a

$$\tilde{\chi}(\omega) = -i\omega\beta \int_0^\infty e^{-i\omega t} c(t) dt - \beta c(0) \quad (7.109)$$

$c(t)$ è reale e simmetrica per definizione; ne segue

$$2\Im\{\tilde{\chi}(\omega)\} = -\omega\beta\tilde{c}(\omega) \quad (7.110)$$

Infine, invoco il teorema di Wiener-Chinčîn (4.85) per processi stazionari, che lega la densità spettrale alla trasformata della funzione di autocorrelazione:

$$S_x(\omega) = \tilde{c}(\omega) \quad (7.111)$$

e finalmente

$$S_x(\omega) = -\frac{2k_B T}{\omega} \Im\{\tilde{\chi}(\omega)\} \quad (7.112)$$

Appendice

Integrale con la statistica di fermi Dirac

In generale per i gas di fermioni sarà utile calcolare integrali del tipo

$$I = \int_0^\infty \frac{f(\varepsilon)}{e^{-(\varepsilon_q - \mu)/k_B T} + 1} d\varepsilon \quad (10.1)$$

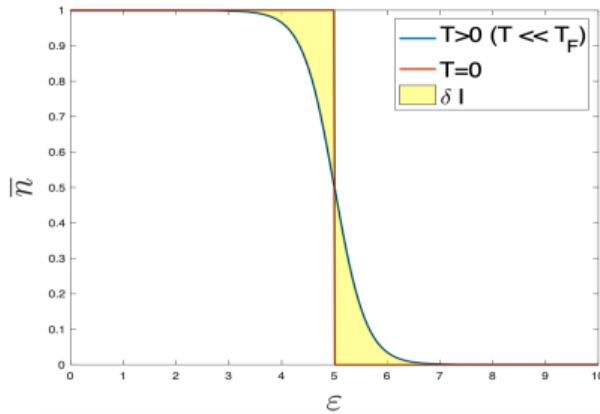
che svolgeremo di seguito in modo analitico. Il numero medio di particelle per stato è proprio la funzione di Fermi-Dirac, che abbiamo detto tende alla funzione a gradino per $T = 0$, e in generale la deviazione da quest'ultima sarà piuttosto piccola finché rimaniamo nel range di temperature $T \ll T_F$. Questo suggerisce di poter spezzare l'integrale considerato come

$$I = I_0 + \delta I \quad (10.2)$$

dove $I_0 = I(T = 0)$ costituirà la maggior parte dell'area mentre il termine δI rappresenta le correzioni termodinamiche dell'energia al variare della temperatura. Essendo queste correzioni "piccole" rispetto ad I_0 possiamo trovarle sviluppando la funzione in Taylor attorno a $T = 0$

$$I(T) = I_0 + \left(\frac{\partial I}{\partial T} \right)_{T=0} T + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 I}{\partial T^2} \right)_{T=0} T^2 + \dots \quad (10.3)$$

Calcolare δI significa sommare le due aree gialle in figura.



Per farlo introduciamo allora la variabile $z = \frac{\varepsilon - \mu}{k_B T}$ e le due funzioni

$$g_0(z) = \begin{cases} 1 - \frac{1}{e^z + 1} = \frac{1}{e^{-z} + 1} & \text{per } z < 0 \\ 0 & \text{per } z \geq 0 \end{cases} \quad \text{e } g_1(z) = \begin{cases} \frac{1}{e^z + 1} & \text{per } z \geq 0 \\ 0 & \text{per } z < 0 \end{cases} \quad (10.4)$$

che rappresentano le due aree gialle calcolate rispetto alla variabile z (quella a sinistra di μ è spostata in basso ma tanto a noi interessa solo l'area). Allora possiamo calcolare

$$\delta I = \int_0^\infty f(\varepsilon) [g_1(z) - g_0(z)] d\varepsilon = \int_0^\infty f(\mu + k_B T z) [g_1(z) - g_0(z)] k_B T dz \quad (10.5)$$

A questo punto notiamo due cose: 1. visto che la percentuale di area contenuta per tratti $> k_B T$ è trascurabile e le funzioni g_0 e g_1 sono praticamente nulle per $|z|$ grandi, possiamo passare dagli estremi d'integrazione

$[0, +\infty)$ agli estremi $(-\infty, +\infty)$ aggiungendo un errore trascurabile al calcolo; 2. essendo l'area delle funzioni concentrata attorno a $z = 0$ possiamo sviluppare la funzione $f(\mu + k_B T z)$ in Taylor attorno a $z = 0$:

$$f(\mu + k_B T z) = f(\mu) + k_B T z \left(\frac{\partial f}{\partial \varepsilon} \right)_{\varepsilon=\mu} + \dots = f(\mu) + k_B T z f'(\mu) + \dots \quad (10.6)$$

che possiamo troncare al secondo ordine Applicando tutto a δI otteniamo quindi

$$\delta I \sim k_B T f(\mu) \int_{-\infty}^{+\infty} [g_1(z) - g_0(z)] dz + (k_B T)^2 f'(\mu) \int_{-\infty}^{+\infty} z [g_1(z) - g_0(z)] dz \quad (10.7)$$

A questo punto vediamo che il primo integrale è nullo perché si tratta di una funzione dispari su un intervallo simmetrico (motivo per cui abbiamo esteso l'estremo di integrazione fino a $-\infty$)

$$\int_{-\infty}^{+\infty} [g_1(z) - g_0(z)] dz = \int_0^{+\infty} \frac{dz}{e^z + 1} - \int_{-\infty}^0 \frac{dz}{e^{-z} + 1} = 0 \quad (10.8)$$

Mentre il secondo integrale produce

$$\int_{-\infty}^{+\infty} z [g_1(z) - g_0(z)] dz = \int_0^{+\infty} \frac{z dz}{e^z + 1} - \int_{-\infty}^0 \frac{z dz}{e^{-z} + 1} = 2 \int_0^{+\infty} \frac{z dz}{e^z + 1} = \frac{\pi^2}{6} \quad (10.9)$$

Quindi

$$\delta I \sim \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 f'(\mu) \quad (10.10)$$

(si può sviluppare $f(\mu + k_B T z)$ anche ad ordini successivi per ottenere altre correzioni ma noi ci fermeremo al primo ordine).

Dimostrazione risultato dell'integrale per la statistica di Bose-Einstein

Si può mostrare che ogni integrale del tipo

$$\int_0^{+\infty} \frac{x^k}{e^x - 1} dx \quad (10.11)$$

è il prodotto di una funzione gamma e di una zeta di Riemann; questa non è una vera dimostrazione (bisognerebbe passare per i polinomi di Bernoulli) ma è in pratica la definizione del prolungamento analitico della funzione zeta di Riemann sul piano complesso. Il tutto si fa con qualche passaggio algebrico

$$\begin{aligned} \int_0^{+\infty} \frac{x^k}{e^x - 1} dx &= \int_0^{+\infty} \frac{x^k e^{-x}}{1 - e^{-x}} dx = \int_0^{+\infty} \sum_{n=0}^{\infty} (e^{-x})^n e^{-x} x^k dx = \int_0^{+\infty} \sum_{n=0}^{\infty} x^k e^{-x(n+1)} \\ &= \sum_{n=0}^{\infty} \int_0^{+\infty} x^k e^{-x(n+1)} dx \stackrel{y=(n+1)x}{=} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(n+1)^{k+1}} \int_0^{\infty} y^k e^{-y} dy \\ &= \Gamma(k+1) \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(n+1)^{k+1}} \stackrel{n+1 \rightarrow n}{=} \Gamma(k+1) \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^{k+1}} = \Gamma(k+1) \zeta(k+1) \end{aligned} \quad (10.12)$$

Dimostrazione teorema di Bloch

Dire che il potenziale nel cristallo è periodico equivale a dire che l'Hamiltoniana commuta con l'operatore di traslazione spaziale $T_{\vec{R}}$, definito come

$$T_{\vec{R}} \phi(\vec{r}) = \phi(\vec{r} + \vec{R}) \quad (10.13)$$

infatti se lo applico all'Hamiltoniana degli elettroni nel cristallo ottengo

$$T_{\vec{R}} \mathcal{H} \phi(\vec{r}) = \mathcal{H}(\vec{r} + \vec{R}) \phi(\vec{r} + \vec{R}) = \mathcal{H}(\vec{r}) \phi(\vec{r} + \vec{R}) = \mathcal{H} T_{\vec{R}} \phi(\vec{r}) \quad (10.14)$$

Inoltre sappiamo tutti gli operatori di traslazione commutano tra di loro¹

$$T_{\vec{R}} T_{\vec{R}'} \phi(\vec{r}) = T_{\vec{R}} \phi(\vec{r} + \vec{R}') = \phi(\vec{r} + \vec{R}' + \vec{R}) = \phi(\vec{r} + \vec{R} + \vec{R}') = T_{\vec{R}'} T_{\vec{R}} \phi(\vec{r}) = * \quad (10.15)$$

¹Questo equivale a dire che il gruppo delle traslazioni è abeliano.

ovvero

$$T_{\vec{R}\vec{R}'} = T_{\vec{R}'\vec{R}} = T_{\vec{R}+\vec{R}'} \forall \vec{R}, \vec{R}' \quad (10.16)$$

Scegliamo quindi degli autostati di \mathcal{H} che siano contemporaneamente anche autostati degli operatori di traslazione.

Studiamo allora gli autostati degli operatori di Traslazione: se $\phi(\vec{r})$ è un autostato delle traslazioni allora vale

$$\begin{aligned} T_{\vec{R}}\phi(\vec{r}) &= C(\vec{R})\phi(\vec{r}) \\ T_{\vec{R}'}T_{\vec{R}}\phi(\vec{r}) &= C(\vec{R})T_{\vec{R}'}\phi(\vec{r}) = C(\vec{R})C(\vec{R}')\phi(\vec{r}) \end{aligned} \quad (10.17)$$

dove $C(\vec{R})$ e $C(\vec{R}')$ sono gli autovalori degli operatori; visto che vale inoltre * deve valere $T_{\vec{R}\vec{R}'}\phi(\vec{r}) = T_{\vec{R}+\vec{R}'}\phi(\vec{r}) = C(\vec{R}+\vec{R}')\phi(\vec{r})$ quindi gli autovalori devono rispettare la relazione

$$C(\vec{R}+\vec{R}') = C(\vec{R})C(\vec{R}') \quad (10.18)$$

Consideriamo allora i vettori primari del reticolo diretto e scriviamo gli autovalori per le traslazioni primitive come

$$C(\vec{a}_i) = e^{2\pi i x_i} \text{ con } i = 1, 2, 3, x_i \in \mathbb{C} \quad (10.19)$$

Essendo $\vec{R} = n_1\vec{a}_1 + n_2\vec{a}_2 + n_3\vec{a}_3$ possiamo usare eq.(3.11) per scrivere

$$\begin{aligned} C(\vec{R}) &= C(n_1\vec{a}_1)C(n_2\vec{a}_2)C(n_3\vec{a}_3) = e^{(2\pi i x_1)n_1} e^{(2\pi i x_2)n_2} e^{(2\pi i x_3)n_3} \\ &= C(\vec{a}_1)^{n_1} C(\vec{a}_2)^{n_2} C(\vec{a}_3)^{n_3} \end{aligned} \quad (10.20)$$

Poiché i vettori primari del reticolo reciproco soddisfano la relazione $\vec{b}_i \cdot \vec{a}_j = \delta_{ij}$ possiamo scrivere quindi il generico autovalore della traslazione $T_{\vec{R}}$ come

$$C(\vec{R}) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} \text{ dove } \vec{k} = x_1\vec{b}_1 + x_2\vec{b}_2 + x_3\vec{b}_3 \text{ (con } x_i \in \mathbb{C}) \quad (10.21)$$

quindi possiamo scrivere che

$$T_{\vec{R}}\phi(\vec{r}) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}}\phi(\vec{r}) \quad (10.22)$$

Per dimostrare il teorema di Bloch mi basta mostrare che $\vec{k} \in \mathbb{R}$ ovvero che $x_i \in \mathbb{R}$; per farlo dobbiamo applicare delle condizioni al contorno al nostro cristallo. Vogliamo che esso sia virtualmente infinito per non considerare effetti di bordo, ma considereremo comunque che ha una dimensione, ovvero che ogni punto vede un certo numero di cellette elementari in ogni direzione.

Per fare questo applichiamo quelle che si chiamano condizioni al contorno di Born-Von Karman ovvero imponiamo

$$\phi(\vec{r} + N_i\vec{a}_i) = \phi(\vec{r}) \text{ con } i = 1, 2, 3 \quad (10.23)$$

dove N_i è il numero di celle contenute nel cristallo nelle 3 direzioni ($\hat{x}, \hat{y}, \hat{z}$). Il numero totale delle celle del cristallo è dunque $N = N_1N_2N_3$. Applicando questa condizione alla funzione d'onda troviamo

$$\phi_{n,\vec{k}}(\vec{r} + N_i\vec{a}_i) = e^{iN_i\vec{k} \cdot \vec{a}_i} \phi_{n,\vec{k}}(\vec{r}) \stackrel{(B-VK)}{=} \phi_{n,\vec{k}}(\vec{r}) \quad (10.24)$$

quindi deve essere

$$e^{iN_i\vec{k} \cdot \vec{a}_i} = 1 \Leftrightarrow N_i\vec{k} \cdot \vec{a}_i = 2\pi \quad (10.25)$$

da cui infine troviamo

$$x_i = \frac{m_i}{N_i} \quad m_i \in \mathbb{Z} \quad (10.26)$$

Sostituendo nella definizione di \vec{k} otteniamo quindi

$$\vec{k} = \sum_{i=1}^3 \frac{m_i}{N_i} \vec{b}_i \in \mathbb{R} \quad (10.27)$$

come volevamo dimostrare.

Bibliografia

- [Goo85] David L. Goodstein. *States of matter*. Dover Publications, 1985.
- [DEL20] Massimo D'Elia. *Lezioni di meccanica classica*. Pisa University Press, 2020.
- [MT45] L. Mandelstam e I. Tamm. «The Uncertainty Relation Between Energy and Time in Non-relativistic Quantum Mechanics». In: *J. Phys. USSR* 9 (1945), pp. 249–254.
- [Ari96] Ennio Arimondo. *Lezioni di struttura della materia*. Edizioni ETS, 1996.
- [PB11] R. K. Pathria e Paul D. Beale. *Statistical mechanics*. Elsevier, 2011.
- [AM76] Neil W. Ashcroft e N. David Mermin. *Solid state physics*. Harcourt, 1976.
- [SN21] J.J. Sakurai e J. Napolitano. *Modern Quantum Mechanics*. Cambridge University Press, 2021.
- [Dod91] John N. Dodd. *Atoms and Light: Interactions*. Springer, 1991.