

50

Ora uno a tre dimensioni

- Posizioni spaziali dei siti reticolari

1D

$$\underline{R} = \underline{R}_m = \text{posiz. del sito reticolare} = m\alpha \hat{x}; m=1, 2, \dots, N; N_{\text{siti}} = N$$

$$|\underline{R}\rangle = |\underline{R}_m\rangle = \text{unico orb. atomico 1s ridotto sul sito } m; \langle \underline{r}^2 | \underline{R} \rangle = \psi_{1s}(1r - m\alpha \hat{x})$$

2D

$$\underline{R} = \underline{R}_{m_x m_y} = \text{pos. del sito reticolare} = m_x \alpha \hat{x} + m_y \alpha \hat{y}; m_x, m_y = \dots; N_{\text{siti}} = N_x N_y = N^2$$

$$N_{\text{siti}} = N^2 \quad (\text{reticolo quadrato})$$

$$|\underline{R}\rangle = |\underline{R}_{m_x m_y}\rangle = \text{unico orb. atomico 1s ridotto sul sito } m_x, m_y$$

$$\langle \underline{r}^2 | \underline{R} \rangle = \psi_{1s}(1r - m_x \alpha \hat{x} - m_y \alpha \hat{y})$$

3D

$$\underline{R} = \underline{R}_{m_x m_y m_z} = \text{posiz. del sito reticolare} = m_x \alpha \hat{x} + m_y \alpha \hat{y} + m_z \alpha \hat{z}; m_x, m_y, m_z = \dots$$

$$N_{\text{siti}} = N_x N_y N_z = N^3 \Rightarrow \text{reticolo cubico}$$

$$|\underline{R}\rangle = |\underline{R}_{m_x m_y m_z}\rangle = \text{unico orb. atomico 1s ridotto sul sito } m_x, m_y, m_z$$

$$\langle \underline{r}^2 | \underline{R} \rangle = \psi_{1s}(1r - m_x \alpha \hat{x} - m_y \alpha \hat{y} - m_z \alpha \hat{z})$$

- Gli stati della catena lineare tight binding in 2D e 3D (con PBC)

$$|m\rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{n=0}^{N-1} e^{\frac{2\pi i}{N} mn \alpha} |\underline{R}_m\rangle; |k_m\rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{n=0}^{N-1} e^{i k_m n \alpha} |\underline{R}_m\rangle; |k\rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{n=0}^{N-1} e^{i k n \alpha} |\underline{R}_m\rangle$$

$$|k_x, k_y\rangle = \frac{1}{\sqrt{N^2}} \sum_{m_x=0}^{N-1} \sum_{m_y=0}^{N-1} e^{i(k_x m_x \alpha + k_y m_y \alpha)} |\underline{R}_{m_x m_y}\rangle$$

$$|k\rangle = \frac{1}{\sqrt{N_{\text{siti}}}} \sum_{\underline{R}} e^{i \underline{k} \cdot \underline{R}} |\underline{R}\rangle$$

$$|k_x, k_y, k_z\rangle = \frac{1}{\sqrt{N^3}} \sum_{m_x=0}^{N-1} \sum_{m_y=0}^{N-1} \sum_{m_z=0}^{N-1} e^{i(k_x m_x \alpha + k_y m_y \alpha + k_z m_z \alpha)} |\underline{R}_{m_x m_y m_z}\rangle$$

$$|k\rangle = \frac{1}{\sqrt{N_{\text{siti}}}} \sum_{\underline{R}} e^{i \underline{k} \cdot \underline{R}} |\underline{R}\rangle$$

- Energie in 1D, 2D, 3D

Sistema 1D: $E(K) = E_0 - 2t \cos(Ka)$

Reticolo quadrato 2D: $E(K_x, K_y) = E_0 - 2t \cos(K_x a) - 2t \cos(K_y a)$

Reticolo cubico semplice 3D: $E(K_x, K_y, K_z) = E_0 - 2t \cos(K_x a) - 2t \cos(K_y a) - 2t \cos(K_z a)$

i

o

12

Densità degli stati, energia di Fermi, superf. di Fermi

- Dens. degli stati.

La d. d.s. $g(E)$ è una funz. dell'energia def. in modo tale che $g(E)dE = dN$ indica il numero infinitesimo di autostati il cui e.v. si trova tra E e $E+dE$.

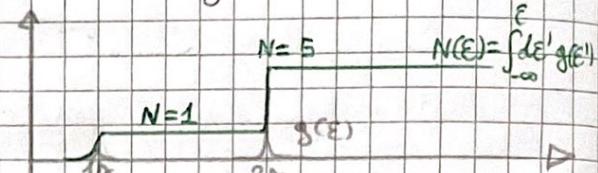
Nelle regioni in cui lo spettro è discreto, la dens. degli stati sarà una somma di funzioni delta.

- Numero degl. stati, livello di Fermi

Una prop. dello spettro legata alla dens. degli stati è il numero $N(E)$ di stati con e.v. $< E$, definito come $N(E) = \int_{-\infty}^E g(E') dE'$

Ovvero gli elettroni spin $\frac{1}{2}$, $N^{\text{elett}}(E) = 2N(E)$

Il livello di Fermi è l'energia confine tra l'ultimo stato occupato e il primo stato vuoto



- Dens. degli stati e livello di Fermi nel tight binding a piani vicini

La d. d.s. si può sempre scrivere come $g(E) = \sum_i \delta(E-E_i)$, nei solidi lo spettro è continuo e il # quant. è il numero d'onde.

La definizione data è adatta per un atomo singolo o molecola, non per una catena con $L=Na$, un dominio con $S=N\alpha$, un volume con $V=N\omega$, per i quali la definizione va divisa per L, S, V

$$\Rightarrow \text{Per una catena, } g(E) = \frac{1}{L} \sum_k \delta(E-E_k)$$

$$\Rightarrow \text{Per un reticolo 2D, } g(E) = \frac{1}{S} \sum_k \delta(E-E_k)$$

$$\Rightarrow \text{Per un solido 3D, } g(E) = \frac{1}{V} \sum_k \delta(E-E_k)$$

Così definita la densità degli stati, se integrata fino al livello di Fermi, restituisce la densità degli stati elettronici invece che il numero

Una definizione alternativa è $g(E) = \frac{1}{N} \sum_i \delta(E-E_i)$, in questo modo $g(E)$ conserva la dimensione di inverso dell'energia.

Per un cristallo, la sommatoria può diventare un integrale

$$\Rightarrow \text{Per una catena, } g(E) = \int \frac{dk}{2\pi} \delta(E-E_k);$$

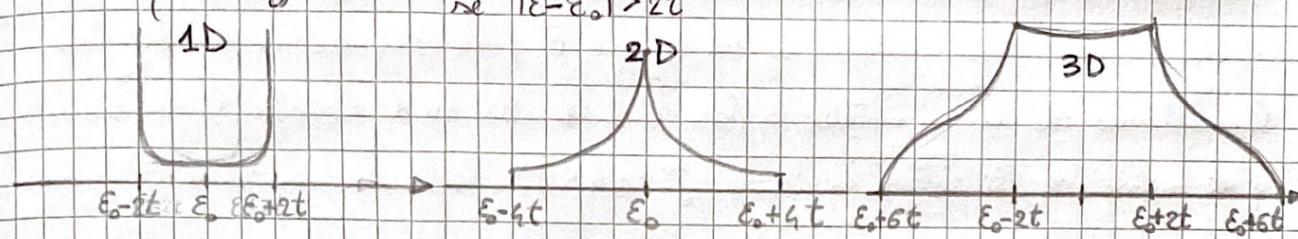
$$\Rightarrow \text{Per un reticolo 2D, } g(E) = \int \frac{d^2k}{2\pi^2} \delta(E-E_k); \quad (\text{quadrato})$$

$$\Rightarrow \text{Per un reticolo 3D, } g(E) = \int \frac{d^3k}{8\pi^3} \delta(E-E_k) \quad (\text{cubico})$$

Gli integrali sono estesi allo spazio di Brillouin (prima), 1D, 2D, 3D

Nel caso 1D l'integrale si risolve e si ottiene

$$g(E) = \begin{cases} \frac{1}{\pi a \sqrt{4t^2 - (E - E_0)^2}} & \text{se } |E - E_0| < 2t \\ 0 & \text{se } |E - E_0| > 2t \end{cases}$$



Livello di Fermi e superf. di Fermi

I numeri d'onda \vec{k} (o vett. d'onda \vec{R}) che individuano nella banda gli stati elettronici permessi sono N : e ogni stato può ospitare 2 elettroni.

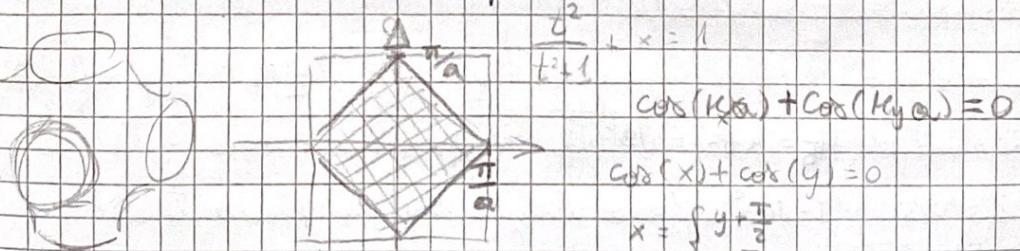
Se gli atomi fossero bivalenti, la banda sarebbe piena, se fossero, invece, monovalenti, verrebbero occupati gli $N/2$ stati più bassi in energia.
 \Rightarrow Il livello di Fermi cade all'interno di una banda.

Per trovare il livello di Fermi si impone $N_{\text{elettr.}}(E_F) = 2 \int_{-\infty}^{E_F} g(E) dE = N$,

dall'andamento della d.d.s., nel caso di catena monovalente, regge che $E_F = E_0$.

In un solido tridimensionale con bande di energia parzialmente occupate, si chiama **superficie di Fermi** l'insieme dei \vec{k} sui quali passa il confine tra stati pieni e vuoti, definito dall'eqns. $E_F = E_m(\vec{k})$, m indice delle diverse bande che attraversano il livello di Fermi, in questo modello c'è una sola banda.
In questo modello c'è una sola banda e la reg. si \vec{k} è definita dall'unica eq. $E_F = E(\vec{k})$

Nel caso 2D la z. di Brill. è una varietà bidimensionale (un quadr. nel nostro modello) e il confine tra stati pieni e vuoti è una linea



Se non trovi, è metà confine mancante

• Elettrone libero: la conduzione da Drude a Sommerfeld

Prima della meccanica quantistica, la differenza tra metalli e isolanti fu attribuita alla presenza di cariche libere di muoversi nel solido; negli isolanti, le molecole, unite mentre, rispondevano a un campo \vec{E} polarizzandosi e orientandosi.

Assettando che in un metallo ci fosse una densità n di cariche libere elementari q di massa m , si poteva esprimere $\vec{j} = nq \langle \vec{v} \rangle$, nulla in assenza di \vec{E} esterni.

In presenza di \vec{E} esterno, invece, $\vec{j} = (nq^2 \tau_m) \vec{E} = G \vec{E} = \frac{1}{\rho} \vec{E}$, con l'ipotesi che ogni carica subisse a $\vec{F} = \vec{E}q$ per un tempo medio τ (tempo di rilassamento), dopo il quale, per meccanismi di collisione, perseva l'informazione sulla direz. dello \vec{v} prima dell'urto e riportava con \vec{v} in direz. cariole.

Le relazioni $\vec{E} = \rho \vec{j}$, $V = iR$ consentono di ricavare n, q, m, τ dalle misure di resistenza, ma non di ricavarle a priori

$$\boxed{\rho \rightarrow \tau}$$

• Teoria di Drude

Nel 1900, Drude propose un modello in cui le cariche libere corrispondessero agli elettroni di valenza che seguivano, per il comportamento complessivo, la statistica classica (distrib. di Boltzmann).

Divenne nota $m_e = N_A \frac{Z v_{th}}{A}$ e anche la carica dell'elettrone.

Misurando la resistività, si pote ottenere τ , per diversi conduttori valori circa $10^{-14} \sim 10^{-15}$ secondi.

Eroneamente si era ipotizzato che τ fosse dovuto alle collisioni tra ioni escludendo elettr-ioni ed elettr-elettr., gli elettr erano soggetti a un campo medico costante che li tratteneva nel solido, per cui erano soggetti solo al campo elettrico applicato.

Un'altra assunzione erronea era ledurre da $m \frac{v^2}{2} = \frac{3}{2} k_B T$ una velocità media di modulo $v_g = \sqrt{3k_B T/m} \Rightarrow$ cammino libero medio l dato da $l = v \tau \sim 1-10 \text{ \AA}$, stesso ordine delle distanze interatomiche che sembrava ragionevole.

In realtà gli elettr continuano a viaggiare come se gli ioni non ci fossero e le "collisioni" avvengono in assenza di ioni o in presenza di un atomo strano, e quando, a causa di T , vibrano con ampiezza crescente attorno alla posiz. d'equilibrio,

Il modello di Drude spiegava la legge empirica di Wiedemann-Franz, secondo la quale $\sigma \propto T$ (condutibilità elettrica) e $\sigma \propto T$ secondo il numero di Lorentz. Si compensavano due errori: σ 100 volte più piccola e $C_V = \frac{3}{2} n k_B$, 100 volte più grande di quello previsto da Sommerfeld.

La th di Drude falliva nell'effetto Seebeck ma soprattutto nel calcolo del calore specifico

Teoria di Sommerfeld (1927)

Somm. applicò al modello di Drude la mecc. quant: $E_{\vec{q}} = \hbar \vec{q}/2 = \vec{q}/2$ (in a.u.) e $\langle \vec{n} \cdot \vec{q} \rangle = \psi_{\vec{q}}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i \vec{q} \cdot \vec{r}}$, \vec{q} vettore d'onda definito in tutto lo spazio, il preced. \vec{k} era def. nella I z. di Brillouin.

Applichiamo a un cubo di volume con $L = \sqrt[3]{V}$ condizioni periodiche al bordo:

$\psi(x+L, y, z) = \psi(x, y, z)$, salvo per y e $z \Rightarrow$ è permesso un insieme discreto di vettori d'onda $\vec{q} = \frac{2\pi}{L} (m_x, m_y, m_z)$. \forall terna di interi m_x, m_y, m_z , \vec{q} non è limitato allo primo rame di B_+ , gli elettri sono compl. liberi.

In ogni volumetto $\left(\frac{2\pi}{L}\right)^3 = \frac{8\pi^3}{V}$ c'è un valore di \vec{q} permesso, ovvero uno stato $|\vec{q}\rangle$ che può ospitare max 2 elettroni.

Ovendo N_e elettri di valenza, riempiendo gli stati dal più basso, ci si fermerà a una sfera di raggio q_F tale che $\frac{1}{(8\pi^3/V)} 2\frac{4}{3}\pi q_F^3 = N_e \Rightarrow q_F = (3\pi^2 n)^{1/3}$

Le n tipiche sono dell'ordine di 10^{22} cm^{-3} nel Ca - 10^{23} nel berillio

Si può def. il raggio di una sfera contenente (in media) un elettrone: $m = \frac{1}{\frac{4}{3}\pi r_s^3}$

$\Rightarrow r_s = \left(\frac{3}{4\pi n}\right)^{1/3} = \left(\frac{9\pi}{4}\right)^{1/3} \frac{1}{q_F}$, di una mis. della dist. media pro elettrone da

1 \AA (Be) e 3 \AA (Cs), $q_F \in (6, 20) \text{ a.u.} \Rightarrow E_F = \frac{1}{2} q_F^2 \in 0.05, 0.5 \text{ a.u.} \Rightarrow 1.5, 15 \text{ eV}$

L'energia totale degli elettr. a $T=0$ si ottiene sommando l'energia di tutti i livelli

$E \leq E_F$ per la degenerazione. Detto $\mu_0 := \frac{E_F}{V}$:

$$\mu_0 = 2 \int_{K < K_F} \frac{d^3 k}{(2\pi n)^3} \frac{k^2}{2} = \frac{1}{n^2} \frac{k_F^5}{10} = \frac{3}{5} m E_F = 2 \int_0^{E_F} E g(E) dE$$

56

In un gas di Fermi non int., la prob di occup. del liv. E è dato da

$$f(E, T) = \frac{1}{e^{(E-\mu)/k_B T} + 1}, \text{ dove il pot. chimico } \mu \text{ è dato da } m = 2 \int_{-\infty}^{\infty} g(E) f(E, T) dE = n$$

$$\text{Una forma appross del pot. chimico è data da } \mu \approx E_F - \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 \frac{g'(E_F)}{g(E_F)}$$

$$\text{In 3D, per gli elettr liberi, } g(E) \propto \sqrt{E} : g(E) = \begin{cases} \frac{3}{4} \frac{m}{E_F} \left(\frac{E}{E_F}\right)^{1/2} & \text{se } E \geq 0 \\ 0 & \text{se } E < 0 \end{cases} \star$$

$$\Rightarrow \mu \approx E_F \left[1 - \frac{1}{3} \left(\frac{\pi k_B T}{2 E_F} \right)^2 \right] \quad \text{sviluppo di Sommerfeld}$$

Dunque, prima che T riesca a fondere un metallo, $\mu \approx E_F$, definendo $T_F = \frac{E_F}{k_B}$, si vede che μ differisce da E_F per un termine dell'ord di $(\frac{T}{T_F})^2$, $T_F \approx 10^{10} \text{ K}$

• Calore specifico per un metallo di elettr liberi

Sebbene μ cambi molto lentamente in T , l'energia per elettrone aumenta nella scala di $\sim 10^3 \text{ K}$. L'en. totale per elettrone si ottiene integrando:

$$\frac{u(T)}{m} = 2 \int_{-\infty}^{\infty} E g(E) f(E, T) \frac{1}{m} dE$$

Argomento intuitivo per cui l'aumento dell'energia totale è quadratico in $k_B T$:

L'intervallo di E in cui la dist. di Fermi a $T > 0$ è molto diversa da quella per $T=0$ è dell'ordine di $2g(E_F)k_B T$ intorno a $E_F \Rightarrow$ le $f(E, T)$ sono state stati a circa $E_F - k_B T$ e riempie stati a circa $E_F + k_B T \Rightarrow$

$$\Rightarrow \text{la var. di energia è } \propto 2g(E_F)k_B T \cdot k_B T = 2g(E_F)(k_B T)^2$$

$$\text{Lo sviluppo corretto di Sommerfeld è } \frac{E}{N} = \frac{u}{m} = \frac{u_0}{m} + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 \frac{2g(E_F)}{m}$$

$$\Rightarrow C_V(T) = \frac{\partial u}{\partial T} = \frac{\pi^2}{2} k_B^2 T 2g(E_F)$$

$$\text{e per gli elettr. liberi: } C_V(T) = \frac{\pi^2}{2} \left(\frac{k_B T}{E_F} \right) m k_B = \frac{\pi^2}{2} \left(\frac{T}{T_F} \right) m k_B$$

Dopo aver sostituito $g(E_F) \star$
che in E_F vale $\frac{3}{4} \frac{m}{E_F}$

Quindi, a tutte le ragionevoli, C_V è lineare in T ed è particolarmente rispetto al corrispondente valore classico $\frac{3}{2} m k_B$, se tutto lo spazio di Fermi contribuisce al C_V solo una buia di spessore $\propto T$, gli altri elettroni sono "congelati" dalla statistica di Fermi.

Il fatto che C_V sia trascurabile si può dedurre dal fatto che tutti i solidi sono composti e i soluzioni hanno stesso C_V (legato a gradi di libertà vibranti nucleari e non elettronici).

Per $T \rightarrow 0$, il C_V vibrante nucleare va a 0 come T^3 e si trascura rispetto all'elettronico che va come T , questo è un'altra conferma, a queste temperature, inoltre, i C_V per metalli alcalini (strati 4s) e nobili sono in accordo quantitativo con la th. di Sommerfeld.

Conduzione elettrica in un metallo di elettroni liberi

Consideriamo gli operatori quantistici \vec{r} , $\vec{v} = \frac{d\vec{r}}{dt}$, $\vec{p} = m\vec{v}$,

$$\vec{v} = \frac{i}{\hbar} [\hat{h}^e, \vec{r}] = -i\hbar/m \vec{\nabla} = \vec{p}/m$$

Se $u(\vec{r})$ è una funz. della posizione, $\vec{p}u - u\vec{p} = -i\hbar\vec{\nabla}u$

$$\Rightarrow \text{se } \hat{h}^e = \frac{p^2}{2m} + V(\vec{r}) \text{ è l'ham. degli el. liberi} \Rightarrow \vec{a} = \vec{v} = \frac{i}{m\hbar} [\hat{h}^e, \vec{p}] = \frac{i}{m\hbar} (\nabla p - p \nabla) = -\frac{1}{m} \vec{\nabla} V \Rightarrow \vec{F} = m\vec{a} \text{ se } \vec{F} = -\vec{\nabla} V$$

Per lo corrente, definiamo la dens. di carica elettronica $n(\vec{r}) = -e|\Psi(\vec{r})|^2$

$$\text{e il vett. dens. di corr. elettrica } \vec{J} = -\frac{ie\hbar}{2m} (\Psi \vec{\nabla} \Psi^* - \Psi^* \vec{\nabla} \Psi)$$

$$\text{per cui si ottiene } \vec{\nabla} \cdot \vec{J} = -\frac{\partial n}{\partial t}$$

Per un el. libero nel vol. V , $\Psi(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{-i(\frac{E}{\hbar}t - \vec{q} \cdot \vec{r})}$, $\vec{q} = \vec{p}/\hbar$ è il vett. d'onda

$$\Rightarrow \vec{J} = -\frac{e\hbar}{mV} \vec{q} = -\frac{e}{V} \vec{v}$$

Si può applicare lo statistico di Fermi ponendo le grandezze classiche e operatori quantistici solo se ci riferisce a pacchetti d'onda gaussiani di onde piene.

Con gli el. libri di Sommerfeld, si può definire un elettr. come un pacchetto d'onda gaussiano con indet. su \vec{p} dato da $\Delta p = \hbar \Delta q$ e su Δr tali da non violare l'indeterminazione e in modo che $\hbar \Delta q \ll \hbar q_F$; essendo $q_F = \frac{1}{r_{c_s}}$,

dovendo valere $\Delta p \Delta r \gg \hbar \Rightarrow \Delta r \gg r_{c_s}$ che è accettabile visto che r_{c_s} è dell'ordine delle dist. interatomiche, invece la conduzione avviene su cammini liberi medi dell'ordine di centinaia di \AA .

$$|\vec{J}_F| = \sqrt{\frac{2eF}{m}}$$



58

Nel modello di Sommer, a densità $n = N_e/V$, gli N_e elettroni occupano le onde piane in ordine di energia crescente secondo la statistica di Fermi

$$\Rightarrow \vec{J} = -N_e \left(\frac{e}{\hbar} \right) \langle \vec{v} \rangle = -ne \langle \vec{v} \rangle = -n \frac{e\hbar}{m} \langle \vec{q} \rangle, \quad \text{Dove } \langle \cdot \rangle \text{ è lo medio sulla}$$

In assenza di forze esterne, $\langle \vec{q} \rangle = 0$ perché ad ogni \vec{q} corrisponde un $-\vec{q}$ occupato.

In presenza di un \vec{E} esterno uniforme e cost. nel tempo, $\frac{d\vec{q}}{dt} = \frac{m\vec{a}}{\hbar} = -\frac{e}{\hbar} \vec{E}$

\Rightarrow Il vett. d'onda corrISP. a ogni stato occupato da un elettrone acquista una componente che cresce linearm. nel tempo in direz. opposta al campo (perché la corica dell'elettrone è $<0>$) $\Rightarrow \vec{q} = \vec{q}_0 - \frac{e}{\hbar} \vec{E}t$, dove \vec{q}_0 è il valore (a medio nullo sulla distrib.) corrISP. all'istante d'occasione di \vec{E}

$$\Rightarrow \langle \vec{q} \rangle = -\frac{e}{\hbar} \vec{E} \Rightarrow \vec{J} = -ne \langle \vec{v} \rangle = n \frac{e^2}{m} \vec{E}t \text{ che crescerebbe col tempo}$$

Si introduce un tempo di rilassamento τ (quindi un impreciso meccanismo di collisione)

$$\Rightarrow \text{Si ottiene lo stesso risultato di Drude } \vec{J} = -ne \langle \vec{v} \rangle = n \frac{e^2 \tau}{m} \vec{E}$$

L'uso delle distrib. di Fermi conserva i buoni risultati di Drude e corregge i risultati errati.

Con la distrib. di Fermi si ha un cammino libero medio $\ell = v_F \tau$ diverso da quello di Drude.

La variazione $\delta \vec{q} = -\frac{e\tau}{\hbar} \vec{E}$, comune a tutti gli elettroni, produce un cambiamento netto di occupazione in una buccia di spessore $\frac{e\tau}{\hbar} |\vec{E}|$ alla superf. di Fermi: nella sfera ci sono stati che mediamente sono sempre occupati.

