

SOLID STATE PHYSICS

**Prof. Li Bassi A.
A.A. 2023/24**

Burattini Michelangelo

CRISTALLI

IDEAL CRYSTAL: disposizione periodica di atomi,ioni,molecole con:

- ordine a lungo raggio delle posizioni atomiche
- simmetria traslazionale
 - la struttura atomica rimane invariante per traslazioni discrete attraverso un vettore T_h
 - il gruppo traslazionale è rappresentato da un reticolo spaziale noto come **reticolo di Bravais**

→ approssimazioni che uso: nessun difetto, estensione ∞ , posizioni medie

BRAVAIS LATTICE: insieme discreto e infinito di punti (nodi del reticolo)

definiti come somme intere di vettori base o vettori del reticolo primitivo (PLV's)

$$\vec{r} = n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 + n_3 \vec{a}_3 \quad (30)$$

coeffienti interi

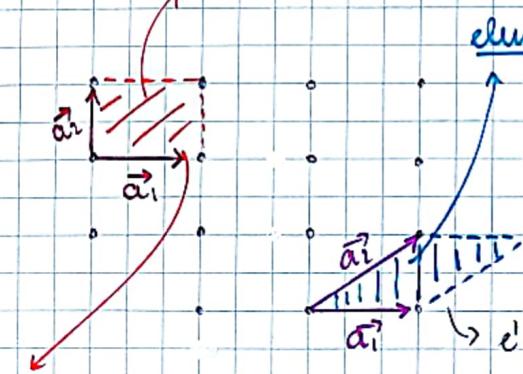
vettori su piani diversi (non coplanari)

→ questo è il modello per un **CRISTALLO CONGELATO**: non ha vibrazioni dei nuclei (o degli ioni)

primitive cell (unit cell) → perché il vettore unisce i punti più vicini

elementary cell (unit cell)

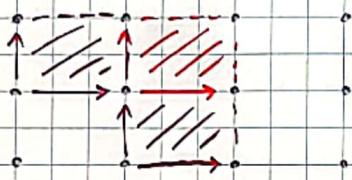
→ posso scegliere i vettori che voglio e tale scelta non è unica



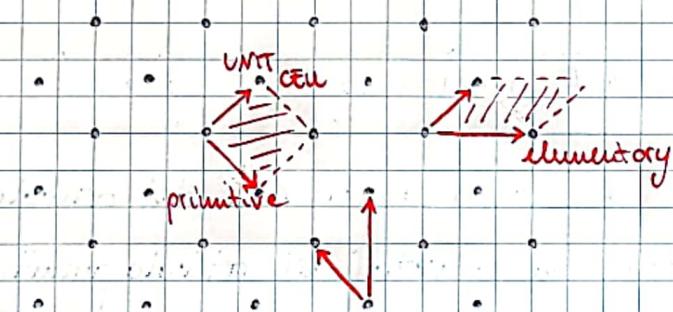
→ è sempre generata da vettori primitivi

tale area (in 2D) o volume (in 3D) è detta **UNIT CELL** (può avere definizioni diverse a seconda del libro e del tipo)

Traslando le unit celli modificando i coefficienti n genera tutto lo spazio del cristallo senza vuoti e senza sovrapposizioni

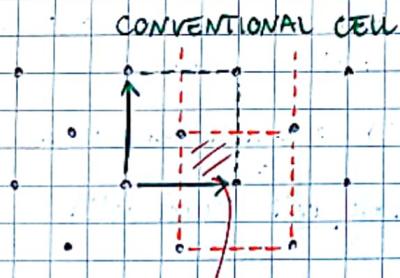


Immaginiamo ora di avere un reticolo come un punto aggiuntivo al centro di ogni cella \rightarrow si dimostra che tale reticolo è un reticolo di Bravais



le celle unitarie generate da vettori primativi hanno tutto lo stesso volume (o la stessa area) per definizione; infatti esse ricoprono tutto il cristallo

Nel caso precedente è comodamente scegliere una cella + grande:



\rightarrow tale cella è detta CONVENTIONAL CELL
e non è una UNIT CELL perché i due vettori che la generano NON SONO PRIMITIVI

il punto all'interno della cella non può essere generato dai vettori disegnati

Se traslo tale cella tramite vettore di Bravais riesco a generare tutto il cristallo ma avrò delle sovrapposizioni \rightarrow a volte è una scelta comoda!

Nel seguente caso:

BCC

(body centered cubic)

conventional cell

primitive cell \rightarrow poliedro

\Rightarrow è più conveniente usare una conventional cell
(perché ha una forma più comoda) e aggiungere poi il
punto nel centro

FCC

(face centered cubic)



(aggiungo punti al centro di ogni faccia)

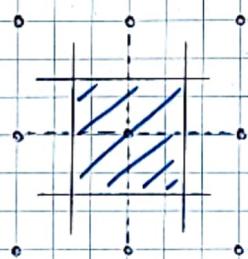
primitive vectors

Se metto in un reticolo di Bravais tutti i punti sono equivalenti: cioè
che, se mi metto in uno di questi punti e guardo attorno quello che vedo è
la stessa cosa a prescindere dal punto in cui mi penziovo (il paesaggio,
l'ambiente è lo stesso).

La stessa cosa per un BCC. È una conseguenza della definizione e si può
dimostrare.

Consideriamo un'ulteriore cella, detta

WAGNER - SEITZ CELL



e' anche una UNIT CELL

1) misco i punti più vicini (---)

2) taglio i segmenti con dei

piani \perp nel loro punto medio

3) il volume che ottengo è la

Wagner-Seitz cell



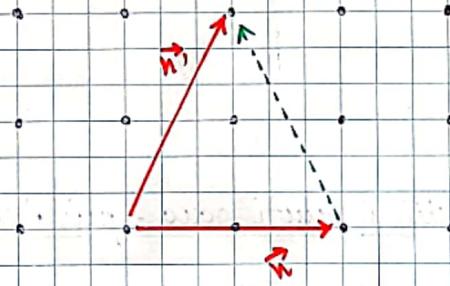
ha le stesse proprietà della unit cell,
ma non è generata da vettori primitivi

La cella di Wigner ha la stessa simmetria (cioè le stesse proprietà di simmetria) del cristallo di Bravais (**FULL SYMMETRY**)

→ La simmetria è molto importante nei cristalli

Mentre, il volume netto da una cella di Wigner e' che essa è formata dal volume + vicino ad un punto rispetto agli altri

TRASLAZIONE



$$T_{\vec{w}} \vec{w} = \vec{w}^i - \vec{w}$$

un'operazione di simmetria è un'operazione che non varia il reticolo: la traslazione è un'operazione di simmetria

→ posso scegliere qualsiasi punto di partenza, ad esempio l'origine

$$T_{\vec{w}} \vec{o} = \vec{w}^i$$

→ ogni traslazione tramite un vettore di Bravais non varia il sistema e quindi il sistema è invariante **per** traslazione associata al vettore di Bravais

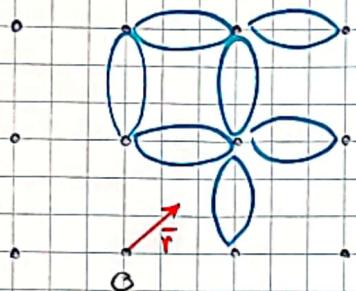
Consideriamo ora un cristallo semplice costituito da un solo ione:

IONE = nucleo + elettroni del core

In realtà ho anche gli elettroni che "vagano" nel reticolo

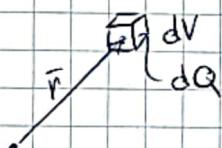
⇒ posso definire delle proprietà locali che dipendono dalla posizione

LOCAL PROPERTIES (OBSERVABLE in quantum ph.)



$$f(\bar{r})$$

Un esempio e' la DENSITA' DI CARICA $\rho(\bar{r})$: se ho legami covalenti avrò una concentrazione di elettroni maggiore nei legami \Rightarrow non ho una concentrazione di elettroni uniforme e posso definire la distribuzione



per un punto la densità sarà carica infinitesima nel volume infinitesimo attorno al punto definito da \bar{r}

esempio:

$|\Psi_i(\bar{r})|^2$ è la ^{densità di} probabilità di avere l'elettrone in una certa posizione

$$\Rightarrow \sum_i |\Psi_i(\bar{r})|^2 \quad \forall \text{ elettrone e ne moltiplico per la carica dell'elettrone}$$

$$\Rightarrow -e \sum_i |\Psi_i(\bar{r})|^2 = \rho(\bar{r}) \quad \text{ottengo la densità di carica.}$$

ritornando alla $\rho(\bar{r})$, essa non è uniforme nella unit cell ma è periodica se traslo per n vettori di Bravais \rightarrow

\Rightarrow se il sistema è invariante nella traslazione, tutte le grandezze finché definite all'interno della unit cell possono avere la forma che voglio, ma sono periodiche nel cristallo

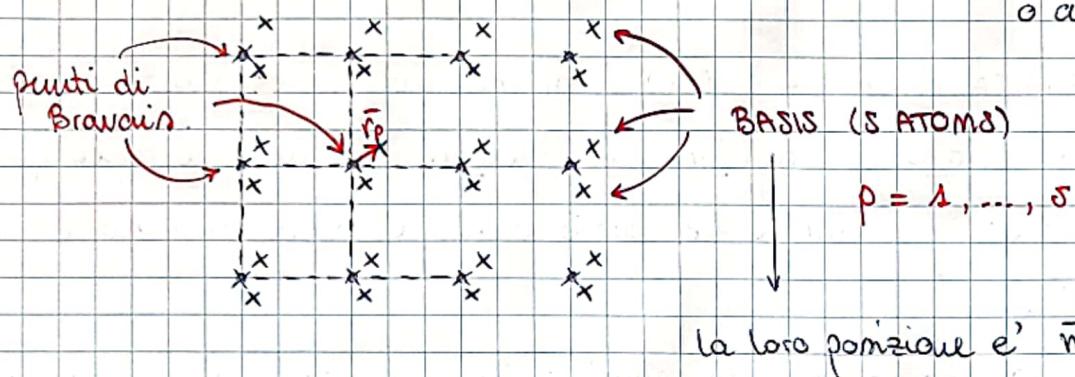
$$\rightarrow \rho(\bar{r}) = \rho(\bar{r} + \bar{n})$$

posso fare un'analisi 3D di Fourier !!!

Δ COMPLEX CRYSTALS (CR. WITH A BASIS)

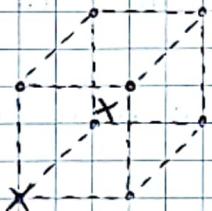
Consideriamo un cristallo di Bravais ideale + un ulteriore atomo in posizione diversa in ogni unit cell (ovviamente deve essere periodico) in ogni cella)

o anche + di uno



Se consideriamo il cristallo con le x, esso non è un cristallo di Bravais: per usare la rappresentazione di Bravais devo usare Bravais + basis atoms
 \rightarrow la maggior parte dei cristalli sono cristalli complessi (grafite, mica, ...)

Anche il BCC lo possiamo vedere in questo modo



posso considerarlo in due modi

- conventionnal + basis di 2 atomi
- bravais lattice (perché lo è!)

Δ DIFETTI

Un cristallo reale è quindi descritto dal reticolo di Bravais + basis atoms; ma un cristallo reale non è perfetto, ma presenta dei **DIFETTI**, che sono importantissimi per la fisica del cristallo

\rightarrow posso dividerli a seconda di cosa è la causa che li genera e del tipo

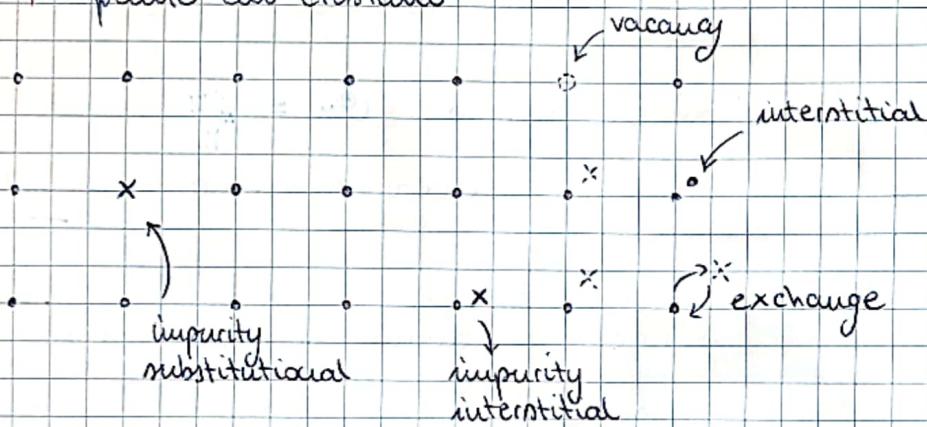
- POINT DEFECTS

vacancy → mi manca un atomo nel reticolo in un qualche punto

interstitial → ho un atomo in più che non è nel reticolo (non si ripete e quindi non è una base)

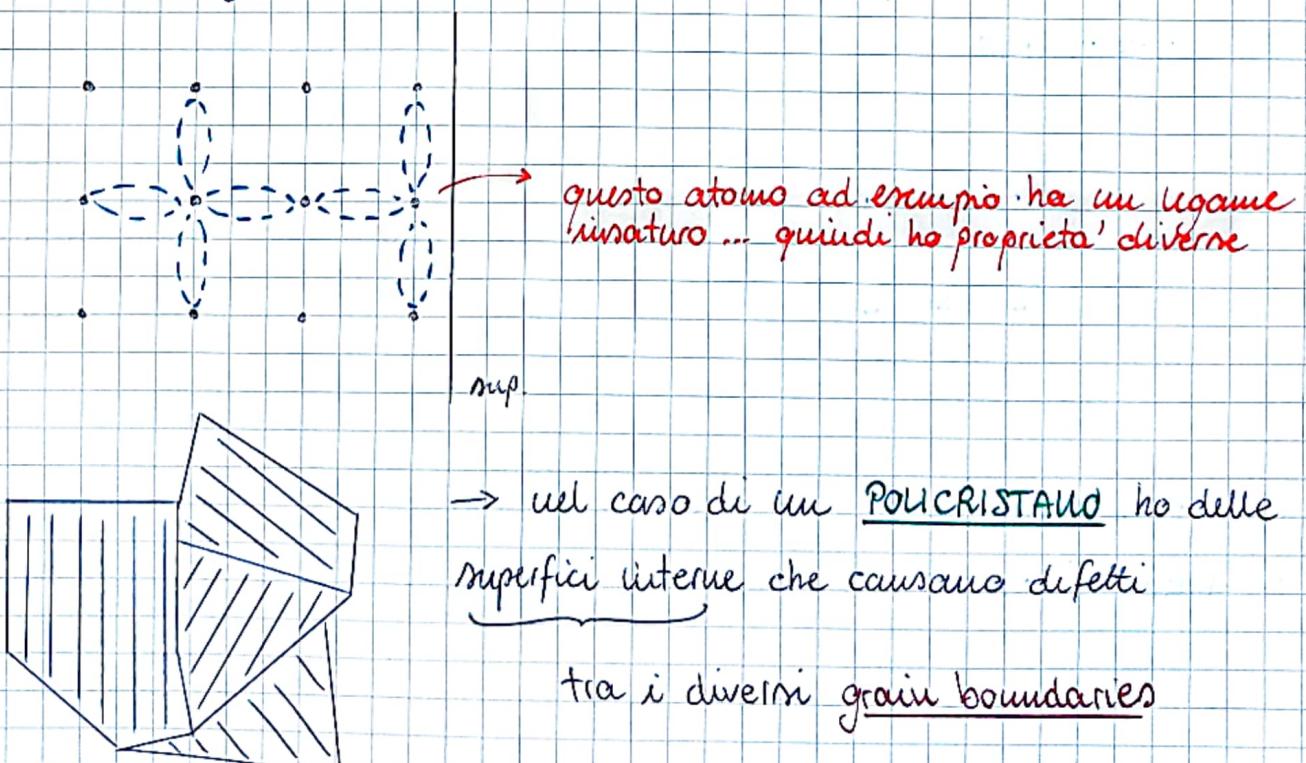
impurity → ho un atomo di un elemento diverso e può essere **interstitial** oppure **substitutional** a seconda che sia vicino o sostituisca la specie nel reticolo

exchange → l'atomo del cristallo si inverte con il boro in un certo punto del cristallo



- LINE DEFECTS : ho le edge dislocations e le screw dislocations

- SURFACE DEFECTS → gli atomi alla superficie si comportano diversamente



POINT SYMMETRIES

Mentre una traslazione muove tutto il cristallo (che si sovrappone con se' stesso), la simmetria di punto fa sì che **almeno un punto non si muova**

↳ in un reticolo di Browais semplice

1) INVERSION



→ ce l'ho sempre in un reticolo di Browais

→ l'origine rimane ferma

2) ROTATIONS di ordine n cioè di un angolo $\Theta_n = \frac{2\pi}{n}$

in un cristallo le uniche possibilità per avere simmetria sono 2, 3, 4, 6



→ rotazione attorno all'asse I al foglio
(ci sono dimostrazioni che non posso avere
ordine 5: non ci sta un pentagono e non
riesco a riempire lo spazio)
↳ dimostrazione nel libro italiano.

3) REFLECTIONS



piano I al foglio

→ non c'è detto che possa
avere riflessione rispetto tutti
i piani

4) ROTINVERSIONS → rotazione + inversione

5) ROTOREFLECTIONS → rotazione + riflessione

tutte queste operazioni godono di certe proprietà $AA^{-1} = I$, $A(BC) = (AB)C$,
e in generale non godono della proprietà commutativa $AB \neq BA$

(ESERCITAZIONE 21/02)

7 CRYSTALLINE SYSTEMS (SYNORIES)

14 BRAVAIS LATTICES

queste sono le combinazioni possibili di translation symmetries + point symmetries

Se abbiamo una base poniamo di introdurre nuove operazioni di simmetria (SCREW AXIS, GLIDE PLANE) → vedi libro x approfondire

32 POINTS GROUPS

→ 230 SPACE GROUPS



dal punto di vista della simmetria ho "solo" 230 possibilità

inoltre, a volte, i cristalli possono essere classificati a seconda dei legami che presentano e non secondo la simmetria



basta guardare la distribuzione di carica $p(\vec{r})$

1) METALS: la variazione Δp all'interno della unit cell è molto piccola

la funzione d'onda di un elettrone libero è $A e^{ikx}$ (plane wave)

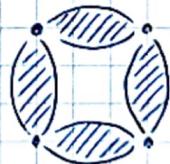
$$\text{e l'energia è } E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$$



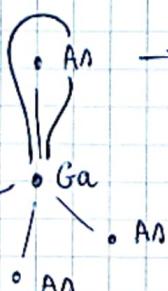
il modulo è ①

⇒ la probabilità è ovunque

2) IONIC CRYSTALS: ha molti elettroni vicini agli atomi e pochi nel mezzo



3) COVALENT SOLIDS: p è ANISOTROPICA



→ attira di più gli elettroni

4) 'INTERMEDIATE' SOLIDS

5) VAN DER WAALS (VdW) SOLIDS

le forze fra gli atomi sono molto deboli (vdw forces) ad esempio nei gas (Ar) a temperature molto basse solidificano in cristalli

consideriamo due atomi isolati:



la distribuzione di carica attorno ad ogni atomo è circa uniforme, con delle **fluttuazioni** ↴

creano un doppio fluttuante che può generare attrazione (forze di VdW) debole

ecco perché @ RT è un gas

6) MOLECULAR CRYSTALS: cristalli formati da molecole con legami covalenti che si legano fra loro con legami + deboli (es.: $\text{H}_2\text{O} \cdots \underbrace{\text{H}_2\text{O} \cdots \text{H}_2\text{O}}$) come i legami a idrogeno

nel ghiaccio

oppure anche nel caso della grafite

ha un cristallo molecolare



COHESIVE ENERGY: è l'energia necessaria per rompere tutti i legami, diviso il numero di atomi \rightarrow è un'energia per atomo [eV/atom = eV/Å]

es.: VdW solids \rightarrow ~ meV/Å

($kT = 25 \text{ meV}$) @ RT

Un'altra particolarità dei cristalli è che posso misurare le grandezze direttamente nella cella (e non nell'intero cristallo) vista la periodicità

$$\bar{P} = \frac{1}{V_p} \int_{V_p} p(\vec{r}) d\vec{r}$$

che e' la densita' di carica media della unit cell

lo stesso vale per la **POLARIZZAZIONE**:

$+q_0$

d

$-q_0$

il dipolo elementare e' qd ; in un ionic crystal ho

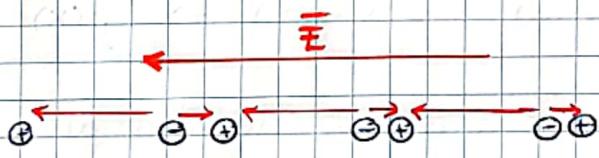


\Rightarrow tutti i dipoli mi cancellano

\Rightarrow la polarizzazione e' \emptyset perch'e' nell'intero cristallo la media dei dipoli e' \emptyset

Se applichi un campo elettrico \bar{E} allora

da cui ricavo la relazione



$$\bar{P} = \epsilon_0 \chi \bar{E}$$

\hookrightarrow suscettivita' dielettrica.

$$P_i = \epsilon_0 \sum_j \chi_{ij} E_j$$

e' un tenso: come le componenti del primo vettore sono rapportate alle componenti del secondo

vettore (3 camp.)

vettore (3 camp.)

\Rightarrow se la suscettivita' e' uno scalare, allora

\downarrow

\downarrow

\bar{P} ed \bar{E} hanno la stessa direzione

nel caso + generale questa cosa non e' vera! soprattutto nei cristalli

ad esempio considerando una rotazione he:

$$\chi'_{ij} = \sum_{k,s} \alpha_{ik} \alpha_{js} \chi_{ks}$$

i vettori rimangono uguali, ma sono le componenti che cambiano

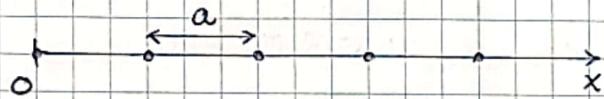
$$\stackrel{|}{=} \chi_{ij}$$

se ho simmetria!

es.: ISOTROPIC $\begin{bmatrix} \chi & 0 & 0 \\ 0 & \chi & 0 \\ 0 & 0 & \chi \end{bmatrix}$

RAPPRESENTAZIONE DI FOURIER

consideriamo una **local observable** (usiamo p , ma potrebbe essere qualunque) periodica nel reticolo cristallino che è invariante alla traslazione tramite uno dei vettori di Bravais. Iniziamo considerando [10]



$p(x) = p(x+na)$ è una funzione periodica che posso scrivere come somma di funzioni armoniche (**in serie di Fourier**) di più \cos e \sin usando la notazione di Eulero $e^{i\theta} = \cos\theta + i\sin\theta$

$$\Rightarrow p(x) = p(x+na) \Rightarrow p(x) = \sum_n p_n e^{i \frac{2\pi}{a} n x} \in \mathbb{C} \text{ (vedi)}$$

dove il coefficiente dell'armonica n -esima è dato da:

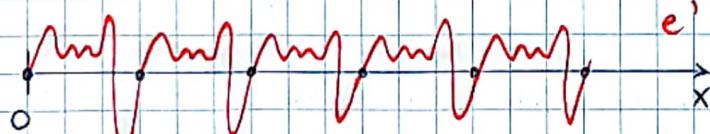
$$p_n = \frac{1}{a} \int_0^a p(x) e^{-i \frac{2\pi}{a} n x} dx \in \mathbb{C} \text{ in generale}$$

simmetria hermitiana

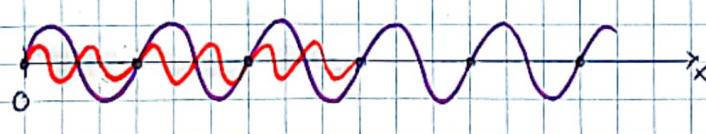
$$\text{Ci dimostra che se } p(x) \in \mathbb{R} \Rightarrow p_n^* = p_{-n} \quad n \in \mathbb{Z}$$

$$\begin{aligned} e^{i \frac{2\pi}{a} n x} &= \cos\left(\frac{2\pi}{a} n \cdot x\right) + i \sin\left(\frac{2\pi}{a} n \cdot x\right) \quad \text{per} \quad \lambda_n = \frac{a}{n} \\ &= \cos\left(\frac{2\pi}{\lambda_n} x\right) + i \sin\left(\frac{2\pi}{\lambda_n} x\right) \end{aligned}$$

In pratica sommo tante armoniche di periodo a , $\frac{a}{2}$, $\frac{a}{4}$, ...



e' la funzione iniziale



armonica fondamentale (periodo = a)
e com'via... con ampiezze diverse
che dipendono da p_n

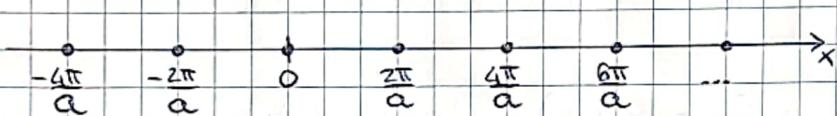
cambiamo notazione ponendo $g_m = \frac{2\pi}{\lambda_m}$ detto vettore d'onda anche se
grandezza scalare

$$= \frac{2\pi n}{a}$$

ottengo così $p(x) = \sum_n p_n e^{inx}$

(il reticolo di Bravais a volte è detto **DIRECT LATTICE** perché è definito nello spazio diretto)

definisco un **RECIPROCAL LATTICE** come:



lo spazio dipende da $\frac{1}{a}$

→ è il ret di tutti i vettori d'onda delle onde piene con la stessa periodicità del reticolo di Bravais (è una def.)

$$p(x) = \sum_n p_n e^{i \frac{2\pi n}{a} x}$$

$$\Rightarrow p(x+ma) = \sum_n p_n e^{i \frac{2\pi n}{a} (x+ma)}$$

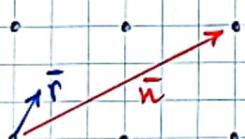
per non confonderci
con n di Fourier

$$= \sum_n p_n e^{i \frac{2\pi n}{a} x} e^{i \frac{2\pi n}{a} \cdot am}$$

è e' periodica

Adesso generalizziamo considerando un cristallo **[3D]**:

$$\vec{n} = n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 + n_3 \vec{a}_3$$



propri locali periodiche $\Leftrightarrow p(\vec{r}) = p(\vec{r} + \vec{n})$
e quindi uso Fourier:

$$p(\vec{r}) = \sum_{\vec{g}} p_{\vec{g}} e^{i \vec{g} \cdot \vec{r}}$$

plane wave

\vec{g} direzione di propagazione
 \vec{g} wave fronts

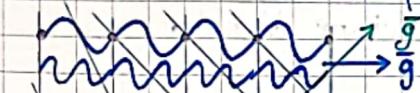
$$p_{\vec{g}} = \frac{1}{V_p} \int_{V_p} p(\vec{r}) e^{-i \vec{g} \cdot \vec{r}} d\vec{r}$$

$$\lambda = \frac{2\pi}{|\vec{g}|}$$

\vec{g} dà 2 informazioni
direzione periodo

→ ora la periodicità è in ogni direzione

→ periodicità lungo questa direzione



anche lungo questa direzione



anche lungo questa direzione

→ ho varie possibilità di periodicità

→ in questo caso il reciproco lattice è formato da tutti i \bar{g}

② 1D: $g_n = \frac{2\pi}{a} n$ allora se $\bar{a}_1 \perp \bar{a}_2 \perp \bar{a}_3$ ho che:

③ 3D: $\bar{g} = 2\pi \left(\frac{n}{a_1} \bar{a}_1 + \frac{k}{a_2} \bar{a}_2 + \frac{l}{a_3} \bar{a}_3 \right)$ (la derivo empiricamente^{III})

(n, k, l) sono detti **INDICI DI MILLER** (usati spesso nella difrazione)

se invece $\bar{a}_1, \bar{a}_2, \bar{a}_3$ non sono \perp , definisco 3 vettori primitivi del RL.

$$\begin{aligned}\bar{b}_1 &= \frac{\bar{a}_2 \times \bar{a}_3}{|\bar{a}_1 \cdot (\bar{a}_2 \times \bar{a}_3)|} = \frac{\bar{a}_2 \times \bar{a}_3}{V_p} \quad [m^{-1}] \\ \bar{b}_2 &= \frac{\bar{a}_3 \times \bar{a}_1}{V_p} \quad [m^{-1}] \\ \bar{b}_3 &= \frac{\bar{a}_1 \times \bar{a}_2}{V_p} \quad [m^{-1}]\end{aligned}$$

allora ottengo che $\bar{g} = 2\pi (n \bar{b}_1 + k \bar{b}_2 + l \bar{b}_3)$ che non dimostriamo

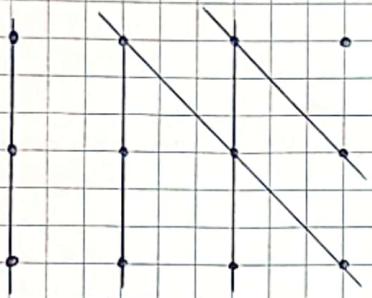
(se sono perpendicolari, la formula si riduce alla precedente)

$$p(\bar{r} + \bar{n}) = \sum_{\bar{g}} p_{\bar{g}} e^{i\bar{g} \cdot (\bar{r} + \bar{n})} = \sum_{\bar{g}} p_{\bar{g}} e^{i\bar{g} \cdot \bar{r}} \cdot \underbrace{e^{i\bar{g} \cdot \bar{n}}}_{1 \text{ (è facile verificarlo per } \perp\text{)}} = p(\bar{r})$$

in alcuni libri definisco i vettori del R.L. come i vettori che soddisfano:

$$e^{i\bar{g} \cdot \bar{n}} = 1$$

↓
vettori del reticolo



$$e^{i\bar{g} \cdot \bar{n}} = 1$$

$\bar{g} \cdot \bar{n}$ vuol dire calcolare il valore dell'onda piana nella posizione del punto del reticolo

→ tale valore è costante in ogni punto del reticolo: ovvio: i punti sono sempre sui fronti d'onda perché l'onda piana ha la **stessa periodicità** del cristallo

PROPRIETÀ

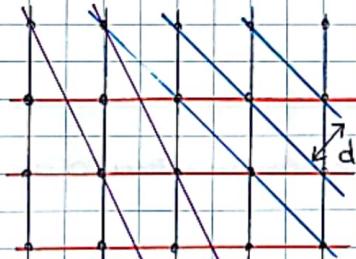
1) RL È UN RETICOLO DI BRAVAIS (le dimostrazioni sono nel libro)

2) il RL dell'RL è il DIRECT LATTICE $a \rightarrow \frac{2\pi}{a} \rightarrow \frac{2\pi}{2\pi/a} = a$!

3) $V_{p,RL} = \frac{(2\pi)^3}{V_p}$

$$\frac{2\pi}{a} \cdot \frac{2\pi}{a} \cdot \frac{2\pi}{a} = \frac{(2\pi)^3}{a^3} = \frac{(2\pi)^3}{V_p}$$

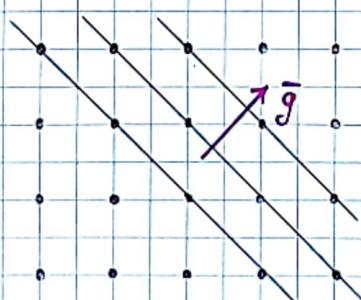
4) dato un DIRECT BRAVAIS LATTICE e data una famiglia di LATTICE PLANES...



famiglia di piani del reticolo
famiglia ...
famiglia ...
famiglia ...

minore è la distanza d tra i piani della stessa famiglia, minore è la densità di punti del reticolo su quei piani

... $\exists \bar{g} \perp$ piani

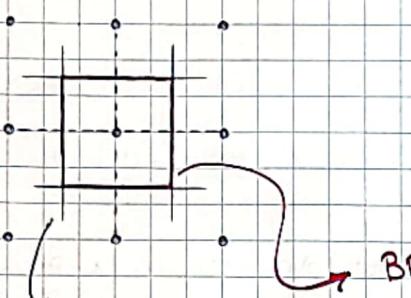


questo vettore \bar{g} esiste sempre

(è ovvio dalla definizione vista prima)

5) $d_{hk\ell} = \frac{2\pi}{|\bar{g}_{hk\ell}|}$

Ora consideriamo un R.L (e' un Bravais):

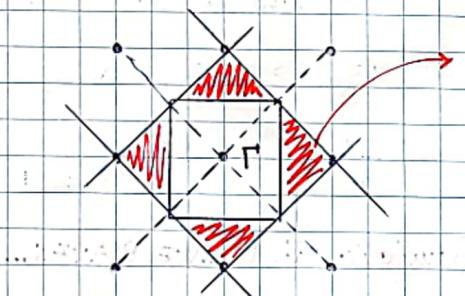


Scegliamo un punto e calcoliamo
la W-S cell del RL

BRILLOUIN ZONE e' la Wagner-Seitz cell del reciproco
questi piani sono detti

BRAGG PLANES

In realtà quella e' la 1st BRILLOUIN ZONE perché posso trovare anche quella del
secondo ordine



2nd BRILLOUIN ZONE

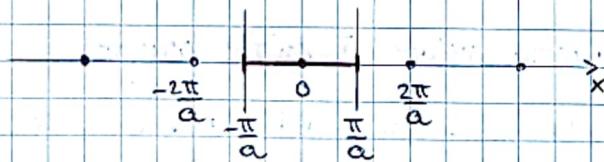
... e così via con la 3rd, la 4th...

posso anche vedere come le zone:

- 1° → posso arrivarci senza attraversare alcun piano di Bragg
- 2° → ... attraversando un piano di Bragg
- 3° → ... " due piani di Bragg

Nel caso 10:

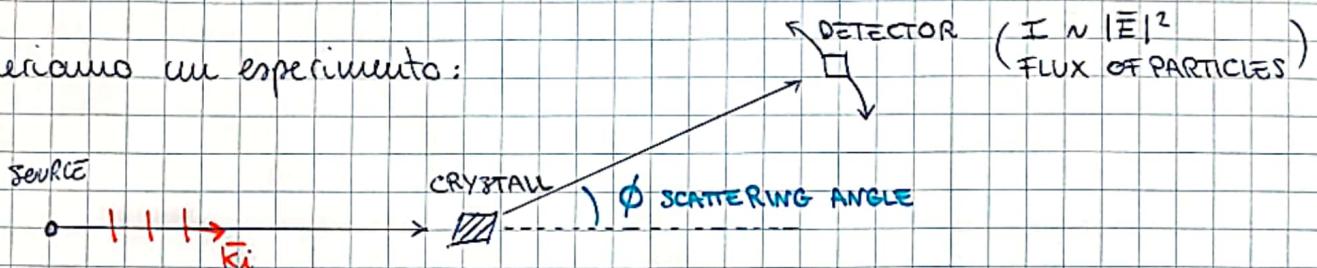
BRILLOUIN ZONE



SCATTERING THEORY

DIFFRAZIONE

consideriamo un esperimento:

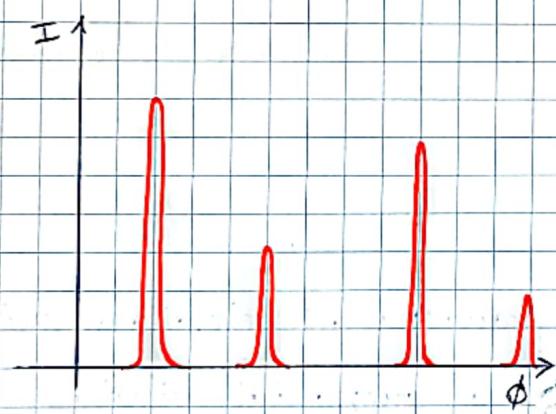


La sorgente emette ELETTRONI o NEUTRONI o PHOTONI (X-RAYS) collimati in una ben precisa direzione e in maniera monocromatica

meas ↓

stessa frequenza per i raggi-x	stessa ENERGIA per le particelle ⇒ stessa lunghezza d'onda di De Broglie
-----------------------------------	--

il risultato dell'esperimento è una funzione $I(\phi)$



⇒ il cristallo concentra le onde scatterate in determinate direzioni

↓
Braevain lattice differenti danno risultati differenti sulla posizione dei picchi

mentre l'altezza dei picchi fornisce informazioni sui bandi

alla sorgente, nel caso di X-RAYS ha $\bar{E}_i = \bar{E}_0 e^{i\vec{k}_i \cdot \vec{r}_{\text{incidente}}} e^{-i\omega t}$

Tale grandezza è reale, anche se matematicamente è rappresentata con un numero complesso perché mi permette di avere una notazione più facile

$$|\vec{k}_i| = \frac{2\pi}{\lambda} \quad \text{e} \quad \lambda \cdot v = c \quad \Rightarrow \quad \bar{E}_{ph} = h\nu \quad \text{e} \quad \nu = \frac{\omega}{2\pi}$$

alla sorgente, nel caso di particelle ho $\Psi = A e^{i \vec{k}_i \cdot \vec{r}} e^{-i \omega t}$:
simile al caso precedente

- ma Ψ e' scalare, \vec{E} e' vettoriale

- ma se per E il significato era dato dalla Rel. 3, per Ψ dal $|\Psi|^2$

l'energia, in questo secondo caso, e' $E = \frac{p^2}{2m} = \frac{\hbar^2 |\vec{k}|^2}{2m}$

e poi ho $\lambda_{\text{obs}} = \frac{\hbar}{p}$ (n. A per elettroni e neutrini)

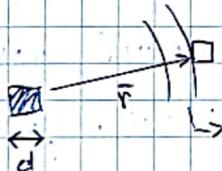
$$\omega = \frac{E}{\hbar}$$

- X-RAYS \rightarrow penetrano nel cristallo e forniscono informazioni relative a tutto il cristallo e alla sua struttura interna interagendo con le cariche
- ELETTRONI \rightarrow vengono respinti dagli elettroni interni al cristallo, penetrano poco e vengono respinti fornendo informazioni sulla superficie del cristallo
- NEUTRONI \rightarrow emettono neutrini penetrano dritto, ma sono difficili da generare e non interagiscono con le cariche ma con i nuclei tramite forze nucleari

quindi, ricapitolando le ipotesi ho:

a) MONOCHROMATIC

1) FAR-FIELD APPROXIMATION



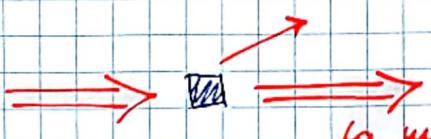
$d \ll r$ la grandezza del cristallo e' molto minore della distanza di questo dal detector

\rightarrow sotto questa ipotesi le onde sferiche le tratta come piane

2) BORN APPROXIMATION = 1ST ORDER APPROXIMATION

ogni particella interagisce con il cristallo una sola volta (lo stesso per il z_m)

questa approssimazione e' valida perche' la probabilita' di avere un'interazione col cristallo e' molto bassa \Rightarrow avere due e' molto poco probabile



La maggior parte non interagisce con il cristallo

3) NO SMALL ANGLES

la ragione principale e' dovuta al fatto che, come appena detto, la maggior parte del campo prosegue nella direzione

4) ELASTIC SCATTERING



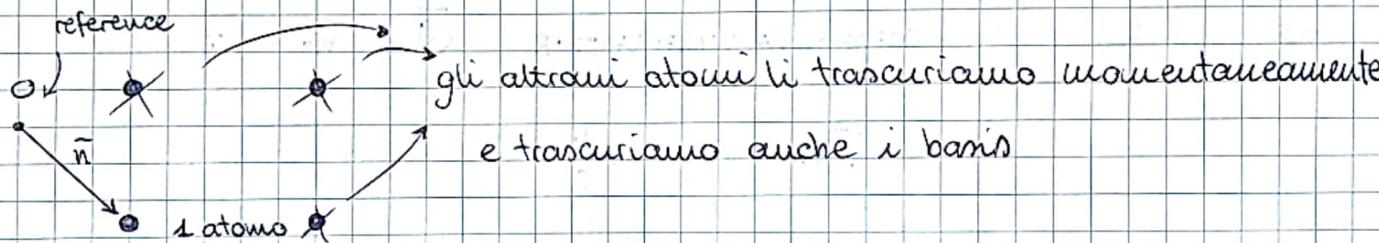
lo scattering e' elastico ne la lunghezza d'onda dell'onda riflessa e' la stessa di quella incidente

cioe' $|\vec{k}_i| = |\vec{k}_s| \Rightarrow$ cambia direzione, ma non energia

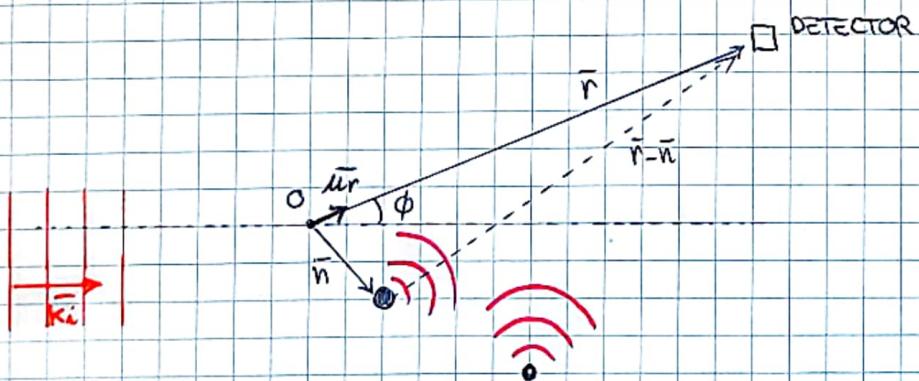
- nel caso X-RAYS useremo il VON LAUE SEMIEMPIRICAL APPROACH

- nel caso di particelle, invece, l' EQUAZIONE DI SCHRÖDINGER

VON LAUE



quindi l'esperimento che configuro e' il seguente:



in campo lontano i due angoli del triangolo sono circa uguali perch'e' $\vec{r} \gg \vec{n}$

quando l'onda piana incidente colpisce l'atomo, esso diventa la sorgente di un'onda sferica (questo succede /atomo) che raggiunge il detector (se non piu' interferiscono)

Ma perche' un atomo genera un'onda sferica?

Un atomo è modellabile come un nucleo + elettroni che lo circondano

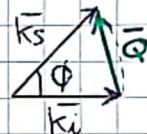


quando il campo incide sull'atomo, il campo elettrico fa oscillare le cariche (positive e negative) ottenendo un **dipolo oscillante**: a grande distanza un dipolo oscillante genera un'onda sferica

$$\text{Punto } k = |k_s| = |\vec{k}_s|$$

$$\vec{k}_s = k \bar{u}_r \quad \text{SCATTERED WAVE-VECTOR (vero in FAR-FIELD APP.)}$$

$$\text{posso poi definire lo SCATTERING WAVE VECTOR} \quad \vec{Q} = \vec{k}_s - \vec{k}_i$$



$$|\vec{Q}| = 2k \sin \frac{\phi}{2} \quad \text{lo derivo perché } |\vec{k}_s| = |\vec{k}_i|$$

$\vec{E}_n(\vec{r}) = A \vec{E}_0 e^{i\vec{k}_i \cdot \vec{n}}$ e' il campo elettrico che investe l'atomo e produce
il dipolo oscillante che produce l'onda sferica
manca un termine che esprime l'onda riflessa sferica $\frac{e^{ikr}}{r}$ decresce con r

$$\Rightarrow \boxed{\vec{E}_n(\vec{r}) = A \vec{E}_0 e^{i\vec{k}_i \cdot \vec{n}} \cdot \frac{e^{ik(\vec{r}-\vec{n})}}{|\vec{r}-\vec{n}|} \quad \forall \text{ atomi}}$$

\Rightarrow per considerare tutti gli atomi faccio la somma e poi $| \cdot |^2$ per avere l'I.

$$|\vec{r}-\vec{n}| = \sqrt{(\vec{r}-\vec{n}) \cdot (\vec{r}-\vec{n})} = \sqrt{r^2 - 2\vec{r} \cdot \vec{n} + n^2} = r \sqrt{1 - \frac{2\vec{r} \cdot \vec{n}}{r^2} + \frac{n^2}{r^2}}$$

se $\vec{r} \gg \vec{n} \Rightarrow |\vec{r}-\vec{n}| \approx r$ (order approx.)

$$\text{uso Taylor } \sqrt{1-x} \stackrel{x \rightarrow 0}{=} 1 + \frac{x}{2} \Rightarrow |\vec{r}-\vec{n}| \approx r \left(1 - \frac{\vec{r} \cdot \vec{n}}{r^2}\right) = r - \frac{\vec{r} \cdot \vec{n}}{r}$$

quindi ho che $k|\bar{r}-\bar{n}| \approx kr - k\bar{n} \cdot \bar{n} = kr - k_n \cdot \bar{n}$

$$\Rightarrow \bar{E}_{\bar{n}}(\bar{r}) \approx A\bar{E}_0 e^{ik\bar{n} \cdot \bar{r}} \frac{e^{ikr}}{r} e^{-ik_n \cdot \bar{n}} = A\bar{E}_0 e^{ikr} \frac{e^{-ik_n \cdot \bar{n}}}{r} e^{-i\bar{Q} \cdot \bar{n}}$$

se considero tutti gli atomi ottengo un'onda del tipo:

$$\bar{E}(\bar{r}) = \sum_{\bar{n}} A\bar{E}_0 e^{ikr} \frac{e^{-i\bar{Q} \cdot \bar{n}}}{r} = A\bar{E}_0 \frac{e^{ikr}}{r} \sum_{\bar{n}} e^{-i\bar{Q} \cdot \bar{n}}$$

e' l'onda che raggiunge il rilevatore

$$\Rightarrow I \sim \left| \sum_{\bar{n}} e^{-i\bar{Q} \cdot \bar{n}} \right|^2$$

questo termine mi dà informazione nulla fare
(se lo cancellavo approssimando allo zero ordine perdo la informazione)

Esercitazione 28/02

Roma fare analogo per le particelle, considerando:

$$\Psi_i(\bar{r}) = A e^{ik_i \cdot \bar{r}} e^{-i\omega t}$$

e dobbiamo risolvere l'equazione tempo-indipend. di Schrödinger

$$\text{dove l'operatore di Laplace vale } \hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U(\bar{r})$$

\downarrow
in assenza di potenziale ($U=0$) allora la soluzione e' Ψ_i (onda piana)

→ il cristallo (gli atomi nel cristallo) genera un potenziale ed è unico periodico, pure il potenziale generato è periodico $U(\bar{r}+\bar{n}) = U(\bar{r})$

$$\Rightarrow -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Psi + U(\bar{r}) \Psi = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \Psi$$

$$(\nabla^2 + k^2) \Psi = \frac{2m}{\hbar^2} U(\bar{r}) \Psi$$

per risolvere l'eq. di Helmholtz nel caso non omogenea devo usare il metodo della FUNZIONE DI GREEN $G(\bar{r}, \bar{r}')$

HEMHOLTZ EQ.

$$(\nabla^2 + k^2) \Psi = f(\bar{r}) \quad \text{NON OMOG.}$$

termine di sorgente

$$(\nabla^2 + k^2) \Psi = 0 \quad \text{OMOGENEA}$$

la funzione di Green e' definita come (nel caso Helmholtz) la soluzione di:

$$(\nabla^2 + k^2) G(\bar{r}, \bar{r}') = \delta(\bar{r} - \bar{r}') \rightarrow \text{sorgente puntiforme}$$

DELTA DI DIRAC

e quindi la soluzione all'equazione di Helmholtz non omogenea e':

$$\Psi(\bar{r}) = \underbrace{\int G(\bar{r}, \bar{r}') f(\bar{r}') d\bar{r}'}_{\text{termine che dipende dalla sorgente}} + \Psi_i(\bar{r})$$

soluzione all'eq. omogenea

in questo caso la sorgente non e' puntiforme e quindi

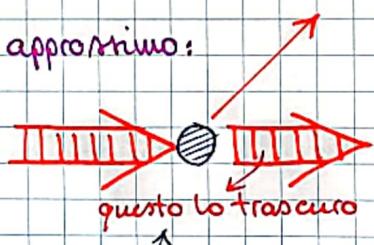
integro il risultato che avevo per il caso puntiforme:

$$(\text{che sarebbe la soluzione di Green}) G(\bar{r}, \bar{r}') = -\frac{1}{4\pi} \frac{e^{ik|\bar{r}-\bar{r}'|}}{|\bar{r}-\bar{r}'|}$$

usando tutto ottengo:

$$\Psi_s(\bar{r}) = -\frac{2m}{4\pi\hbar^2} \int_{V_{\text{cont.}}} \frac{e^{ik|\bar{r}-\bar{r}'|}}{|\bar{r}-\bar{r}'|} U(\bar{r}') \Psi(\bar{r}') d\bar{r}' + A e^{i\bar{k}_s \cdot \bar{r}}$$

approssimo:



all'integrale comporre il termine $\Psi(\bar{r}')$ che e' la soluzione stessa \rightarrow approssimo considerando che la parte preponderante della soluzione e' proprio la parte che trascurro, ma che posso considerare quando voglio fare una buona approssimazione

$$\approx -\frac{2mA}{4\pi\hbar^2} \int_{V_{\text{cont.}}} \frac{e^{ik|\bar{r}-\bar{r}'|}}{|\bar{r}-\bar{r}'|} U(\bar{r}') e^{i\bar{k}_s \cdot \bar{r}'} d\bar{r}'$$

FAR FIELD APPROX

$$\approx -\frac{2mA}{4\pi\hbar^2} \int \frac{e^{ikr}}{r} \cdot e^{-i\bar{k}_s \cdot \bar{r}'} \cdot U(\bar{r}') e^{i\bar{k}_s \cdot \bar{r}'} d\bar{r}'$$

$$= -\frac{2mA}{4\pi\hbar^2} \frac{e^{ikr}}{r} \int U(\bar{r}') e^{-i\bar{Q} \cdot \bar{r}'} d\bar{r}'$$

$A_s(\bar{Q})$ SCATTERING AMPLITUDE

\rightarrow e' molto simile alla soluzione trovata nel caso XRAYS

X-RAYS

$$\mathcal{E}_s(\vec{r}) = A \bar{\epsilon}_0 \frac{e^{ikr}}{r} \sum_n e^{-i\bar{Q} \cdot \vec{n}}$$

$$I \sim \left| \sum_n e^{-i\bar{Q} \cdot \vec{n}} \right|^2$$

PARTICLES

$$\Psi_s(\vec{r}) = -\frac{2\pi A}{4\pi \bar{n}^2} \frac{e^{ikr}}{r} \int U(\vec{r}') e^{-i\bar{Q} \cdot \vec{r}'} d\vec{r}'$$

$$\text{FLUX} \sim |A s(\bar{Q})|^2$$

Adesso cerchiamo di correlare i picchi d'intensità e la posizione con le info sul cristallo

$$U(\vec{r}) \stackrel{\text{periodica}}{\leftarrow} \sum_{\bar{g}} U_{\bar{g}} e^{i\bar{g} \cdot \vec{r}} \quad \text{dove} \quad U_{\bar{g}} = \frac{1}{V_p} \int_{V_p} U(\vec{r}) e^{-i\bar{g} \cdot \vec{r}} d\vec{r}$$

$$A s(\bar{Q}) \sim \int_{V_{\text{unit.}}} e^{-i\bar{Q} \cdot \vec{r}'} \sum_{\bar{g}} U_{\bar{g}} e^{-i\bar{g} \cdot \vec{r}'} d\vec{r}' = \sum_{\bar{g}} U_{\bar{g}} \int_V e^{-i(\bar{Q}-\bar{g}) \cdot \vec{r}'} d\vec{r}'$$

se $V \rightarrow +\infty$ allora $\int_V e^{-i(\bar{Q}-\bar{g}) \cdot \vec{r}'} d\vec{r}' = \delta(\bar{Q}-\bar{g})$ → segue dimostrazione

cioè l'integrale è sempre 0 tranne quando $\bar{Q} = \bar{g}$ ottenendo la

DIFFRACTION CONDITION $\bar{Q} = \bar{g}$

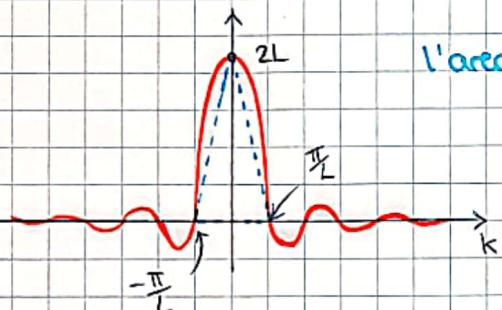
in questo caso $\text{FLUX} (\propto I) \sim |U_{\bar{g}}|^2$ perché è l'unico termine non nullo in \sum

in maniera analoga per gli X-RAYS: $I \sim \left| \sum_n e^{-i\bar{Q} \cdot \vec{n}} \right|^2 \sim \delta(\bar{Q}-\bar{g})$

→ dim in 1D: $\left| \sum_{n=0}^{N-1} e^{-iQ \cdot na} \right|^2 = \left| \frac{1 - e^{-iQNa}}{1 - e^{-iQa}} \right|^2 = \frac{\sin^2(\frac{QNa}{2})}{\sin^2(\frac{Qa}{2})}$

Dimostrazione (extra)

$$\int_{-L}^L e^{-ikx} dx = \frac{e^{-ikx}}{-ik} \Big|_{-L}^L = \frac{e^{-ikL} - e^{ikL}}{-ik} = 2L \frac{\sin(kL)}{kL}$$

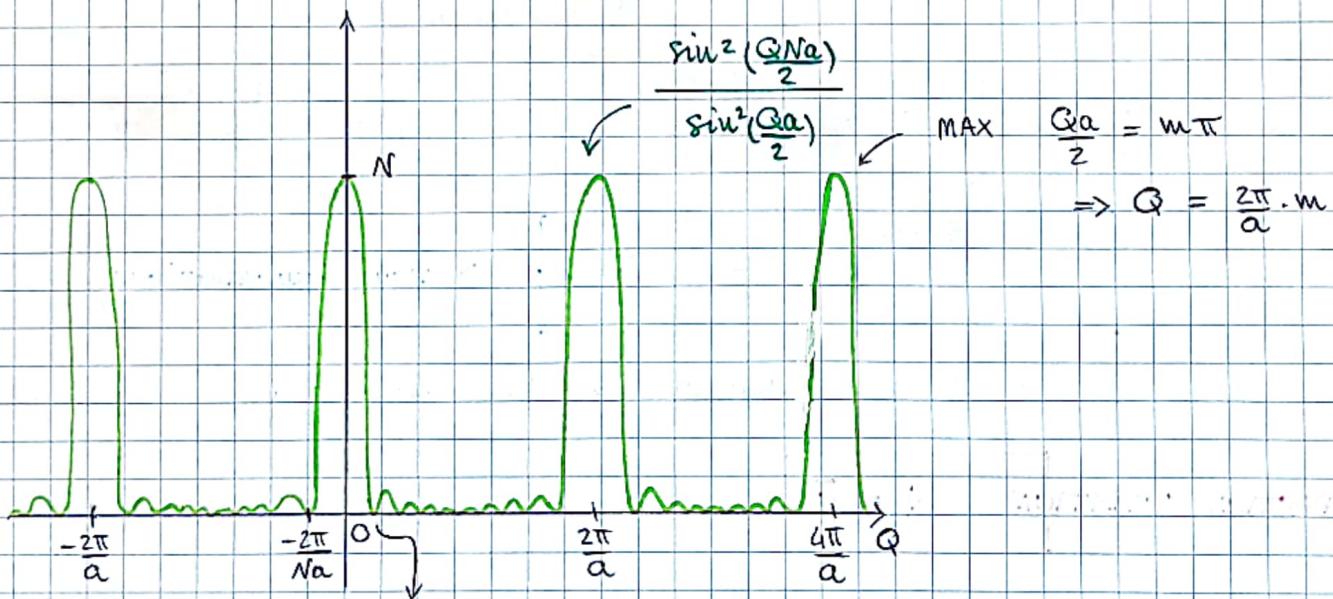


L'area del triangolo è πL e tende all'area della funz per $L \rightarrow +\infty$

pono dividere per $\frac{1}{2\pi}$

$$\Rightarrow se faccio il limite per L \rightarrow +\infty \quad \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-ikx} dx = \delta(k)$$

Ricapitolando, ho difrazione solo se $\bar{Q} = \bar{g}_{hkl}$ che può essere vera anche per angoli diversi e ne ciò è soddisfatto allora il funo è $\propto |\bar{g}_{hkl}|^2$
 → il picco dipende dalle basi ($|\bar{g}_{hkl}|^2$); e per gli X-RAYS?



⇒ poniamo concludere che anche per gli X-RAYS vale la DIFRACTION CONDITION

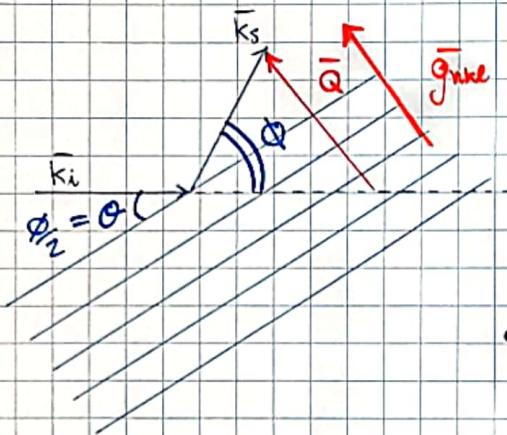
$$\bar{Q} = \bar{g}_{hkl}$$

e poniamo verificare che questa cosa è equivalente

alla legge sulla difrazione di BRAGG: $2d \sin \theta = m\lambda$



infatti ho che:



$$|\bar{Q}| = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \frac{\phi}{2}$$

$$\bar{Q} = \bar{k}_s - \bar{k}_i$$

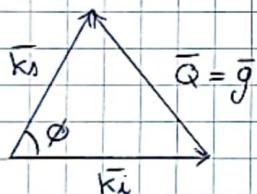
consideriamo un $\bar{g}_{hk\ell}$ \perp FAMILY OF PLANES:

$$|\bar{g}_{hk\ell}| = \frac{2\pi}{d_{hk\ell}} \cdot m \quad (\text{proprietà S vista})$$

$$\Rightarrow |\bar{Q}| = |\bar{g}_{hk\ell}| \Rightarrow \frac{4\pi}{\lambda} \sin \frac{\phi}{2} = \frac{2\pi}{d_{hk\ell}} \cdot m \Rightarrow 2d_{hk\ell} \sin \frac{\phi}{2} = m\lambda$$

\Rightarrow la condizione di diffrazione è analoga alla legge di Bragg

VON LAUE DIFFRACTION CONDITION



$$\bar{Q} = \bar{k}_s - \bar{k}_i = \bar{g}$$

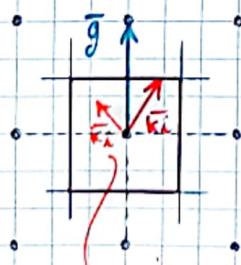
$$|\bar{k}_s|^2 = |\bar{g} + \bar{k}_i|^2$$

$$k^2 = g^2 + k^2 + 2\bar{g} \cdot \bar{k}_i \Rightarrow \bar{g} \cdot \bar{k}_i = -\frac{g^2}{2}$$

ma se \bar{g} è un RL.V. allora anche $-\bar{g}$ lo è $\Rightarrow \bar{g} \cdot \bar{k}_i = \frac{g^2}{2}$

$$\Rightarrow \bar{k}_i \cdot \frac{\bar{g}}{g} = \frac{g^2}{2} \quad \text{cioè la lunghezza della proiezione di } \bar{k}_i \text{ su } \bar{g} \text{ è } \frac{g^2}{2}$$

\Rightarrow la condizione di diffrazione si verifica quando \bar{k}_i si trova sul bordo della Brillouin zone, cioè quando \bar{k}_i si trova su un piano di Bragg



\Rightarrow la proiezione di \bar{k}_i su \bar{g} è proprio $\frac{g^2}{2}$

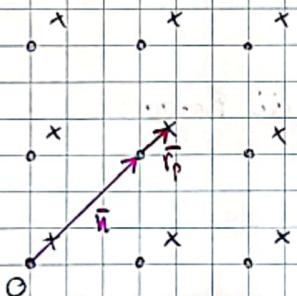
in questo caso non è vero \Rightarrow la condizione non è verificata

EFFECT OF THE BASIS

DIFFRACTION BY NEUTRONS

abbiamo detto che se $\bar{Q} = \bar{g} \Rightarrow \text{Flux} \propto |U_{\bar{g}}|^2$

NEUTRONS: $U(\bar{r})$ modellato come una delta di Dirac \rightarrow questo perche' le forze nucleari sono effettive solo vicinissimo al nucleo (idealemente solo nella posizione del nucleo)



$$\Rightarrow U(\bar{r}) = \sum_n \sum_{p=1}^s b_p \delta(\bar{r} - \bar{n} - \bar{r}_p)$$

S: NUMERO ATOMI DI BASIS

\downarrow faccio l'integrale in una sola cella
 \downarrow e per comodita' scelgo quella con $\bar{n}=0$

$$\Rightarrow U_{\bar{g}} = \frac{1}{V_p} \int_{V_p} U(\bar{r}) e^{-i\bar{g} \cdot \bar{r}} d\bar{r} = \frac{1}{V_p} \int_{V_p} \sum_p b_p \delta(\bar{r} - \bar{r}_p) e^{-i\bar{g} \cdot \bar{r}} d\bar{r}$$

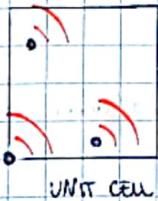
$$\int_{-\infty}^{+\infty} \delta(x-a) f(x) dx = f(a) \quad \text{proprietà della delta}$$

$$U_{\bar{g}} = \frac{1}{V_p} \sum_p b_p e^{-i\bar{g} \cdot \bar{r}_p}$$

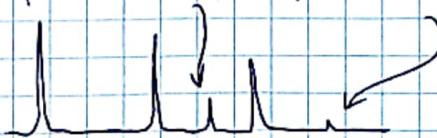
$$\Rightarrow \text{Flux} \propto |U_{\bar{g}}|^2 = \left| \sum_{p=1}^s b_p e^{-i\bar{g} \cdot \bar{r}_p} \right|^2$$

GEOMETRICAL STRUCTURE FACTOR

Se abbiamo gli interni atomi nelle barri $\Rightarrow b^2 \left| \sum_{p=1}^s e^{-i\bar{g} \cdot \bar{r}_p} \right|^2$



\rightarrow le barri aggiungono interferenza che puo' essere distruttiva e puo' ridurre il picco (o anche cancellarlo del tutto)



nel caso degli X-RAYS: $I \sim \left| \sum_{p=1}^s f_p(\vec{g}) e^{-i\vec{g} \cdot \vec{r}_p} \right|^2$

ATOMIC STRUCTURE

FACTOR → dipende da quanto gli elettroni sono distribuiti attorno al nucleo

Quindi l'interferenza data dagli atomi del reticolo che compongono la cella è data dalla condizione di diffrazione, mentre quella per gli altri atomi base che si trovano dentro la cella, dai due termini scritti sopra
 → questa analisi conclude la trattazione dello scattering.

ELECTRONIC STRUCTURE

quello che faremo è il seguente ordine:

- 1) MANY BODY PROBLEM
- 2) e^- INTERACT WITH IONS, WITH OTHER e^-
- 3) IONS ARE MOVING \Rightarrow FROZEN LATTICE
- 4) QUANTUM MECHANICS IS NECESSARY

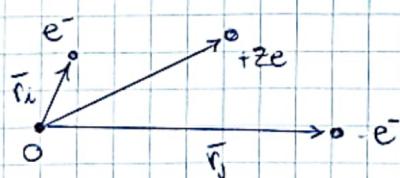
per capire quanto è difficile il problema basta considerare che

$$\hat{H}_{\text{tot}} = \sum_i \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \sum_i \sum_n \frac{ze^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{r}_n|} + \frac{1}{2} \sum_i \sum_j \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{r}_j|}$$

non voglio controllare due volte per la stessa coppia

$Z =$ VALENZA DELL'IONE

(attrattiva) forza attrattiva tra un e^- e uno ione (repuls.) forza repulsiva fra due elettroni



anche in questo caso nulla basis atoms.

→ mi capisce che è un problema difficile da risolvere se mi considera la forma dell'operatore Hamiltoniano degli elettroni di valenza \hat{H}_{tot}

nel \hat{H}_{TOT} non consideriamo le interazioni fra gli spin, anche se andrebbe fatto almeno per tener conto del principio di esclusione di Pauli

$$\Rightarrow \hat{H}_{\text{TOT}} \Psi = E_{\text{TOT}} \Psi \quad \text{dove } \Psi \text{ e' funzione delle coordinate di tutti gli } N \text{ e^-}$$

$$\Rightarrow \Psi (\underbrace{\bar{r}_1, \bar{r}_2, \dots, \bar{r}_N}_{\text{coordinate spin di } N \text{ elettroni}}, \underbrace{\bar{s}_1, \dots, \bar{s}_N}) \quad \Rightarrow \text{questo va semplificato!}$$

Voglio analizzare gli elettroni separatamente e poi unire i risultati

$$\hat{H}_{\text{TOT}} = \sum_i \hat{T}_i + \sum_i \text{Vel-ion,}i(\bar{r}_i) + \underbrace{\sum_i \sum_j \text{Vel-el,}i,j(\bar{r}_i, \bar{r}_j)}$$

non puo' dipendere da un solo e^-

\Rightarrow voglio fare un'approx che mi permetta di avere un termine che dipende solo da un elettrone: non posso farlo esattamente, ma posso farlo approssimando e usando un termine tipo:

$$\sum_i U_{\text{mean}}(\bar{r}_i)$$



MEAN FIELD APPROXIMATION



visto che ho tantissimi elettroni,

anche se ne tolgo uno il campo rimane circa uguale

○ → lo tolgo ○
e calcolo il campo, poi ripeto con e con...

→ tale potenziale e' anche detto **SCREENING POTENTIAL** perche' schiera la forza di attrazione dei nuclei

\Rightarrow sotto questa approx ho un hamiltoniano che dipende solamente dalle coordinate di un singolo elettrone

Consideriamo l'hamiltoniano per due particelle A, B:

$$\hat{H}_{\text{TOT}} = \hat{H}_A(A) + \hat{H}_B(B) + \hat{H}_{\text{int}}(A, B)$$

Se ho interazione tra le due particelle
se non ce l'ho sono nel caso di NON INTERACTING PARTICLES
o INDEPENDENT PARTICLES

$$\hat{H}_{\text{TOT}} |\Psi(A, B)\rangle = \bar{E}_{\text{TOT}} |\Psi(A, B)\rangle \Rightarrow$$

$$|\Psi(A, B)\rangle = |\Psi_A(A)\rangle \cdot |\Psi_B(B)\rangle$$

$$\bar{E}_{\text{TOT}} = \bar{E}_A + \bar{E}_B$$

e quindi posso scrivere:

$$\begin{cases} \hat{H}_A |\Psi_A\rangle = \bar{E}_A |\Psi_A\rangle \\ \hat{H}_B |\Psi_B\rangle = \bar{E}_B |\Psi_B\rangle \end{cases}$$

⇒ questo può essere generalizzato a N particelle indipendenti!

Quindi, se poniamo trovare un $U_{\text{mean}}(\vec{r}_i)$ allora l'hamiltoniano diventa

$$\hat{H}_{\text{TOT}} = \sum_i \hat{H}_i \quad \text{dove} \quad \hat{H}_i = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + \text{Vel.ion}(\vec{r}_i) + U_{\text{mean}}(\vec{r}_i)$$

EXCHANGE SYMMETRY

In fisica classica, date due particelle, se mi conoscono posizione e velocità iniziali e mi conoscono le forze che agiscono su di esse allora posso calcolare la traiettoria → anche se le particelle sono uguali, le riesco a distinguere.

In meccanica quantistica ciò non è possibile

→ ho una descrizione probabilistica delle particelle (e non deterministica)
data dal $|\Psi|^2$ e inoltre non posso distinguerle

(principio di indeterminazione di Heisenberg non è possibile conoscere
precisamente posizione e quantità di moto di una particella quantistica; se
conosco bene una delle due grandezze allora l'altra è molto incerta)

$$\Delta x \Delta p \sim \hbar \quad (\text{è nell'ordine di } \hbar)$$

↓
l'errore

⇒ particelle uguali sono INDISTINGUIBILI ⇒ la conseguenza è appunto
l'exchange symmetry

introduciamo un **exchange operator** $\hat{P}(1,2) \Rightarrow \hat{P}(1,2)\Psi(1,2) = \Psi(2,1)$

ma visto che le particelle sono **indistinguibili**, se cambio le particelle allora l'hamiltoniano rimane lo stesso. Ciò può essere scritto come:

$$[\hat{H}(1,2), \hat{P}(1,2)] = 0 \rightarrow \text{il commutatore tra i due operatori è nullo}$$

N.B.

dati due operatori \hat{O}_1 e \hat{O}_2 , definisco il **COMMUTATORE** come:

$$[\hat{O}_1, \hat{O}_2] = \hat{O}_1 \cdot \hat{O}_2 - \hat{O}_2 \cdot \hat{O}_1 \rightarrow \text{è un nuovo operatore}$$

$$\Rightarrow \text{nel caso di una funzione arro} \hat{O}_1 \hat{O}_2 \Psi - \hat{O}_2 \hat{O}_1 \Psi = 0$$

$$\Rightarrow \hat{O}_1 \hat{O}_2 \Psi = \hat{O}_2 \hat{O}_1 \Psi \rightarrow \text{l'ordine non è importante}$$

e quindi ho che applicare prima $\hat{H} \circ \hat{P}$ non varia: $\hat{P} \hat{H} \Psi = \hat{H} \hat{P} \Psi$

Una conseguenza di avere il commutatore nullo è che **i due operatori hanno le stesse AUTOFUNZIONI**: $\hat{O}_1 \Psi = \lambda \Psi$

per gli autovalori non vale questa conseguenza

autovalori dell'operatore \downarrow le troviamo risolvendo
autofunzioni dell'operatore \downarrow l'equazione

(in realtà sarebbe più corretto dire che **hanno un set comune di autofunzioni**, ma per semplicità va bene anche quanto detto in precedenza)

\downarrow
(EIGENFUNCTIONS)

$\Rightarrow \hat{H}(1,2)$ ha le stesse autofunzioni di $\hat{P}(1,2)$

quindi cerchiamo le eigenfunctions: $\hat{P}(1,2)\Psi(1,2) = \lambda \Psi(1,2)$

applichiamo 2 volte \hat{P} :

$$\hat{P}\Psi(1,2) = \Psi(2,1) \Rightarrow \hat{P}\hat{P}\Psi(1,2) = \Psi(1,2)$$

$$\hat{P}\Psi(1,2) = \lambda \Psi(1,2) \Rightarrow \hat{P}\hat{P}\Psi(1,2) = \lambda^2 \Psi(1,2)$$

$$\Rightarrow \lambda^2 = 1 \Rightarrow \boxed{\lambda = \pm 1}$$

$$\Rightarrow \hat{P}(1,2)\Psi(1,2) = \boxed{\Psi(2,1) = \pm \Psi(1,2)}$$

\rightarrow ho solo queste due possibilità

il ruolo fisico è che, anche cambiando particella, $|\Psi|^2$ rimane lo stesso perché entro indistinguibili hanno la stessa probabilità (cioè vale sia per la posizione, sia per lo spin)

$\rightarrow \lambda = +1$ sono dette **symmetric particles** → **BOSONI**

$\rightarrow \lambda = -1$ sono dette **anti-symmetric particles** → **FERMIOMI**

da ciò si deriva la proprietà dello spin **INTERO** × **I BOSONI**, **MEZZO-INTERO** × **I FERMIOMI** e cambia la statistica che descrive le particelle (Fermi-Dirac, Bose-Einstein) rispetto alla fisica classica (Maxwell-Boltzmann)

Se invece di avere 2 particelle ne ho $N \rightarrow \Psi_{(1,2,\dots,N)}$ le cose non cambiano escluso se ho elettroni cambio il segno ($\lambda = -1$)

$$\Psi_{(1,2)} = \varphi_{n_1}(1) \varphi_{n_2}(2) \neq -\varphi_{n_1}(2) \varphi_{n_2}(1)$$

↓ ↓ ↴ in generale non è vero!
quantum numbers ↓

matematicamente non soddisfiscono la proprietà di exchange symmetry
⇒ fisicamente non è corretta!

Visto che l'eq. di Schrödinger è lineare possiamo sfruttare il principio di sovrapposizione degli effetti

$$\Rightarrow \Psi_s(1,2) = \varphi_{n_1}(1) \varphi_{n_2}(2) + \varphi_{n_2}(1) \varphi_{n_1}(2) \quad \text{è ancora soluzione}$$

⇒ questa soluzione è anche simmetrica, ma devo normalizzare rispetto a $\sqrt{2}$

$$\Psi_s(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\varphi_{n_1}(1) \varphi_{n_2}(2) + \varphi_{n_1}(2) \varphi_{n_2}(1)] \quad \text{soluzione simmetrica}$$

$$\Psi_{as}(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\varphi_{n_1}(1) \varphi_{n_2}(2) - \varphi_{n_1}(2) \varphi_{n_2}(1)] \quad \text{soluzione anti-simmetrica}$$

Sono valide nel caso in cui $n_1 \neq n_2$

Se $n_1 = n_2$, cioè i due elettronii **hanno gli stessi numeri quantici** (stessa orbita) allora l'unica possibilità è'

$$\Psi_s = \psi_{n1}(1) \psi_{n1}(2) \quad \text{soluzione simmetrica}$$

e possibile scrivere in buona approssimazione per gli elettronii

$$\Psi_{\text{TOT}}(1,2) = \Psi_{\text{ORBITAL}}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \chi_{\text{SPIN}} \quad \text{devo avere una funzione anti-simmetrica}$$

\Rightarrow ho due possibilità A (-), S (+)

A (+), S (-)

\Rightarrow non è possibile avere lo stesso segno

dove entrianti anti-symmetric

SPIN
↓

$$\chi_{AS} = \frac{1}{\sqrt{2}} [\chi_{\frac{1}{2}}(1) \chi_{-\frac{1}{2}}(2) - \chi_{\frac{1}{2}}(2) \chi_{-\frac{1}{2}}(1)]$$

} SINGLET

$$\chi_S = \frac{1}{\sqrt{2}} [\chi_{\frac{1}{2}}(1) \chi_{\frac{1}{2}}(2) + \chi_{\frac{1}{2}}(2) \chi_{\frac{1}{2}}(1)]$$

$$\chi_T = \chi_{\frac{1}{2}}(1) \chi_{\frac{1}{2}}(2) \quad \} \text{TRIPLET}$$

$$\chi_T = \chi_{-\frac{1}{2}}(1) \chi_{-\frac{1}{2}}(2)$$

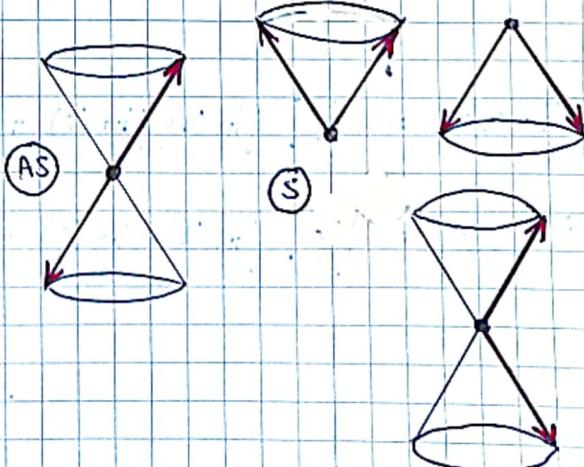
non posso sapere quale e- e' in quale stato

Se due elettronii sono sullo stesso stato quantico $n_1 = n_2$ allora la Ψ_{ORBITAL} è simmetrica \Rightarrow la χ_{SPIN} deve essere anti-simmetrica affinché la Ψ_{TOT} sia anti-simmetrica \Rightarrow i due elettronii devono avere spin diverso

↪ non posso sapere chi

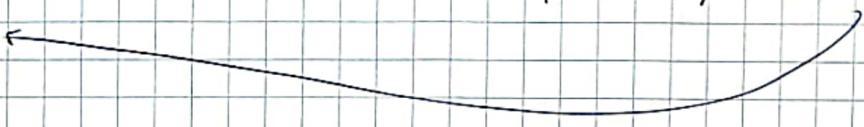
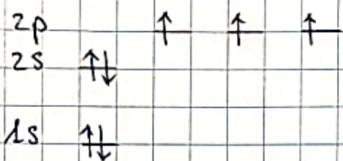
\rightarrow ho ricavato il PRINCIPIO DI ESCLUSIONE DI PAULI

$S^2 = \hbar^2 s(s+1)$	$s = \frac{1}{2}$
$S_z = \hbar m_s$	$m_s = \pm \frac{1}{2}$

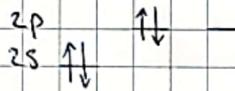


HUND RULE

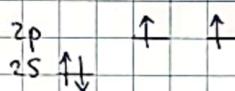
e' la regola che mi spiega come ottenere gli orbitali degli elettroni
e mi dice che devo riempirli in questo modo



puo' essere spiegata con l'exchange symmetry: supponiamo di avere



$$\text{allora ho } \Psi_s = \frac{1}{\sqrt{2}} (\varphi_{m1}(1) \varphi_{n2}(2) + \varphi_{m1}(2) \varphi_{n2}(1))$$



$$\text{allora ho } \Psi_s = \frac{1}{\sqrt{2}} (\varphi_{m1}(1) \varphi_{n2}(2) - \varphi_{m1}(2) \varphi_{n2}(1))$$

perche' se lo spin e' simmetrico devo avere l'orbitale anti-simmetrico e viceversa

\rightarrow il secondo caso e' quello a energia minore perche' calcolando la distanza media tra i due elettroni...

N.B. per calcolare una grandezza devo trovare il relativo operatore

$$\hat{x} = x$$

$$\hat{p}_x = -i\hbar \frac{d}{dx}$$

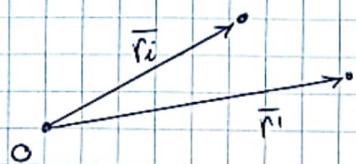
$$\text{per fare la media } \langle A \rangle = \int \Psi^* \hat{A} \Psi dV$$

trovo che nel caso di orbitali simmetrici la distanza media e' minore e gli elettroni sono + vicini \Rightarrow l'interazione (repulsione) fra i due elettroni e' minimizzata se essi sono lontani e quindi per orbitali anti-simmetrici e quindi spin simmetrici (EXCHANGE INTERACTION)

HARTREE MEAN FIELD

$$\Psi = \varphi_{m1}(\vec{r}_1) \varphi_{m1}(\vec{r}_2) \varphi_{n2}(\vec{r}_2) \dots \varphi_{mN}(\vec{r}_N) \varphi_{nN}(\vec{r}_{N+1}) \quad \text{ho } N \text{ elettroni}$$

e voglio trovare il campo generato da tutti gli altri elettroni su quello i -esimo



la densità di carica in \bar{r}' è

$\rho_i(\bar{r}') = -e \sum_{j \neq i} |q_{nj}(\bar{r}')|^2$ e' la densità di carica in \bar{r}' data da tutti gli elettroni eccetto quello i -esimo

il campo è generato dalla ρ_i sull'elettrone i -esimo è:

$$V_i(\bar{r}_i) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho_i(\bar{r}') d\bar{r}'}{|\bar{r}_i - \bar{r}'|}$$

↓

$$U(\bar{r}_i) = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \sum_{j \neq i} \frac{|q_{nj}(\bar{r}')|^2}{|\bar{r}_i - \bar{r}'|} d\bar{r}'$$

ottengo così l'hamiltoniano:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \sum_{\bar{r}} \frac{ze^2}{4\pi\epsilon_0 |\bar{r}_i - \bar{r}|} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \sum_{j \neq i} \frac{|q_{nj}(\bar{r}')|}{|\bar{r}_i - \bar{r}'|} d\bar{r}' \right] q_{ni}(\bar{r}_i) = \bar{t}_i q_{ni}(\bar{r}_i)$$

che perci' dipende da q_{nj} che sono le soluzioni per gli altri elettroni

→ è un problema

→ questo problema può essere risolto in maniera iterativa

$$q_{nj}^{(0)} \rightarrow U_{\text{MEAN}}^{(0)} \rightarrow q_{nj}^{(1)} \rightarrow U_{\text{MEAN}}^{(1)} \rightarrow \dots \rightarrow U_{\text{S.C. MEAN}}$$

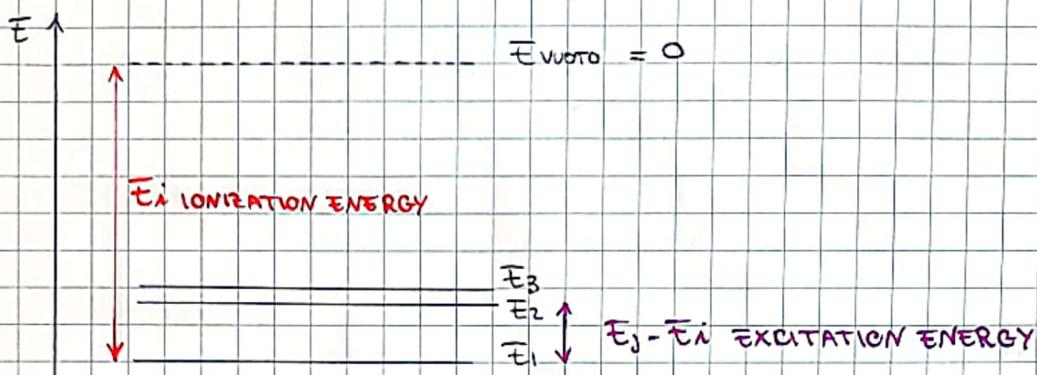
SELF CONSISTED MEAN FIELD

[si risolve usando il metodo variazionale che sfrutta i moltiplicatori di Lagrange]

HARTREE - FOCK (Slater determinant)

$$\begin{vmatrix} q_{n1}(1) & q_{n1}(2) & \dots & q_{n1}(N) \\ q_{n2}(1) & q_{n2}(2) & \dots & q_{n2}(N) \\ \vdots & & & \\ q_{nN}(1) & q_{nN}(2) & \dots & q_{nN}(N) \end{vmatrix}$$

in questo caso l'energia totale del cristallo $\sum_i E_i \neq E_{\text{TOT}}$
perche' ho fatto molte approssimazioni



quindi ha comunque senso fisico calcolare l'energia E_i

SINGLE ELECTRON PROBLEM

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U_{\text{el-ion}}(\vec{r}) + U_{\text{mean}}(\vec{r}) \right] \psi(\vec{r}) = E \psi(\vec{r})$$

$U(r)$ detta CRYSTAL POTENTIAL e' un potenziale periodico che si ripete fra le unit cells del reticolo

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U(\vec{r}) \right] \psi(\vec{r}) = E \psi(\vec{r})$$

e' il punto di partenza e per continuare

l'analisi dobbiamo capire quali sono le proprietà che la periodicità del potenziale del cristallo comporta

TRANSLATION OPERATOR:

$$\hat{T}_{\vec{n}} \psi(\vec{r}) \stackrel{\text{def}}{=} \psi(\vec{r} + \vec{n})$$

$$\text{e quindi } \hat{T}_{\vec{n}} (\hat{H} \psi) = \underbrace{\hat{H}(\vec{r} + \vec{n})}_{\downarrow} \psi(\vec{r} + \vec{n}) = \hat{H} \psi(\vec{r} + \vec{n}) = \hat{H} \hat{T}_{\vec{n}} \psi(\vec{r})$$

$\uparrow \quad \Rightarrow \text{COMMUTANO!}$

traslo le coordinate anche sull'hamiltoniano

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U(\vec{r})$$

non varia perche' le derivate non riducono l'effetto di una costante

neanche questa cambia perche' il potenziale e' periodico

e' vero solo in
un cristallo

PROPRIETA' DI UN ELETTRONE IN UN POTENZIALE PERIODICO

$[\hat{H}, \hat{T}_n] = 0$ i due operatori commutano e quindi hanno un set comune di autofunzioni

\Rightarrow le autofunzioni di \hat{H} , che voglio trovare, sono anche le autofunzioni di \hat{T}_n

Cerchiamo le autofunzioni della traslazione:

$$\hat{T}_n \Psi = \lambda(\bar{n}) \Psi$$

$$\Rightarrow \hat{T}_{\bar{n}_2} \hat{T}_{\bar{n}_1} \Psi(\bar{r}) = \Psi(\bar{r} + \bar{n}_1 + \bar{n}_2) = \hat{T}_{\bar{n}_1 + \bar{n}_2} \Psi(\bar{r})$$

↓

↓

$$\lambda(\bar{n}_2) \lambda(\bar{n}_1) \Psi = \lambda(\bar{n}_1 + \bar{n}_2) \Psi$$

$\Rightarrow \lambda(\bar{n}_1) \lambda(\bar{n}_2) = \lambda(\bar{n}_1 + \bar{n}_2)$ conosciamo delle funzioni che soddisfano tale relazione? ... n'... l'esponenziale!

$$\lambda(\bar{n}) = e^{\frac{\bar{n}}{a}}$$

e' la forma generale della funzione che soddisfa

la relazione sopra (dov'è scritto spesso come \bar{s})

10



$$\hat{T}_n \Psi(x) = \Psi(x+na) = e^{na} \cdot \Psi(x)$$

$$\text{deve inoltre valere che } 1 = \int_{-\infty}^{+\infty} |\Psi(x+na)|^2 dx = |e^{sna}|^2 \underbrace{\int_{-\infty}^{+\infty} |\Psi(x)|^2 dx}_1$$

$$\Rightarrow |e^{sna}|^2 = 1 \text{ con } s = \alpha + ik$$

$$|e^{sna}|^2 |e^{ikna}| = 1$$

$$\Rightarrow |e^{sna}|^2 = 1 \Leftrightarrow \boxed{\alpha = 0} \Rightarrow \lambda = e^{ikna}$$

Pomo generalizzare al caso [3D]:

$$\lambda(\vec{n}) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{n}}$$

\vec{k} = WAVEVECTOR [m^{-1}]

sta nel RECIPROCAL SPACE

quindi:

$$\hat{T}_{\vec{n}} \Psi(\vec{r}) = \Psi(\vec{r} + \vec{n}) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{n}} \Psi(\vec{r})$$

e' anche detto teorema di Bloch:

BLOCH THEOREM (1st FORM)

Se mi trasla la funzione d'onda di un elettrone in un potenziale periodico si ottiene la funzione d'onda originale moltiplicata per un esponenziale immaginario formato dal prodotto scalare tra il vettore d'onda e il vettore della traslazione. Tale esponenziale e' detto **PHASE FACTOR**

$$\Psi(\vec{r} + \vec{n}) = \underbrace{e^{i\vec{k} \cdot \vec{n}}}_{\text{P.F.}} \Psi(\vec{r})$$

$\Rightarrow \Psi$ NON E' PERIODICA tranne quando $\vec{k} = \vec{g}$ (ALLORA E' PERIODICA)

$\Rightarrow |\Psi(\vec{r} + \vec{n})|^2 = |\Psi(\vec{r})|^2$ la densita' di probabilita' e' periodica $\forall \vec{k}$

Le 3 componenti di \vec{k} sono i 3 numeri quantici che determinano un elettrone in un cristallo

Quindi posso classificare le soluzioni identificandole con \vec{k} :

$$\hat{H} \Psi_{k,\alpha} = E_{\alpha}(\vec{k}) \Psi_{k,\alpha} \rightarrow \text{per ogni soluzione ho un'energia diversa}$$



quindi anche l'energia cambia con \vec{k}

Pomo avere anche STATI DEGENERI che sono stati con diversi numeri quantici, ma stessa energia, ma anche che elettroni con \vec{k} uguali hanno diverse energie \Rightarrow aggiungo un ulteriore numero quantico α = BRANCH INDEX

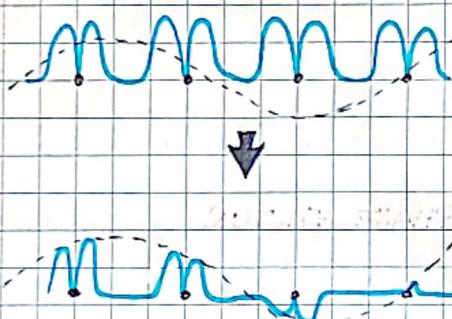
BLOCH THEOREM

(2nd FORM)

$$\Psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = M_{\vec{k}}(\vec{r}) e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}}$$

dove la funzione $M_{\vec{k}}(\vec{r})$ ha la stessa periodicità del cristallo: $M_{\vec{k}}(\vec{r} + \vec{n}) = M_{\vec{k}}(\vec{r})$

$\Rightarrow \Psi_{\vec{k}}$ non è periodica, ma può essere sempre scritta come prodotto di una funzione periodica e un termine esponenziale complesso



periodo $\frac{2\pi}{|\vec{k}|}$ in generale non ha lo stesso periodo

\rightarrow è la Ψ modulata

$$\Psi_{\vec{k}}(\vec{r} + \vec{n}) = M_{\vec{k}}(\vec{r} + \vec{n}) e^{i\vec{k} \cdot (\vec{r} + \vec{n})} = M_{\vec{k}}(\vec{r}) e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \cdot e^{i\vec{k} \cdot \vec{n}} = \Psi_{\vec{k}}(\vec{r}) e^{i\vec{k} \cdot \vec{n}}$$

\Rightarrow le due forme del teorema sono equivalenti e posso riscrivere l'equazione:

$$\hat{H} \Psi_{\vec{k}} = E_{\alpha}(\vec{k}) \Psi_{\vec{k}}$$

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U(\vec{r})$$

$$\Psi_{\vec{k}} = M_{\vec{k}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}}$$

$$\left[\frac{|\hat{p} + \hbar \vec{k}|^2}{2m} + U(\vec{r}) \right] M_{\vec{k}}(\vec{r}) = E_{\alpha}(\vec{k}) M_{\vec{k}}(\vec{r})$$

e' una nuova forma dell'
equazione di Schrödinger

$\hat{p} = -i\hbar \vec{\nabla}$ è l'operatore di momento

$$|\hat{p} + \hbar \vec{k}| = (\hat{p} + \hbar \vec{k}) \cdot (\hat{p} + \hbar \vec{k})$$

\Rightarrow risolvendo l'equazione trovo le $M_{\vec{k}}$ e se ne ha più per lo stesso \vec{k}
le nominio usando α

Cos'è che succede se traslo \bar{k} di un vettore \bar{g} nello spazio reciproco?

$$\bar{k} \rightarrow \bar{k} + \bar{g}$$

R.E.C. SP.

$$\lambda_{\bar{k}}(\bar{n}) = e^{i\bar{k}\cdot\bar{n}}$$

$$\nearrow \bar{k} \quad \nearrow \bar{k}$$

$$\nearrow \bar{k}$$

$$\lambda_{\bar{k}+\bar{g}}(\bar{n}) = e^{i\bar{k}\cdot\bar{n}} e^{i\bar{g}\cdot\bar{n}} = e^{i\bar{k}\cdot\bar{n}} \rightarrow \text{gli autovalori non cambiano}$$

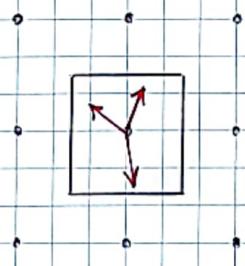
$$\Rightarrow \psi_{\bar{k}+\bar{g}}(\bar{r}+\bar{n}) = e^{i\bar{k}\cdot\bar{n}} \psi_{\bar{k}+\bar{g}}(\bar{r}) \Rightarrow \bar{k} \text{ dice come trasla la } \psi$$

$$\Rightarrow \psi_{\bar{k}+\bar{g}}(\bar{r}) = \psi_{\bar{k}}(\bar{r}) \text{ usare } \bar{k} \text{ o } \bar{k}+\bar{g} \text{ non cambia e quindi ho periodicita' nello spazio reciproco}$$

$$\Rightarrow E_\alpha(\bar{k}) = E_\alpha(\bar{k}+\bar{g}) \rightarrow \text{energy dispersion relation}$$

$$\Rightarrow \lambda_{\bar{k}}(\bar{n}) = \lambda_{\bar{k}+\bar{g}}(\bar{n})$$

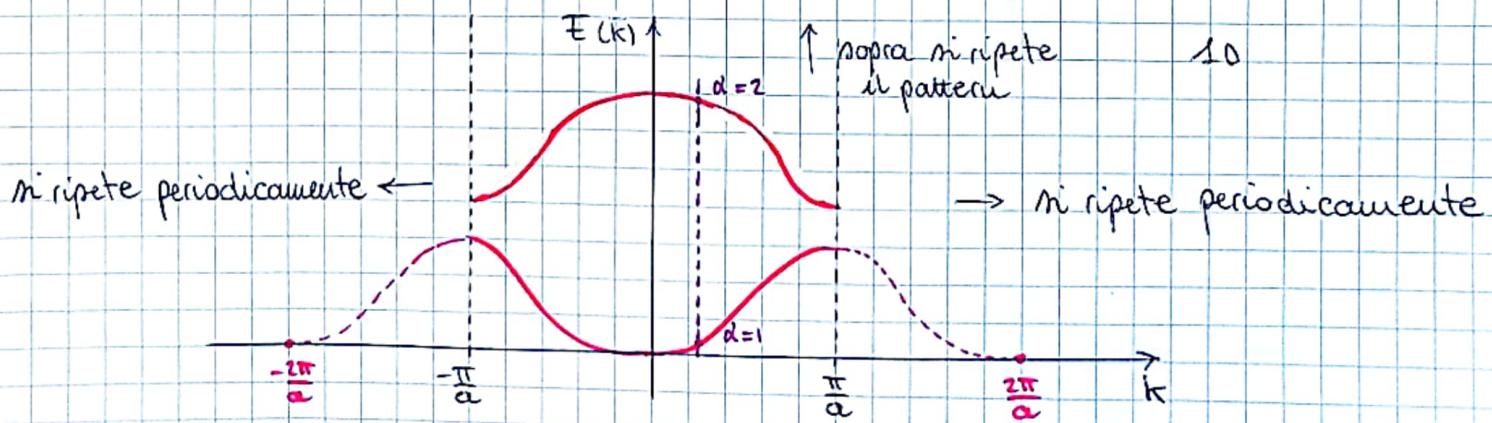
$\Rightarrow \bar{k}$ puo' essere qualunque vettore nella prima Brillouin zone



\Rightarrow e' ridondante usare un \bar{k} diverso, perch' e' sufficiente considerare un \bar{k} nella 1st B.Z.

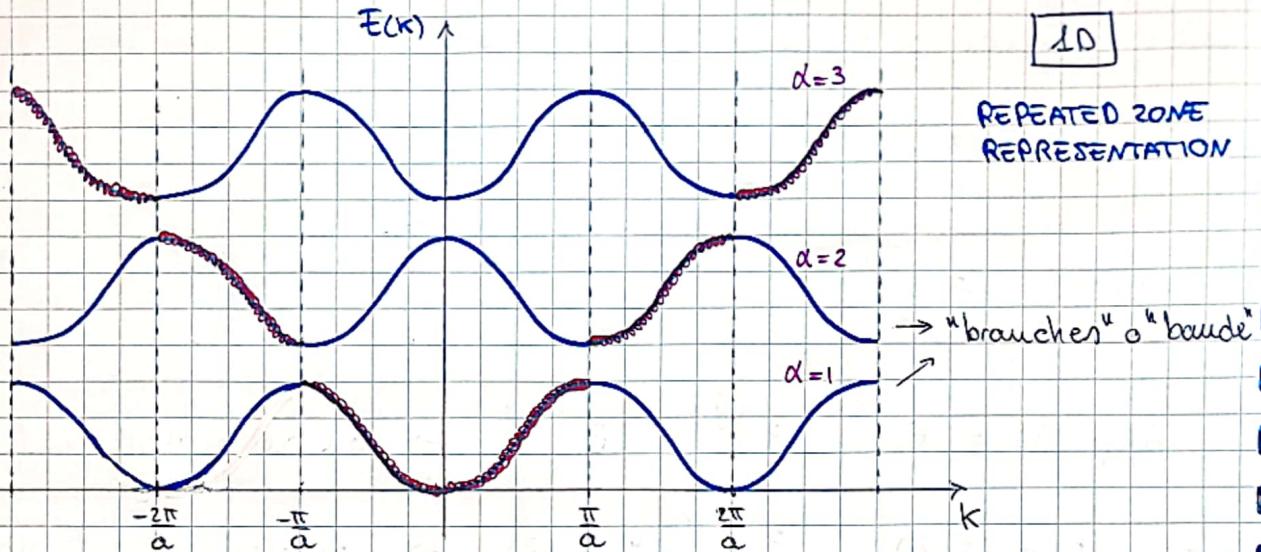
$$[10] \quad -\frac{\pi}{a} < k < \frac{\pi}{a}$$

Per trovare l'esatta espressione di E devo risolvere l'equazione, ma l'interesse ora e' verso le sue proprie' e non nell'espressione 'in se'

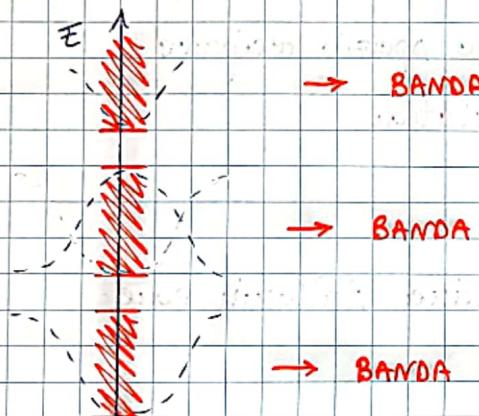


EXTENDED
ZONE
REPRESENTATION

prendo una
banda in
cui B.Z.



da cui posso ricavare le bande di energia

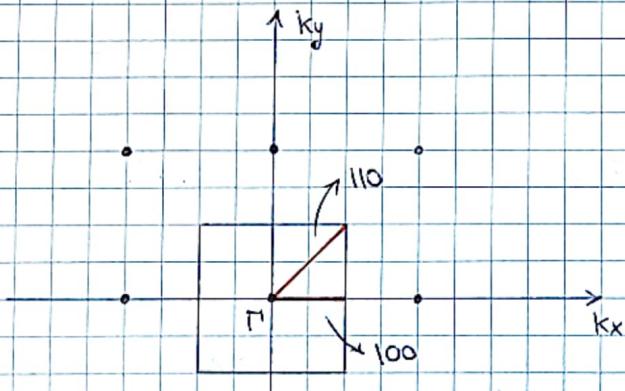


N.B.

In dimostra tramite il TEOREMA DI KRAMERS che $E_\alpha(\bar{k}) = E_\alpha(-\bar{k})$

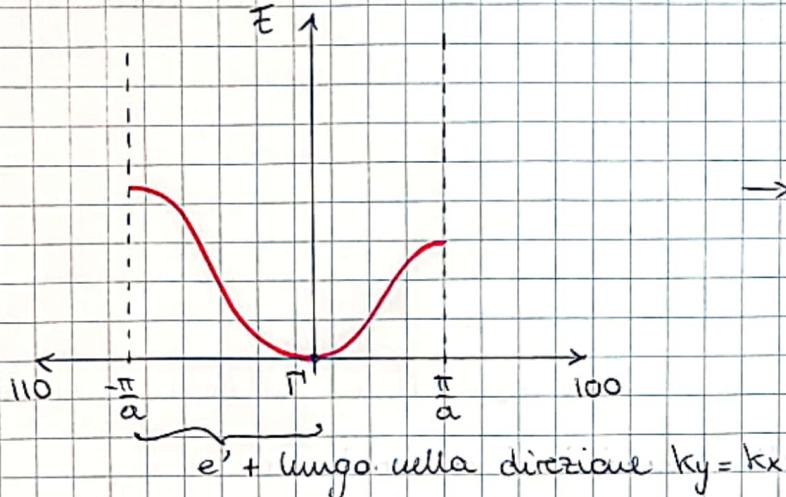
nel caso 2D e 3D la rappresentazione e' molto piu' complessa:

2D



per semplificare il plot posso
graficare per $ky=0$ e per $k_x=k_y$
(non riesco a farlo f(ky, kx))

↓
cos' ho un'idea dell'andamento



→ e' una rappresentazione che potrei fare anche in + direzioni con un plot 3D

BLOCH STATES

1) $[\hat{p}, \hat{H}] \neq 0$ (e' uguale a zero quando il potenziale e' 0 e le soluzioni sono onde piane)

↓
le autofunzionali del moment. op. sono le onde piane

\bar{p} di uno stato di Bloch e' incerto; ma per un'onda piana $\bar{p} = \hbar \bar{k}$ e quindi per uno stato di Bloch potrebbe essere lo stesso, ma c'e' incertezza

=> $\bar{p} = \hbar \bar{k}$ e' detto QUASI-MOMENTUM dello stato di Bloch

$$2) \langle \bar{p} \rangle = \int \Psi_{\bar{k}}^* \hat{p} \Psi_{\bar{k}} d\bar{r} \Rightarrow \langle \bar{r} \rangle = \frac{\langle \bar{p} \rangle}{m} = \frac{1}{\hbar} \bar{\nabla}_{\bar{k}} E(\bar{k}) \\ = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial E(\bar{k})}{\partial \bar{k}}$$

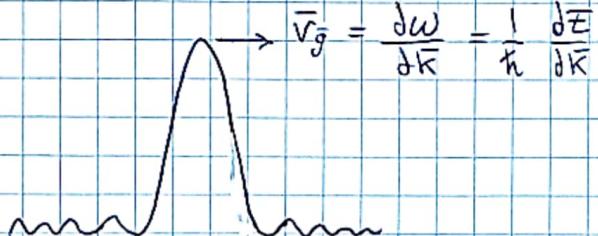
N.B.

Se sommiamo onde piane con \bar{k} leggermente diversi otteniamo un WAVE PACKET

→ la formula e' la stessa ma i casi sono diversi

- elettrone in un cristallo
- elettrone libero

? vedremo poi la differenza ...



Fino ad ora abbiamo considerato un cristallo ∞ , ma nella realtà il cristallo non è mai infinito



$$L = N \cdot a \quad N: \text{numero di atomi}$$

→ questa cosa va considerata nella risoluzione dell'eq. di Schrödinger e per far ciò dobbiamo aggiungere delle condizioni al contorno

$$\Psi_k(L+x) = \Psi_k(x) \quad \text{BORN - VON KARMAN PERIODIC BOUND CONDITIONS}$$

↪ prendo un cristallo che non è ∞ e lo ripetò N volte

⇒ in questo modo mantengo la periodicità, che invece perderei se impostassi delle condizioni al contorno sulle

[30] $\bar{a}_1, \bar{a}_2, \bar{a}_3$ con $N_1, N_2, N_3 \rightarrow$ numero di celle nella direzione $\bar{a}_1, \bar{a}_2, \bar{a}_3$
 $\Rightarrow N_{tot} = N_1 N_2 N_3$

$$\Psi(\bar{r} + N_1 \bar{a}_1) = \Psi(\bar{r})$$

$$\Psi(\bar{r} + N_2 \bar{a}_2) = \Psi(\bar{r})$$

$$\Psi(\bar{r} + N_3 \bar{a}_3) = \Psi(\bar{r})$$

BLOCH TH.

$$\Rightarrow \Psi_k(x) = \Psi_k(x+L) = \Psi_k(x+Na) \stackrel{\downarrow}{=} \Psi_k(x) e^{ikNa}$$

$$e^{ikNa} = 1$$



$$kNa = m \cdot 2\pi$$

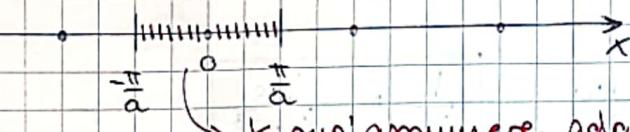


$$k = \frac{2\pi}{Na} \cdot m = \frac{2\pi}{L} \cdot m$$

$$-\frac{N}{2} < m < \frac{N}{2}$$

→ ho solo valori discreti di k per cui che
 rispettano queste condizioni al contorno

[20]

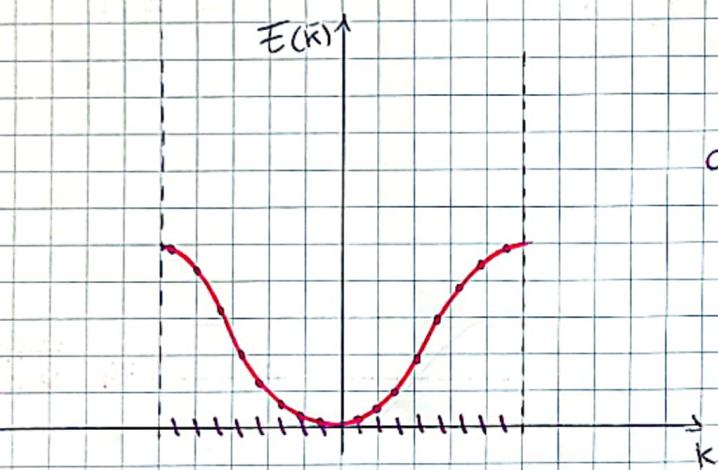


\vec{k} può assumere solo questi valori

$$\Delta k = \frac{2\pi}{Na} = \frac{2\pi}{L}$$

\Rightarrow nella 1st B.Z. posso avere N vettori \vec{k} , cioè lo stesso numero delle celle del cristallo

A livello di energia significa che:



anche l'energia assume valori discreti



la spaziatura è talmente piccola che posso sempre considerarla continua

[30]

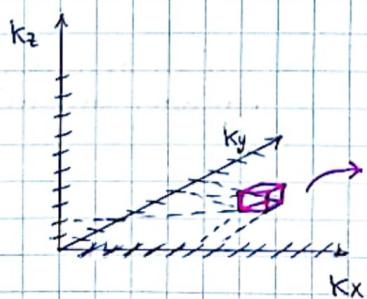
$$\vec{g} = 2\pi (\hbar \vec{b}_1 + k \vec{b}_2 + l \vec{b}_3)$$

$$\text{P.B.C. (periodic band cond.)} \rightarrow \vec{k}_{m_1, m_2, m_3} = 2\pi \left(\frac{m_1 \vec{b}_1}{N_1} + \frac{m_2 \vec{b}_2}{N_2} + \frac{m_3 \vec{b}_3}{N_3} \right)$$

$$-\frac{N_1}{2} < m_1 < \frac{N_1}{2} \quad \wedge \quad -\frac{N_2}{2} < m_2 < \frac{N_2}{2} \quad \wedge \quad -\frac{N_3}{2} < m_3 < \frac{N_3}{2}$$

$$N_{\text{TOT}} = N_1 N_2 N_3 \rightarrow \text{numero totale di celle nel cristallo}$$

\rightarrow numero totale di vettori \vec{k} possibili nella 1ST BRILLOUIN ZONE



$$\Delta \vec{k} = \frac{V_{p, RL}}{N_{\text{TOT}}} \Rightarrow$$

$$\Delta \vec{k} = \frac{(2\pi)^3}{V_p N_{\text{TOT}}} = \frac{(2\pi)^3}{V_{ca}}$$

pono poi definire la

DENSITA' DEGLI STATI NELLO SPAZIO RECIPROCO

$$\frac{1}{\Delta k} = \frac{V_{CR}}{(2\pi)^3}$$

e quindi ricavo che in ogni banda energetica ho N livelli energetici e in ogni banda posso avere $2N$ elettroni che occupano la banda, dopo di che inizio a riempire la successiva

$$\# \text{ ITINERANT } e^- = N \cdot s \cdot v$$

\Rightarrow

$$\# \text{ OCCUPIED BANDS} = \frac{sv}{2}$$

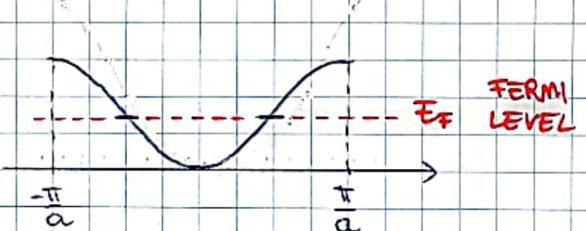
↓ ↓
celle valenza dell'atomo
atomi bose

E.S.: ALKALINE MET

$$s = 1$$

$$v = 1$$

$$\# \text{ OC.BANDS} = \frac{1}{2}$$



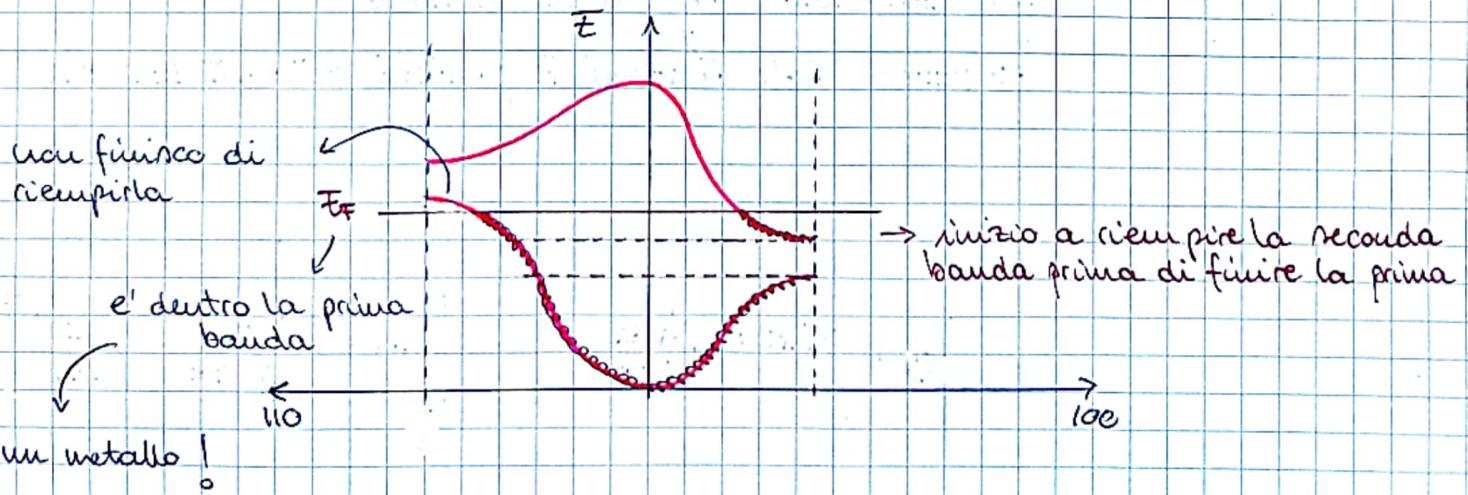
Ca GRUPPO II

$$s = 1$$

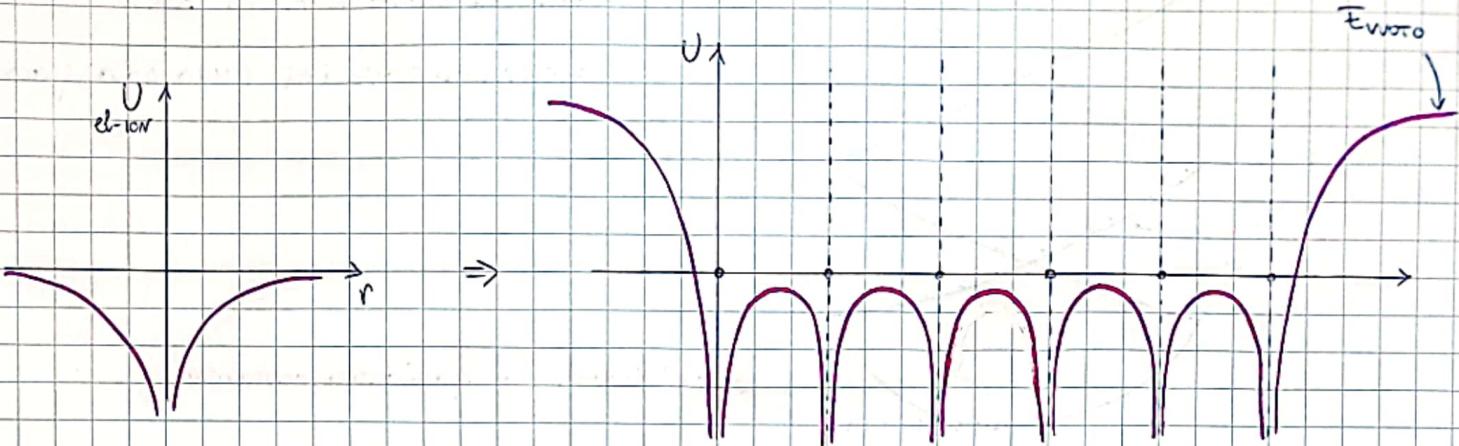
$$v = 2$$

$\# \text{ O.B.} = \frac{sv}{2} = 1 \rightarrow$ potrebbe sembrare che sia un semiconduttore visto che ha la banda inferiore totalmente occupata, ma in realtà non è così.

c'è un problema con la rappresentazione 1D,
quando in realtà il cristallo è 3D



Ricordiamo che $U(\vec{r}) = U_{el-ion} + U_{mean}$



Considereremo 3 modelli:

- 1) FREE-ELECTRON MODEL detto anche "EMPTY-LATTICE" $\Rightarrow U \approx 0$
- 2) NEARLY-FREE ELECTRON MODEL dove U e' piccolo (perturbazione)
- 3) TIGHT BINDING MODEL dove U e' forte

FREE ELECTRON MODEL

risolviamo l'eq. di Schrödinger quando $U \approx 0$:

dico
normalizzare sul volume

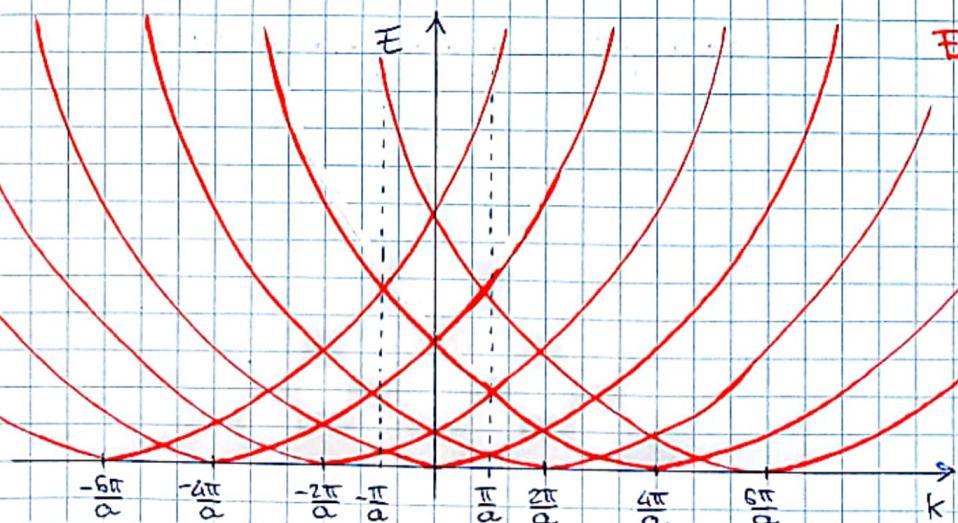
$$\hat{H}\psi = E\psi \Rightarrow -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi = E\psi \Rightarrow \psi = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}}$$

$$\Rightarrow \vec{t} = \frac{\vec{p}^2}{2m} = \frac{\hbar^2 |\vec{k}|^2}{2m}$$

\rightarrow la relazione di dispersione e' $\propto |\vec{k}|^2$ per gli elettroni liberi

\rightarrow dal teorema di Bloch ricavo che in questo caso $U_E(\vec{r}) = \frac{1}{V}$ e' una costante

10

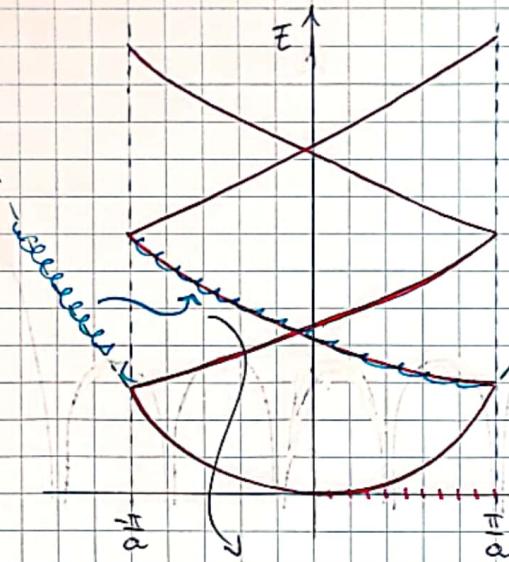


$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$$

ma devo avere che

$$E(k) = E(k+g)$$

\downarrow
ho + parbole
centrate in
egui valore di g



REDUCED ZONE REP. (1st B.z.)

EXTENDED ZONE REP (una sola parabola)

→ sono tutti rami di parabola

k e' diretto a spaziatura costante

questa parte e' la verde translata nella 1st Bz. (il disegno e' venuto quale)
1st Bz.

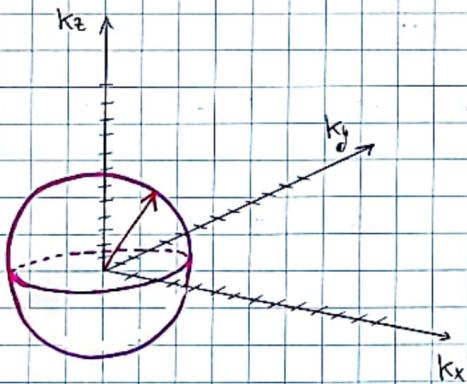
$$\bar{E}(k) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = \frac{\hbar^2 (k+g)^2}{2m} \text{ equivale ad una trasformazione orizzontale della curva}$$

[3D]

$$\bar{E}(\vec{k}) = \frac{\hbar^2 |\vec{k}|^2}{2m} = \frac{\hbar^2 |k| + g|^2}{2m}$$

la rappresentazione grafica e' molto + complex
ma la dipendenza e' sempre quadratica

ISOENERGETIC SURFACES IN THE RECIPROCAL SPACE



$$E = \frac{\hbar^2 |\vec{k}|^2}{2m}$$

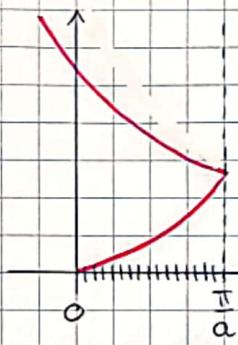
definiamo la **STERA DI FERMI** come la sfera notturna del cui raggio

$$\bar{k}_F = \frac{\hbar^2 |\vec{k}_F|^2}{2m}$$

\downarrow
 k_F FERMI WAVEVECTOR

→ la sfera di fermi e' la sfera più larga occupata @ Ok

Qual è la densità degli stati (DOS) considerando k discreto?

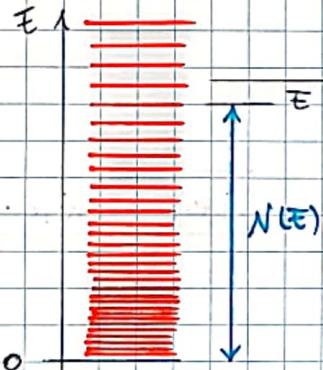


→ k ha spazietura costante, ma l'energia no perché dipende dal quadrato del modulo di k

⇒ DOS IN ENERGY

$$g(E) = \frac{dN(E)}{dE}$$

dove $N(E)$ = # stati con energia compresa fra 0 e E



$$E \downarrow E + dE \Rightarrow dN \Rightarrow dN = g(E) dE$$

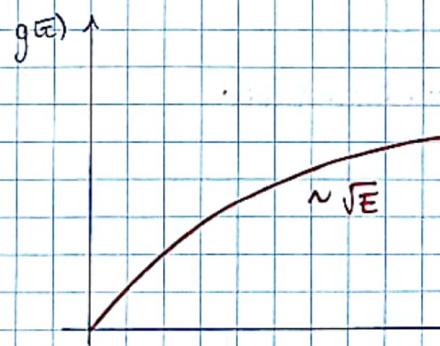
SOMMERFELD MODEL

conosco il volume elementare, conosco il volume della sfera ⇒ ricavo N :

$$\begin{aligned} N &= \frac{\frac{4}{3}\pi k^3}{(2\pi)^3} \cdot V \\ &\quad \downarrow \\ &= \frac{V}{3\pi^2} \frac{(2m)^{\frac{3}{2}}}{\hbar^3} \frac{E^{\frac{3}{2}}}{2} \\ &\quad \text{2 elettroni (spin multiplicity)} \end{aligned}$$

$$\bar{E} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \Rightarrow k = \frac{\sqrt{2m\bar{E}}}{\hbar}$$

$$\Rightarrow g(E) = \frac{dN}{dE} = \frac{V}{2\pi^2} \frac{(2m)^{\frac{3}{2}}}{\hbar^3} \sqrt{E}$$



N.B. in 3D, invece, la densità degli stati aumenta all'aumentare di \bar{E}
(perché aumenta il numero di stati a stessa energia aumentando \bar{E}) → è un risultato diverso dal caso [10]

posso calcolare il numero di stati da 0 a \bar{E}_F è visto che @OK tutti gli elettroni occupano tutti gli stati energetici fino al livello di Fermi (ci stiamo riferendo agli elettroni "itineranti" e non quelli del core, che non abbiamo considerato nell'analisi del potenziale)

$$N(\bar{E}_F) = N_{\text{TOT}}$$

inoltre ho che $N(\bar{E}_F) \propto k_F^3$ e che $\frac{N_{\text{TOT}}}{V} = n$ [elect. cm⁻³]

$$\Rightarrow k_F = (3\pi^2 n)^{\frac{1}{3}}$$

$$\bar{E}_F = \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2 n)^{\frac{2}{3}}$$

per i metalli tipicamente ho $n \approx 10^{22} \div 10^{23}$ [cm⁻³]

$$\bar{E}_F \approx 1 \div 10 \text{ eV}$$

$$1 \text{ eV} = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ J}$$

$$\int_0^{\bar{E}_F} g(E) dE = N_{\text{TOT}}$$

Sopra a \bar{E}_F ho tutti i livelli energetici vuoti @OK. Per una temperatura maggiore ho una certa probabilità che qualche elettrone si eccita e passi a un livello energetico superiore (sempre rispettando il principio di esclusione di Pauli). Tale fenomeno è descritto (per gli elettroni, fermioni) dalla STATISTICA DI FERMI-DIRAC

FERMI-DIRAC STATISTICS

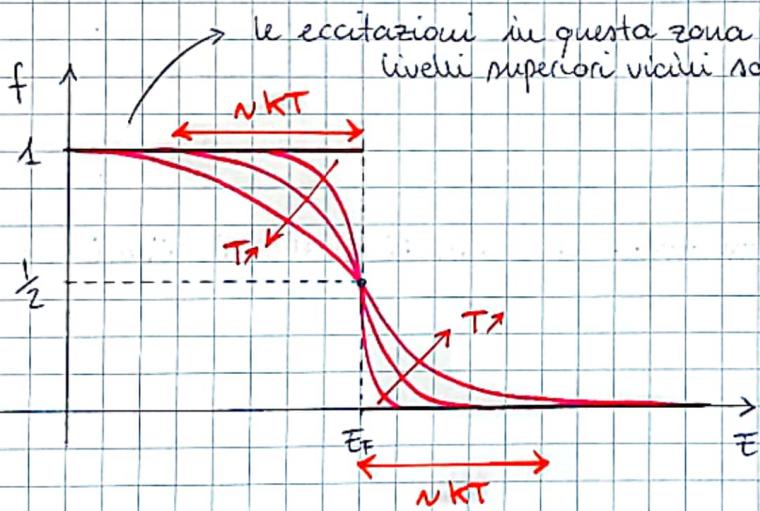
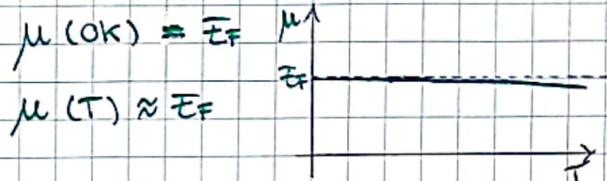
$$f(E, T) = \frac{1}{e^{\frac{E-\mu}{kT}} - 1}$$

Nella pratica considero $\mu = E_F$ $\forall T$

Visto che la variazione è minima

$$f(E, T) = \frac{1}{e^{\frac{E-E_F}{kT}} - 1}$$

dove μ è il potenziale chimico degli elettroni e dipende dalla temperatura



@ 0K

@ $T \neq 0K$

Si dimostra che la regione attorno a E_F in cui f è significativamente $\neq 0$ è circa kT perché era è l'energia fornita agli elettroni per saltare in un livello energetico superiore.

Potrete poi definire una DENSITÀ DEGLI STATI OCCUPATI come il prodotto $g(E)f(E, T)$



@ 0K

@ $T \neq 0K$

$$\int_0^{\bar{E}_F} g(E) dE = N_{\text{TOT}} = \int_0^{\infty} g(E) f(E, T) dE$$

\uparrow
 $T=0K$

\uparrow
 $T \neq 0K$ integro fino a $+\infty$ perché ho una probabilità'

seppur molto bassa di avere e- ad alti livelli energetici

→ dalla precedente relazione posso ricavarvi il potenziale chimico $\mu(T)$...

trovando che esso è circa uguale a \bar{E}_F meno una piccola variazione che aumenta con la temperatura (e che trascuriamo)

L'energia totale (interna) del gas di elettroni liberi è

$$U = \underbrace{\int_0^{\infty} E g(E) f(E, T) dE}$$

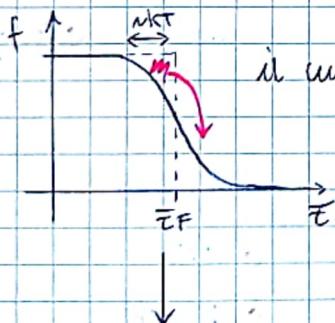
numero di elettroni a energia $E \times E \rightarrow$ li sommo e ottengo l'energia totale

Posso definire anche il CALORE SPECIFICO del gas di elettroni liberi come:

$$C_V = \left. \frac{dU}{dT} \right|_V$$

di cui facciamo una valutazione approssimata vista la difficoltà nel risolvere l'integrale di U

$$\int_{\bar{E}_1}^{\bar{E}_2} g(E) dE = \# \text{ STATES BETWEEN } \bar{E}_1 \text{ AND } \bar{E}_2$$



il numero di e- eccitati è circa $\delta N \approx g(\bar{E}_F) \cdot kT$

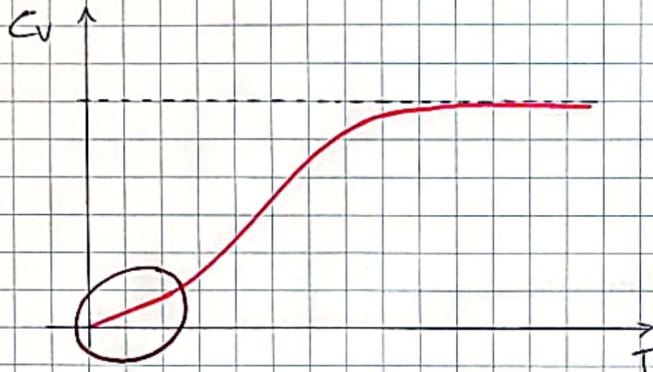
mentre l'aumento di U è $\delta U \approx \delta N \cdot kT = g(\bar{E}_F) k^2 T^2$
 \downarrow
 energia di ogni e- ecc.
 numero di e- ecc.

$$C_V \approx 2k^2 T g(\bar{E}_F)$$

è il risultato approssimato; in realtà ha, anziché 2, $\pi^2/3$ che è ≈ 3; il resto è uguale

$$C_V = \frac{\pi^2}{3} k^2 T g(E_F)$$

sperimentalmente scopri che il modello è corretto solo a basse temperature



quella rappresentata è la curva del C_V per un metallo

↪ il modello FREE-ELECTRONS è molto semplicistico !

JÖMMERFELD EXPANSION

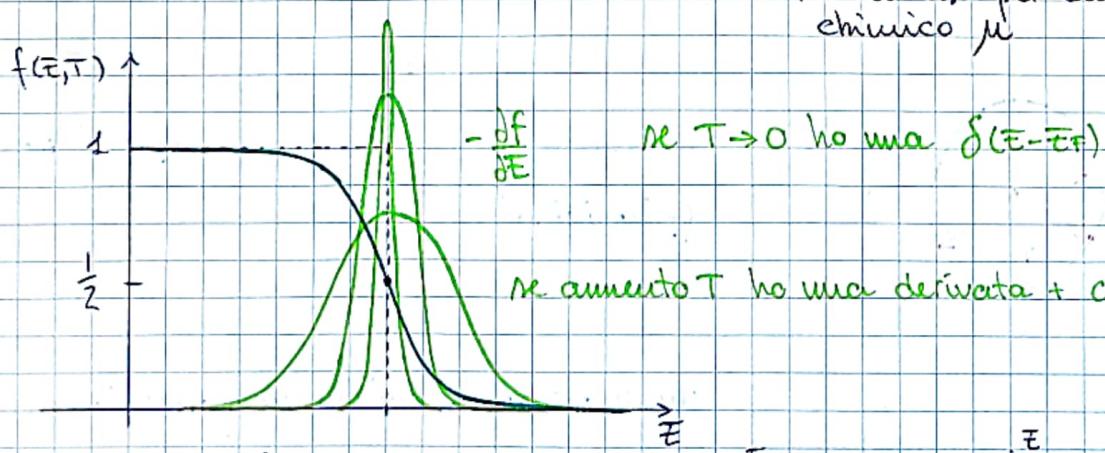
→ è un metodo di approssimazione per gli integrali che rappresentano le medie statistiche utilizzando la $\delta(x)$

permette di calcolare l'integrale di una funzione moltiplicata per la Fermi-Dirac

(o + generalmente una delta di Dirac)

$$\hookrightarrow \int_0^{+\infty} h(\bar{E}) f(\bar{E}, T) d\bar{E} \approx \int_0^{\mu} h(\bar{E}) d\bar{E} + \frac{\pi^2}{6} \left(\frac{dh}{d\bar{E}} \right)_{\bar{E}=\mu} (kT)^2$$

→ io la uso per calcolare il potenziale chimico μ



→ aumento T ho una derivata + circondata e + bassa

integrandi per parti ottengo:

$$\int_0^{+\infty} H(\bar{E}) \left(-\frac{df}{d\bar{E}} \right) d\bar{E} \approx H(\mu) + \frac{\pi^2}{6} \left. \frac{d^2 H}{d\bar{E}^2} \right|_{\bar{E}=\mu} (kT)^2 + \dots \Rightarrow \mu \approx \bar{E}_F - \frac{\pi^2}{6} \left[\frac{d}{d\bar{E}} \ln g(\bar{E}) \right]_{\bar{E}=\mu} (kT)^2$$

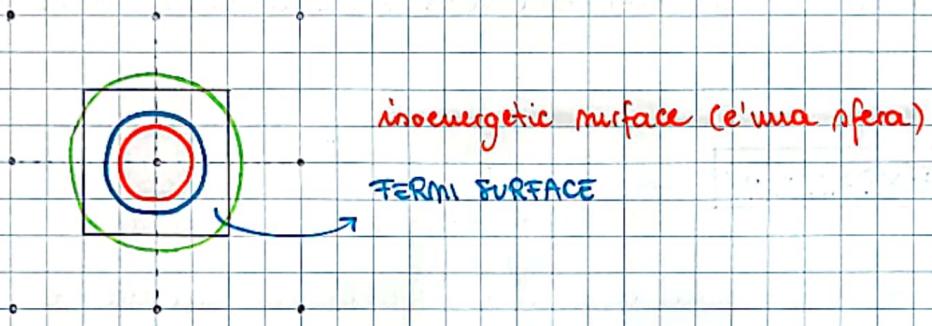
è il termine a $T=0$, al quale aggiungo dei termini di correzione (del secondo ordine) che posso trascurare

analogamente ricavo l'equazione di Sommerfeld:

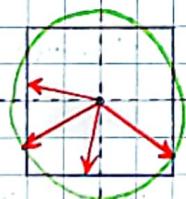
$$\int_0^{+\infty} h(\varepsilon) f(\varepsilon, T) d\varepsilon \approx \int_0^{\mu} h(\varepsilon) d\varepsilon + \frac{\pi^2}{6} \frac{dh}{d\varepsilon} |_{\mu} (\kappa T)^2 + \dots$$

Limiti del modello free electron

Riprendiamo la LAUE CONDITION OF DIFFRACTION $k_i \frac{g}{g} = \frac{g}{2}$



immaginiamo di avere una grande concentrazione di e^- tale da portare la superficie di Fermi nella curva verde



per gli elettroni \rightarrow ho diffrazione perché e'
rispetta la condizione e perché ho
periodicità

\rightarrow solo metalli con pochi elettroni
(METALLI ALCALINI)

un modello in cui ho un potenziale nullo
non puo' descrivere la diffrazione, che invece
e' dipendente dalla periodicità

\Rightarrow il modello e' valido solo se la superficie di Fermi e' interamente dentro
la prima Brillouin zone perché in questo caso non ho diffrazione; altrimenti
il modello non approssima bene il comportamento reale

NEARLY-FREE ELECTRON MODEL

TIME-INDEPENDENT PERTURBATION THEORY

$$\hat{H}_0 \psi_n = E_n^{(0)} \psi_n$$



$$\hat{H}_0 = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_0(\vec{r})$$

n identifica i numeri quantici della soluzione
che conosciamo perché niente



in assenza di perturbazioni

aggiungiamo una perturbazione piccola: $\hat{H} = \hat{H}_0 + \underbrace{V(\vec{r})}_{\text{"small"}}$

allora devo risolvere $\hat{H} \Psi_n = E_n \Psi_n$

$$\underbrace{\hat{H}}_{\text{sistema perturbato}} \underbrace{\Psi_n}_{\text{soluzione del sistema non perturbato}}$$

sistema perturbato → avrò una soluzione
simile al caso a riposo visto che la pert. è piccola

La soluzione del sistema perturbato può essere sempre scritta come **combinazione lineare di soluzioni del sistema non perturbato**: questo è possibile perché gli stati stazionari sono **ortonormali**, cioè sono **normalizzati e ortogonali**

$$\Psi_n = \sum_k a_k \psi_k$$

$$\left| \int \psi_k^* \psi_k dV = 1 \right.$$

$$\left| \int \psi_k^* \psi_j dV = 0 \quad \forall k \neq j \right.$$

i coefficienti a li trovo risolvendo Schrödinger e con un lungo
calcolo infinito!

$$\Psi_n \approx \psi_n + \sum_{k \neq n} \frac{V_{nk}}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}} \psi_k$$

$$\text{con } V_{nk} \stackrel{\text{def}}{=} \int \psi_n^* \hat{V} \psi_k dV$$

per l'energia invece ho

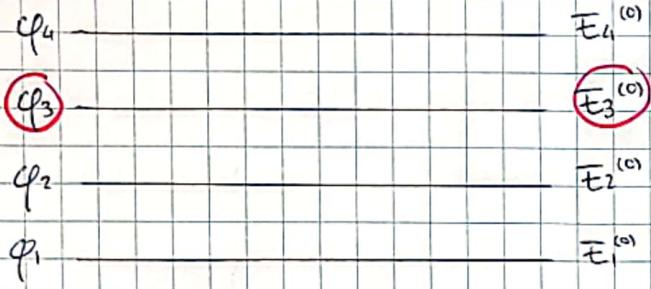
$$E_n \approx E_n^{(0)} + V_{nn} + \sum_{k \neq n} \frac{|V_{nk}|^2}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}}$$

niente netto l'ipotesi di

SISTEMA NON PERTURBATO
NON DEGENERÉ

(stati differenti hanno la stessa E)

fisicamente la relazione significa che:



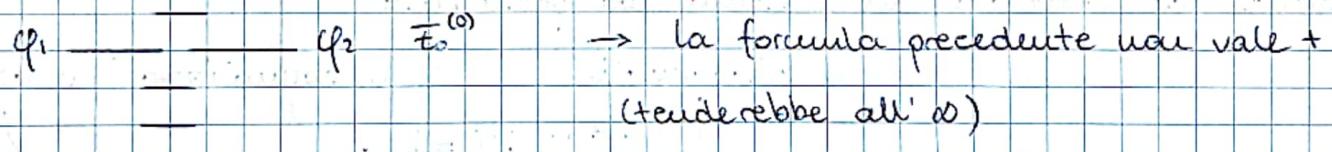
questo livello si "mixa" con quelli vicini
a causa della perturbazione (di più con
quelli molto vicini, di meno con quelli
+ lontani)

rispetto alla q_n

il fatto che all'energia consideriamo un termine in più (approx. del secondo
ordine) è che se in prima approx. $\Psi_n \approx q_n$ non cambia la funzione d'onda,
l'energia n' perche' (sempre in prima approx) si aggiunge il potenziale di tale
perturbazione V_{kk}

Tutto ciò vale sotto la CONDIZIONE DI SMALL PERTURBATION $|V_{kk}| \ll |\bar{E}_n^{(0)} - \bar{E}_k^{(0)}|$

Adesso consideriamo un SISTEMA DEGENERÉ:



se ho una perturbazione solo i due stati degeneri si "mixano":

$$\Psi = a_1 q_1 + a_2 q_2 \quad e \quad \bar{E} = \bar{E}^{(0)} + \Delta\bar{E}$$

$$\Delta\bar{E} = \frac{1}{2} [V_{11} + V_{22} \pm \sqrt{(V_{11} - V_{22})^2 + 4|V_{12}|^2}]$$

se $V_{11} = V_{22} = 0$ (caso cristalli)

$$= \pm |V_{12}|$$

perturbo il
sistema

$$\bar{E}^{(0)} q_1 \quad \longrightarrow \quad q_2$$

$$\bar{E}^+ = \bar{E}^{(0)} + |V_{12}|$$

$$\bar{E}^- = \bar{E}^{(0)} - |V_{12}|$$

In tal caso la funzione d'onda che ottengo è:

$$\Psi_- = \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_1 + \psi_2) \rightarrow \text{stato a energia minore dopo la perturbazione}$$

$$\Psi_+ = \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_1 - \psi_2) \rightarrow \text{stato a energia maggiore dopo la perturbazione}$$

Consideriamo quanto ottenuto e appliciamolo al cristallo per studiare il **band-free electron model**...

FREE ELECTRON MODEL \rightarrow unperturbed!

conosciamo le soluzioni

$$U_0(\vec{r}) = 0$$

$$\hat{H}_0 = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2$$

(lo chiamiamo
senza radice)

perturbiamo \rightarrow aggiungiamo il potenziale del cristallo $V(\vec{r}) = U_{cr}(\vec{r}) = U(r)$

inoltre a n che era il numero quantico sostituisco \vec{k} che è l'equivalente per il reticolo cristallino

$$\text{PERTURBED ENERGY} \rightarrow E(\vec{k}) = \frac{\hbar^2 |\vec{k}|^2}{2m} + V_{\vec{k}\vec{k}} + \sum_{\vec{k}' \neq \vec{k}} \frac{|U_{\vec{k}'\vec{k}}|^2}{\frac{\hbar^2}{2m} (|\vec{k}'|^2 - |\vec{k}|^2)}$$

$$\Rightarrow V_{\vec{k}\vec{k}} = \int \psi_{\vec{k}}^* V \psi_{\vec{k}} dV = \frac{1}{V} \int e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}} U(\vec{r}) e^{+i\vec{k} \cdot \vec{r}} dV = \underbrace{\frac{1}{V} \int_V U(\vec{r}) d\vec{r}}_{\bar{U}}$$

$$\Rightarrow U_{\vec{k}\vec{k}} = \int \psi_{\vec{k}}^* U \psi_{\vec{k}} dV = \frac{1}{V} \int e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}} U(\vec{r}) e^{+i\vec{k} \cdot \vec{r}} dV$$

medio il potenziale
nel cristallo

$$= \frac{1}{V} \sum_{\vec{g}} V_{\vec{g}} \int_V e^{-i(\vec{k}' - \vec{k} - \vec{g}) \cdot \vec{r}} d\vec{r}$$

e' periodico! uso Fourier

$$\begin{aligned} &= V \text{ se } \vec{k}' - \vec{k} - \vec{g} = 0 \Rightarrow \\ &= 0 \text{ se } \vec{k}' - \vec{k} - \vec{g} \neq 0 \end{aligned}$$

$$\boxed{\vec{k}' = \vec{k} + \vec{g}}$$

quindi, trascurando la costante che non e' importante (\bar{U}) ho:

$$\bar{\epsilon}(\bar{k}) \approx \frac{\hbar^2 |\bar{k}|^2}{2m} + \sum_{\bar{g} \neq 0} \frac{|U_{\bar{g}}|^2}{\bar{\epsilon}_{\bar{k}+\bar{g}}^{(0)} - \bar{\epsilon}_{\bar{k}}^{(0)}}$$



e' una parabola



e' una piccola correzione alla parabola

→ la formula e' valida sempre se le due energie al denominatore sono diverse, cioe' quando

$$\frac{\hbar^2 |\bar{k}|^2}{2m} = \frac{\hbar^2 |\bar{k}+\bar{g}|^2}{2m} \Rightarrow |\bar{k}|^2 = |\bar{k}+\bar{g}|^2$$

$$k^2 = k^2 + g^2 + 2\bar{k} \cdot \bar{g}$$



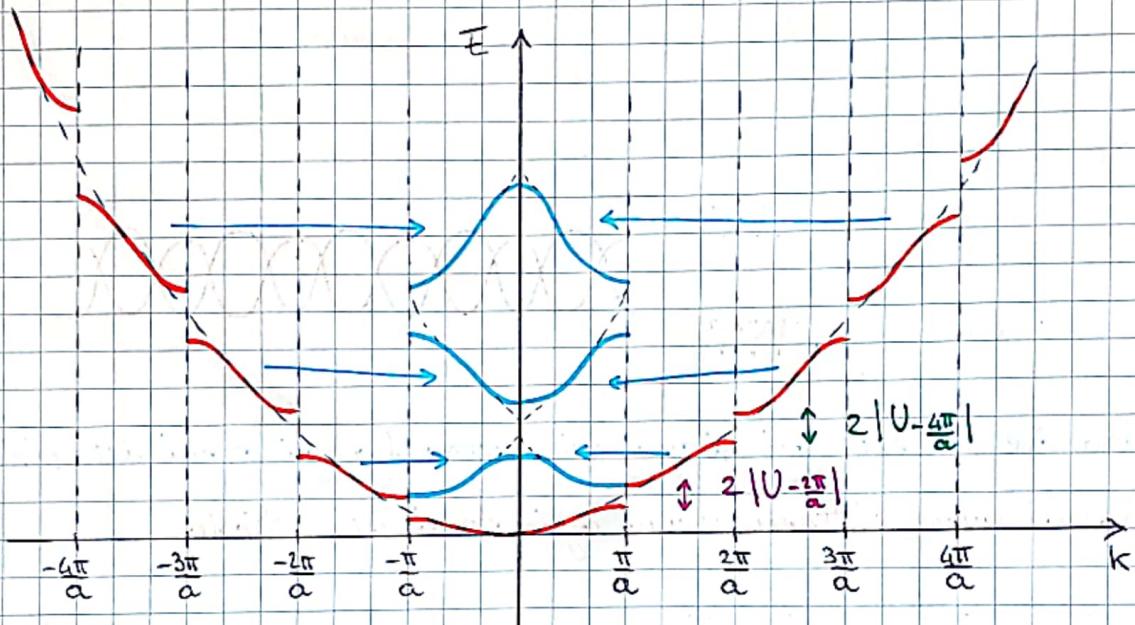
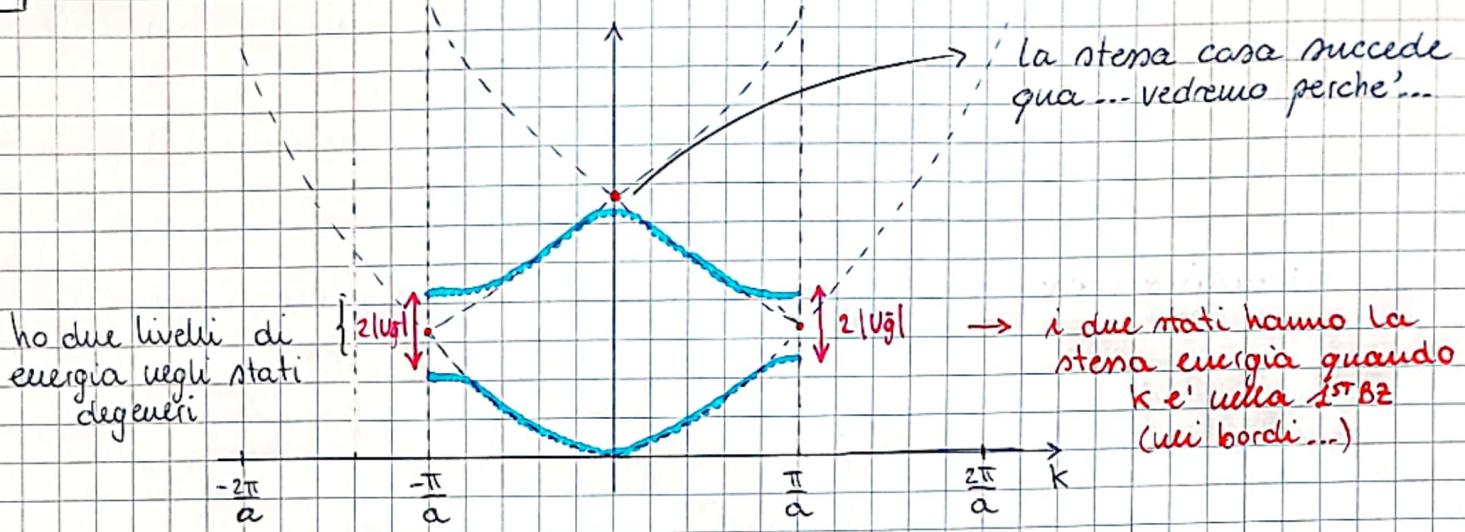
e' la condizione di diffrazione!

→ l'elettrone e' già nel cristallo ed è difratto dal potenziale del cristallo da uno stato all'altro

→ in questo caso devo usare la formula degenera:

$$V_{12} = V_{\bar{k}, \bar{k}+\bar{g}} = \frac{1}{V} \int e^{-i(\bar{k}+\bar{g}) \cdot \bar{r}} U(\bar{r}) e^{i\bar{k} \cdot \bar{r}} dV = \underbrace{\frac{1}{V} \int U(\bar{r}) e^{-i\bar{g} \cdot \bar{r}} dV}_{\text{e' il coeff di Fourier}} = U_g$$

10



\rightarrow i gap possono essere generalmente diversi uno dall'altro e dipendono dal relativo coefficiente U_g

Nella teoria della diffrazione ho un picco ogni volta che sono in condizioni di diffrazione e l'intensità $\propto |U_g|^2$; qui invece ho un gap ogni volta che sono in condizioni di diffrazione e il gap $\propto |U_g|$

\rightarrow c'è un parallelismo: gli elettroni al bordo subiscono la diffrazione...

Qual è la funzione d'onda perturbata al bordo?

abbiamo detto che si dimostra che vale:

$$\Psi_{\pm} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\varphi_1 \mp \varphi_2) \sim \frac{1}{\sqrt{2}} (e^{+ikx} \mp e^{-ikx})$$

↑
1D

$\sim \sin(kx) = \Psi^-$
 $\sim \cos(kx) = \Psi^+$

e' una standing wave formata da due travelling wave che si muovono in direzioni opposte.

inoltre avevo che $\langle v \rangle = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial E}{\partial k}$

→ si dimostra che al bordo $\frac{\partial E}{\partial k} = 0$

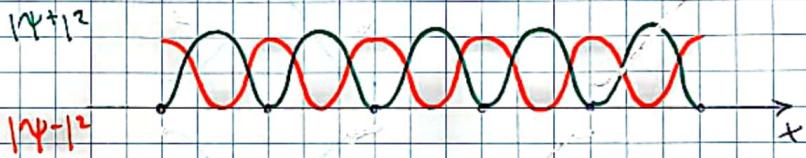
$\langle v \rangle = 0$ al bordo; e' coerente con

una standing wave (ferma)

calcoliamo e plottiamo:

$$|\Psi^+|^2 \sim \sin^2\left(\frac{\pi}{a}x\right)$$

$$|\Psi^-|^2 \sim \cos^2\left(\frac{\pi}{a}x\right)$$

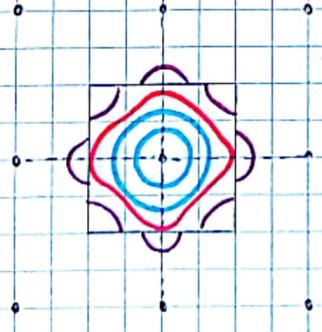


ho + probabilita' che gli elettroni siano nel mezzo fra gli atomi del reticolo

ho + probabilita' di avere elettroni vicino agli atomi del reticolo

⇒ l'energia di questi due casi e' diversa (infatti ho lo split) perche' piu' gli e- sono vicini all'atomo e piu' sono in una situazione ad energia minore

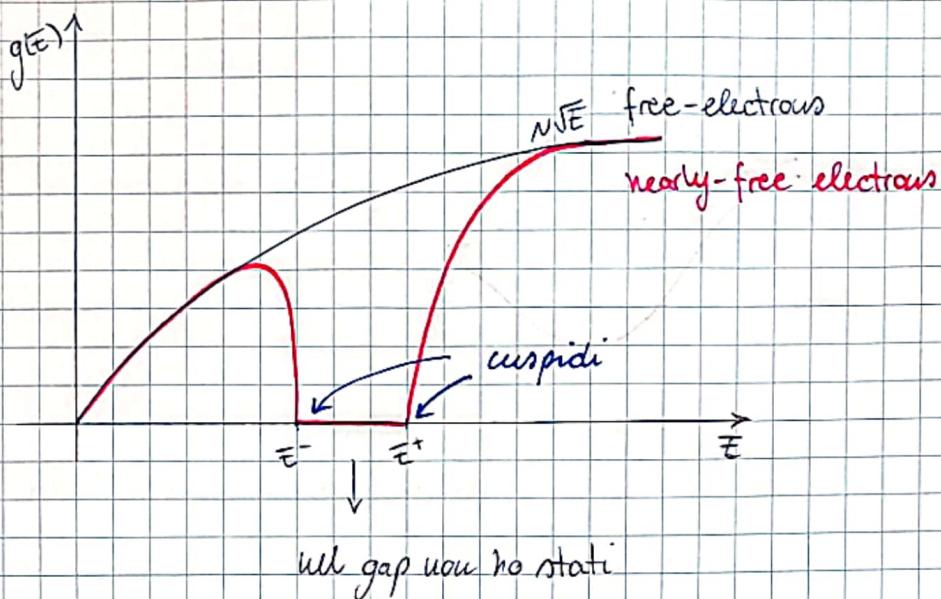
Inoltre ho che le superfici isoenergetiche (sferiche) iniziano a deformarsi



la superficie presenta delle discontinuita' al bordo

↓
ecco perche' il modello free-electrons non era valido in questa regione

Per quanto riguarda la DOS:



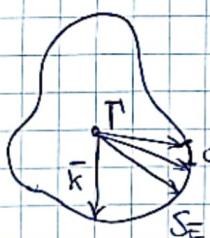
Per il caso marky e' più difficile calcolare l'esatta $g(E)$. Di seguito viene scritta una formula valida per cristallo (non solo nel caso nearly-free, ma l'hypotez.)

GENERAL DOS FORMULA

$$g(E) = \frac{2V}{(2\pi)^3} \int_{S_E} \frac{dS_E}{|\nabla_F(E)|}$$

↓
integrale nello S.R. sulla isoenergetic surface

praticamente ho che:

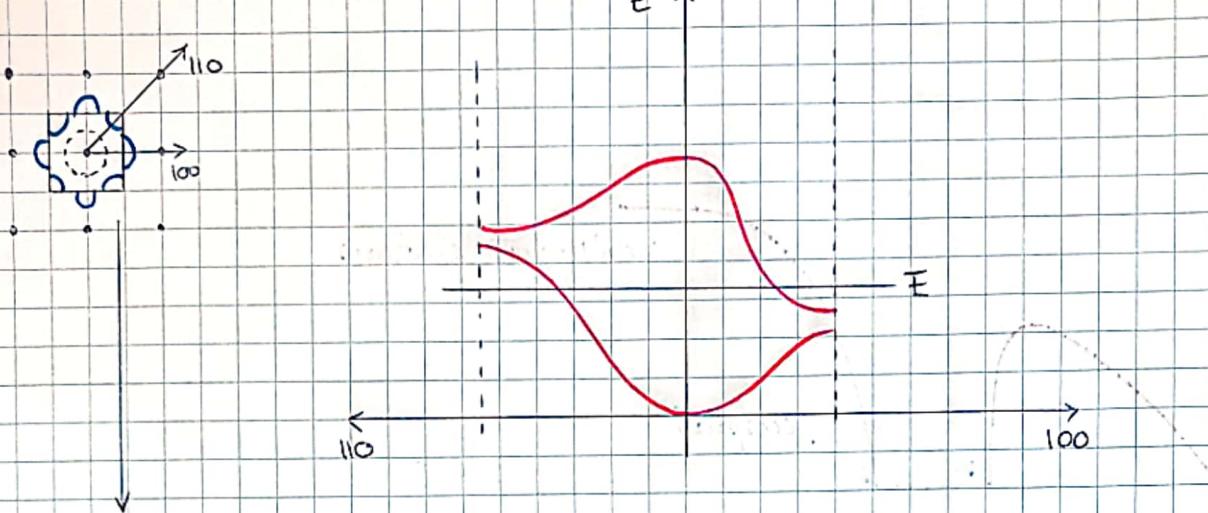


per ogni punto della sup. reciproca ho un diverso \vec{k} ; calcolo il gradiente $|\vec{k}|$ e poi faccio l'integrale sulla sup.

quando $\nabla_F E(\vec{k}) = 0$ sono in corrispondenza di una SINGOLARITA' DI VAN HOVE e ho una discontinuità (cuspida) sulla $g(E)$

↓
e' una derivata: la funzione è continua ma non derivabile ...

20



Lungo la k_y ho che la riscevog. sta nella seconda B.Z. \Rightarrow sono nella seconda banda energetica, mentre lungo la k_x sono ancora nella prima B.Z. e quindi nella prima banda energetica.

Se l'energia si divide su più bande deve sommarsi i contributi:

$$g(E) = \frac{2V}{(2\pi)^3} \sum_{\alpha} \int_{\text{SE}} \frac{dS\epsilon}{|\nabla_E E_{\alpha}(\vec{k})|}$$

TIGHT BINDING MODEL



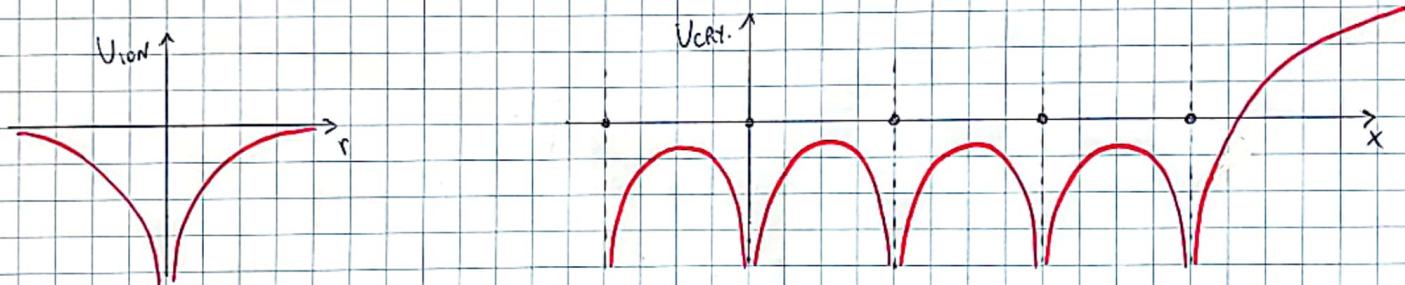
legame forte

voglio risolvere l'eq di Schrödinger con un potenziale periodico, ma senza considerarlo una perturbazione

$$\hat{H}\Psi_{\vec{k}} = E(\vec{k})\Psi_{\vec{k}} \quad \text{con} \quad \hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U(\vec{r})$$

$$U(\vec{r}) = U(\vec{r} + \vec{n}) \quad \text{periodico}$$

→ considero il potenziale del cristallo come "somma" dei potenziali del singolo ione (come già visto in precedenza)



La funzione d'onda atomica (di un singolo ione) è:

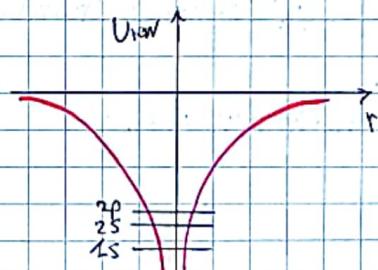
$$\Phi_n(\vec{r}) = \underbrace{\Phi_{n,l,m_l}}_{\text{numeri quantici atomici}}$$

numeri quantici atomici

$$n = 1, 2, 3, \dots$$

$$l = 0, \dots, n-1$$

$$m_l = -l, \dots, +l$$



→ vista la presenza di + ioni assumiamo che gli elettroni possano saltare da un atomo all'altro per effetto tunnel (hop by tunnelling); questo processo è molto più favorevole quando gli elettroni sono lontani dallo ione

La funzione d'onda nel cristallo la derivo sommando le singole:

$$\Psi_{\vec{K}}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{n}} e^{i\vec{K} \cdot \vec{n}} \cdot \phi_n(\vec{r} - \vec{n})$$

↓
normalization factor

coefficiente: è necessario affinché il teorema di Bloch sia soddisfatto:

$$\begin{aligned} \Psi(\vec{r} + \vec{m}) &= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{n}} e^{i\vec{K} \cdot (\vec{n} + \vec{m} - \vec{m})} \phi_n(\vec{r} - \vec{n} + \vec{m}) = \\ &= e^{i\vec{K} \cdot \vec{m}} \cdot \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{n}} e^{i\vec{K} \cdot (\vec{n} - \vec{m})} \phi_n(\vec{r} - (\vec{n} - \vec{m})) = \\ &= e^{i\vec{K} \cdot \vec{m}} \cdot \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{n}'} e^{i\vec{K} \cdot \vec{n}'} \phi_n(\vec{r} - \vec{n}') \\ &= e^{i\vec{K} \cdot \vec{m}} \Psi(\vec{r}) \end{aligned}$$

c.v.d.

$$\rightarrow \int |\Psi_{\vec{K}}|^2 dV = \int \Psi_{\vec{K}}^* \Psi_{\vec{K}} dV = \frac{1}{N} \sum_{\vec{n}} \sum_{\vec{n}'} e^{i\vec{K} \cdot (\vec{n} - \vec{n}')} \int \phi_n^*(\vec{r} - \vec{n}') \phi_n(\vec{r} - \vec{n}) dV$$

distinguo due casi:

$$- \vec{n} = \vec{n}' \longrightarrow = \frac{1}{N} \sum_{\vec{n}} 1 = 1$$

- $\vec{n} \neq \vec{n}'$ stessa forma (che sommo)

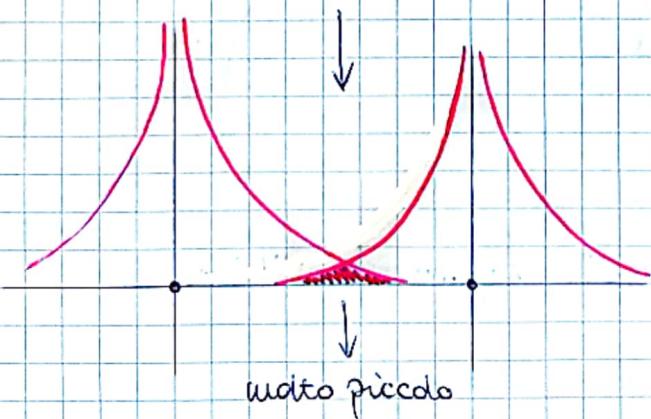
$$= 1 + \frac{1}{N} \sum_{\vec{n}} \sum_{\vec{n} \neq \vec{n}'} e^{i\vec{K} \cdot (\vec{n} - \vec{n}')} \int \phi_n^*(\vec{r} - \vec{n}') \phi_n(\vec{r} - \vec{n}) dV$$

ma in questo caso la funzione d'onda non è normalizzata (è $1 + \dots$), ma nel caso in cui annimo

$$\boxed{\int \phi_n^*(\vec{r} - \vec{n}') \phi_n(\vec{r} - \vec{n}) dV \approx 0}$$

OVERLAP INTEGRAL

cioè che il prodotto tra le funzioni d'onda di uno iono è circa 0 in un altro



devo normalizzare dividendo per la radice della stessa quantità:
non lo faccio perché appesantisce la scrittura

→ mi accontento ↴

calcolo l'energia media:

$$\langle E \rangle = \int \Psi_{\vec{k}}^* \hat{H} \Psi_{\vec{k}} dV$$

definisco tale energia come l'**energia di dispersione**, visto che la soluzione è una soluzione "media" approssimativa

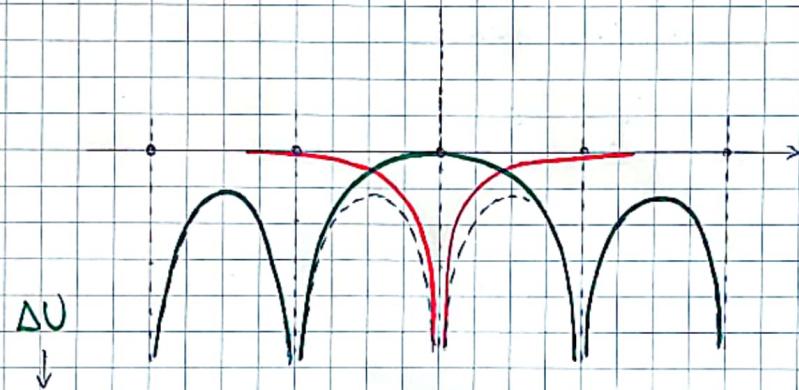


$$E(\vec{k}) \equiv \langle E \rangle$$

(anzitempo in questo caso!)

riassummo $U_{\text{ion}}(\vec{r}) = U_0(\vec{r})$ e $U_{\text{cryst}}(\vec{r}) = U(\vec{r})$

$$\Rightarrow \hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U(\vec{r}) = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U_0(\vec{r}) + \Delta U(\vec{r}) \quad \text{dove } \Delta U(\vec{r}) \equiv U(\vec{r}) - U_0(\vec{r})$$



(riferito allo ione centrale)

la pendenza del rosa (mugolo ione) è maggiore perché il potenziale del cristallo è meno attrattivo del mugolo ione
 $(F_N - \nabla \text{Potenz.})$
 $\hookrightarrow \text{slope ! crust.} < !$

Quindi $\hat{H}_0 \phi_A = E_A \phi_A$ e' per il mugolo ione $\Rightarrow E_A = \text{ATOMIC ENERGY LEVELS}$

Svolgendo i calcoli (che vengono skipati) ottengo che l'energia, sotto l'**ipotesi di overlap ≈ 0** vale:

$$E(\vec{k}) = E_A + \sum_{\vec{h}} E_{\vec{h}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{h}}$$

$$E_{\vec{h}} = \int \phi_A^*(\vec{r} + \vec{h}) \Delta U(\vec{r}) \phi_A(\vec{r}) dV$$

(\vec{h} è come \vec{n} un vettore di Bravais per la traslazione)

$$= E_A + (\underbrace{\Delta U}_0)_A + \sum_{\vec{h} \neq 0} E_{\vec{h}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{h}}$$

valore medio che il potenziale aggiunge a quello della ione

l'integrale è detto **HOPPING INTEGRAL** ed è proporzionale alla probabilità che un elettrone salta da un atomo ad un altro a distanza \vec{h} (sembra la matrice nella perturbazione)

Mi nota che :

$$\bar{\varepsilon}(\vec{k}) = \sum_{\vec{h}} \bar{\varepsilon}_{\vec{h}}^1 e^{i\vec{k} \cdot \vec{h}}$$

dove

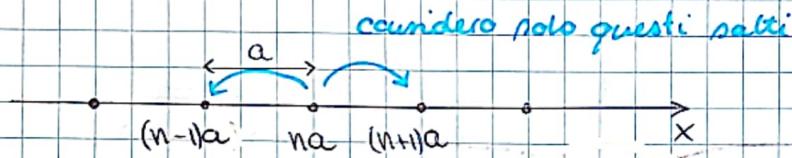
$$\bar{\varepsilon}_{\vec{h}}^1 = \bar{\varepsilon}_{\vec{h}} \text{ se } \vec{h} \neq 0$$

$$\bar{\varepsilon}_{\vec{h}}^1 = \bar{\varepsilon}_A + (\Delta U)_A \text{ se } \vec{h} = 0$$

$$\bar{\varepsilon} \text{ e' periodica nel R.S. : } \bar{\varepsilon}(\vec{k} + \vec{g}) = \bar{\varepsilon}(\vec{k})$$

e infatti essa puo' essere rappresentata in serie di Fourier nello spazio diretto

Consideriamo il caso 1D, NO BASIS, 1ST NEIGHBOR APPROX

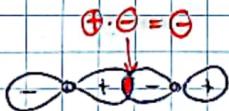


$$\Rightarrow \bar{\varepsilon}_{+1} = \int \phi_A^*(x - (n+1)a) \Delta U(x) \phi_A(x - na) dx$$

$$\Rightarrow \bar{\varepsilon}_{-1} = \bar{\varepsilon}_+ \quad (\text{i due atomi sono gli stessi (quindi non cambia)})$$

$\Delta U(x) < 0 \rightarrow$ il segno dell'integrale dipende da ϕ_A

< 0 per 1s



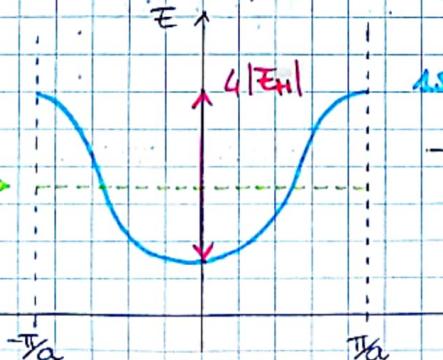
> 0 per 2p

$$\begin{aligned} \Rightarrow \bar{\varepsilon}(\vec{k}) &= \bar{\varepsilon}_A + (\Delta U)_A + \bar{\varepsilon}_{+1} (e^{ika} + e^{-ika}) \\ &= \bar{\varepsilon}_A + (\Delta U)_A + 2\bar{\varepsilon}_+ \cos(ka) \end{aligned}$$

EXTENSION OF
BAND $\uparrow\uparrow$

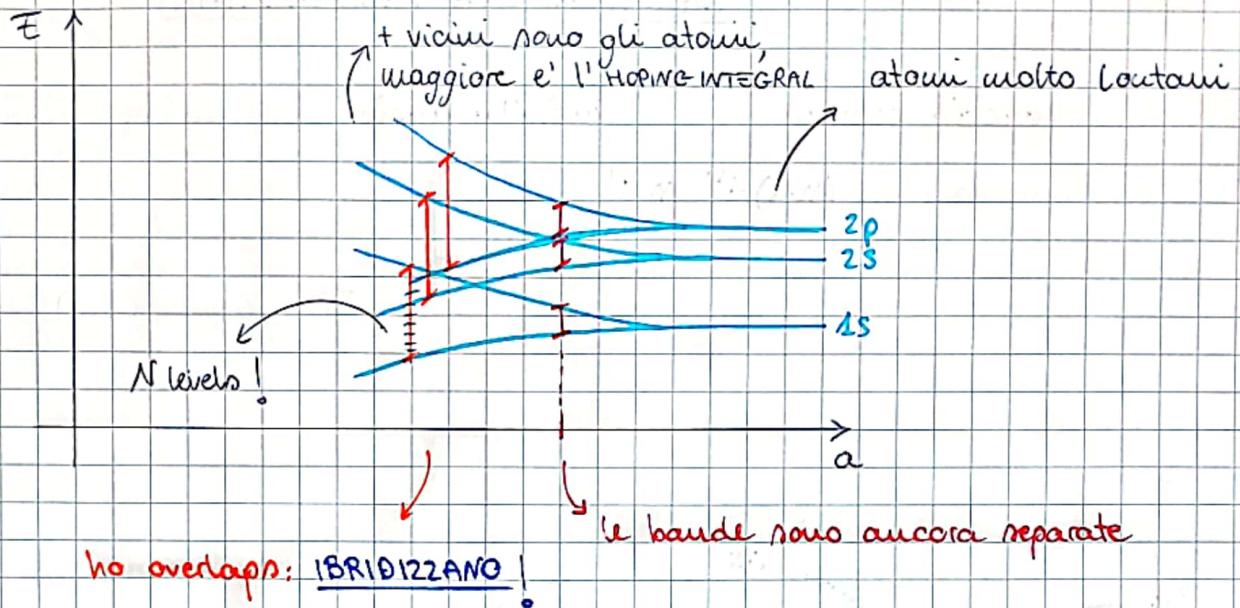
$|\bar{\varepsilon}_{+1}| \uparrow\uparrow$

$\bar{\varepsilon}_A + (\Delta U)_A \rightarrow$



\rightarrow la forma e' simile a quella che ottevevamo col modello precedente (anche se la funzione e' diversa visto che era una parabola)

A volte e' possibile trovare un'ulteriore rappresentazione



Consideriamo l'espansione di Taylor nel minimo del cuneo (attorno a 0):

$$\epsilon(k) \underset{k \rightarrow 0}{\approx} \epsilon_{\min} + \frac{\partial \epsilon}{\partial k} \Big|_0 + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \epsilon}{\partial k^2} \Big|_0 k^2 + \dots$$

0

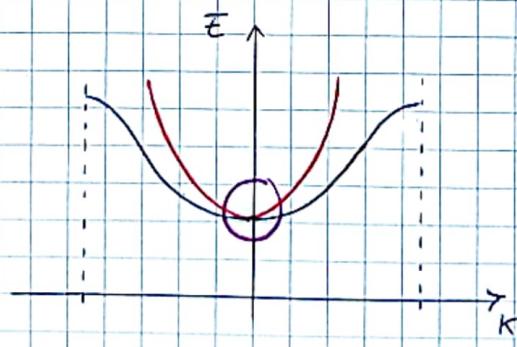
↓ e' una parabola

definisco ora $m^* \stackrel{\text{def}}{=} \frac{\hbar^2}{\frac{\partial^2 \epsilon}{\partial k^2} \Big|_0}$

↗ analogia alla dispersione
del modello free electrons

$$\epsilon(k) \approx \epsilon_{\min} + \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*}$$

→ c'e' questo parallelismo attorno al minimo con i free electrons, ma con una massa diversa m^* ... questa cosa sara' generalizzata piu' avanti

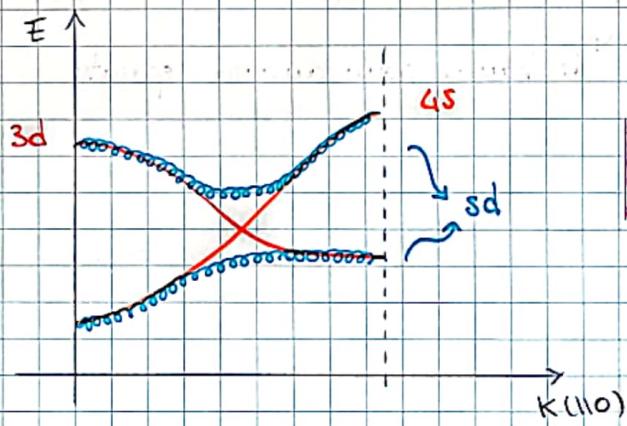


LINEAR COMBINATION OF ATOMIC ORBITAL (LCAO)

tal processo e' spesso detto **IBRIDIZZAZIONE DEGLI ORBITALI**

di solito il **guscio esterno** di un **metallo volatile** ha una configurazione elettronica pari a: $(n-1)d^0 nS^1$

ad esempio per il rame: $3d^10 4s^1$ (Cu)



$$\Psi_E(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{n}} \sum_A \beta_A \phi_A(\vec{r}-\vec{n}) e^{i \vec{k} \cdot \vec{n}}$$

Sommo i diversi orbitali atomici con un coeff. β_A che non conosco e devo trovare

per calcolarli faccio:

$$\langle E \rangle = \int \Psi_E^* \hat{H} \Psi_E dV \Rightarrow \text{MINIMIZZO RISPETTO A } \beta_A$$

$$\Rightarrow E(\vec{k})$$

\Rightarrow trovo due valori di β_A che corrispondono all'energia minima, che corrispondono alle due bande ibridizzate

\rightarrow non sono più in grado di distinguere la banda s dalla banda d dopo che esse ibridizzano nelle due bande sd

PURE T.B. WITH BASIS

$$\Psi_{\vec{K}} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{n}} (a \phi_A(\vec{r}-\vec{n}) + b \phi_B(\vec{r}-\vec{n}-\vec{d})) e^{i\vec{k}\cdot\vec{n}}$$

(per due atomi)

Questo conclude la teoria sullo studio della struttura elettronica nei cristalli.
 Oggi vengono usati modelli molto più complessi e precisi per descrivere il
ground state degli elettroni

... Cosa succede agli elettroni se applico una forza esterna?

SEMICLASSICAL DYNAMICS



in principio uso la meccanica quantistica, ma sotto alcune ipotesi di fisica classica (equazioni di Newton)

→ il sistema ora è cristallo + campo esterno (statico)

$$\hat{H} = \hat{H}_{CR} + U_{\text{ext}}(\vec{r}) = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U(\vec{r}) + U_{\text{ext}}(\vec{r})$$

ma in questo caso l'equazione che dovo risolvere è la **time dependent Schrödinger equation** perché l'elettrone si muove

$$\hat{H} \Psi = i\hbar \frac{d\Psi}{dt} \Rightarrow \Psi(\vec{r}, t) \text{ varia anche nel tempo}$$

→ per evitare di dover risolvere l'eq. faccio delle ipotesi semplificative che mi riferiscono alla fisica classica

- FREE ELECTRONS

$$\Psi = A e^{i(kx - \omega t)}$$

$$\bar{E} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$$

$$\bar{p} = \hbar \bar{k}$$

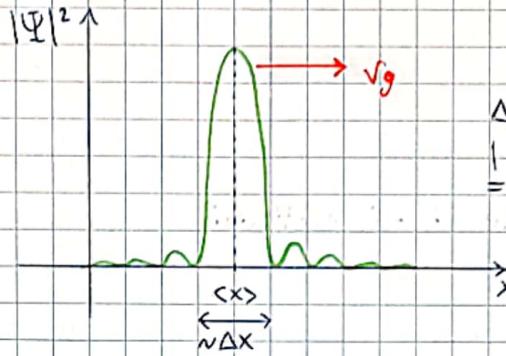
$$\Delta p \Delta x > \frac{\hbar}{2}$$

- WAVE PACKET OF PLANE WAVES

$$\Psi = \int_{k_0 - \Delta k}^{k_0 + \Delta k} a(k) e^{i(kx - \omega t)} dk$$

$$\langle x \rangle = \int \Psi^* \times \Psi dx$$

$$\Delta x = \sqrt{(x - \langle x \rangle)^2}$$



$$\Delta x \Delta p = \Delta x \hbar \Delta k =$$

$$= \hbar \Rightarrow \boxed{\Delta x \Delta k \approx 1}$$

$$n \text{ muove nel tempo a velocità} \quad v_g = \frac{1}{\hbar} \frac{dE}{dk} = \frac{\hbar k_0}{m} = \frac{p_0}{m}$$

⇒ voglio usare lo stesso approccio per questa situazione

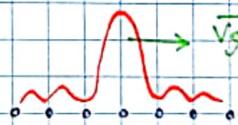
CRYSTAL BLOCH WAVE

$$\Psi_{\vec{k}} = u_{\vec{k}}(\vec{r}) e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} e^{-\frac{iE(\vec{k})}{\hbar}}$$

mai scritto prima perché nel caso stazionario non cambia ed è sempre lo stesso

WAVE PACKET OF BLOCH WAVES

$$\Psi(\vec{r}, t) = \int a(\vec{k}, t) \Psi_{\vec{k}}(\vec{r}) d\vec{k}$$

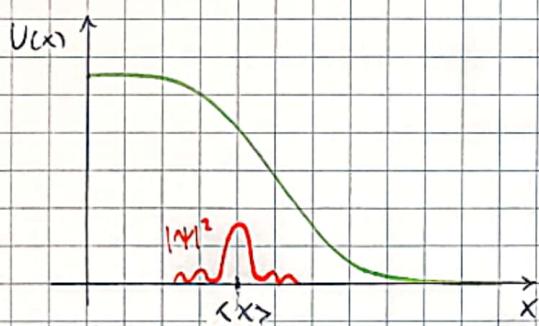


$$\bar{v}_g = \frac{1}{\hbar} \frac{d\bar{E}}{d\vec{k}}$$

la formulazione è la stessa ma i valori sono diversi perché l'energia di dispersione è diversa

Come faccio ad usare le equazioni di Newton?

immaginiamo di avere il seguente potenziale



$$\text{la forza e' } F = -\frac{\partial U}{\partial x}$$

come si muove la particella?

dal TEOREMA DI EHRENFEST (che non enunciamo) si puo' ricavare che l'eq di una particella quantistica vale:

$$\frac{d\langle x \rangle}{dt} = \frac{\langle p \rangle}{m}$$

$$\frac{d\langle p \rangle}{dt} = -\langle \frac{\partial U}{\partial x} \rangle$$

sono le stesse eq. classiche, ma con $\langle \cdot \rangle$

→ questo e' sempre valido in fisica quantistica.

→ se combiniamo le due equazioni troviamo l'equivalente dell'equazione di Newton:

$$m \frac{d^2\langle x \rangle}{dt^2} = -\langle \frac{\partial U}{\partial x} \rangle \rightarrow \text{e' una media della forza in tutto lo spazio}$$

ma quello che vorremmo noi e' un'equazione del tipo:

$$m \frac{d^2\langle x \rangle}{dt^2} = -\left. \frac{\partial U}{\partial x} \right|_{\langle x \rangle}$$



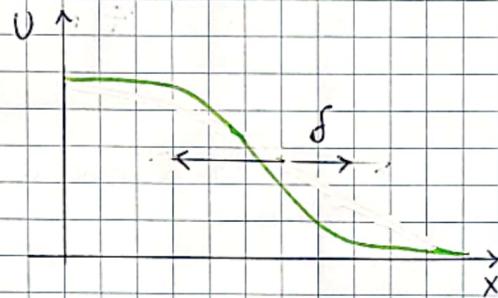
voglio la forza nella posizione media della particella, perch' non e' detto che la forza media sia quella a cui la particella e' soggetta



→ non va bene!

Quindi ha senso usare l'equazione derivante dal teorema di Ehrenfest solo se il potenziale varia lentamente rispetto alla posizione media della particella

$\Delta x \ll \delta$ dove δ e' la variazione del potenziale



sotto questa ipotesi posso usare $m \frac{d^2\langle x \rangle}{dt^2} = - \frac{\partial U}{\partial x} |_{\langle x \rangle}$ perche' ora e' molto
minore a $m \frac{d^2\langle x \rangle}{dt^2} = - \langle \frac{\partial U}{\partial x} \rangle$; altrimenti questa cosa non e' vera

→ il problema principale e' che il cristallo ha un potenziale non varia
lentamente e per risolvere questo problema devo introdurre alcune basi che
sono rappresentate da due teoremi fondamentali

1) TEOREMA DI WANNIER

2) TEOREMA DI

WANNIER THEOREM

Il teorema permette di definire le **funzioni di Wannier** che sono una **base ortonormale alternativa** alle funzioni di Bloch.

Immaginiamo di aver risolto l'equazione di Schrödinger e di conoscere $E(\vec{k})$ e i vari stati di Bloch; allora possiamo definire un nuovo operatore:

WANNIER OPERATOR

$$\hat{W} \equiv E(-i\bar{\nabla})$$

$$-i\bar{\nabla} = \frac{\hat{p}}{\hbar}$$

RICORDA

$$E(\vec{r}, \vec{p}) \rightarrow \hat{H} \stackrel{\text{def}}{=} E(\hat{\vec{r}}, \hat{\vec{p}}) = E(\vec{r}, -i\hbar\bar{\nabla})$$

il teorema dice che se applico l'operatore \hat{W} a una funzione di Bloch del cristallo, allora ottengo lo stesso stato di Bloch moltiplicato per l'energia, cioè che **lo stato di Bloch è un'autofunzione dell'operatore di Wannier** e quindi l'energia sono gli **autovalori**. Questo è valido solo per gli stati di Bloch.

$$E(-i\bar{\nabla}) \Psi_{\vec{k}} = E(\vec{k}) \Psi_{\vec{k}}$$

\Rightarrow per gli stati di Bloch, l'operatore \hat{W} è **equivalente** all'operatore \hat{H} :

$$\hat{H}_{\text{CR}} \Psi_{\vec{k}} = E(\vec{k}) \Psi_{\vec{k}}$$

[10] dim.:

$$E(\vec{k}) = \sum_n E_n e^{ik(na)} \quad \Rightarrow \quad \hat{W} = E(-i\frac{d}{dx}) = \sum_n E_n e^{na\frac{d}{dx}}$$

\rightarrow vediamo cosa vuol dire avere una derivata all'esponente, ricordando che:

$$e^{\alpha x} = 1 + \alpha x + \frac{1}{2} \alpha^2 x^2 + \dots$$

$$\text{quindi ho che: } e^{\frac{na}{\hbar} \frac{d}{dx}} \stackrel{\text{def}}{=} 1 + na \frac{d}{dx} + \frac{1}{2} (na)^2 \frac{d^2}{dx^2} + \dots$$

e' una definizione esatta perché se non trouchiamo la serie di Taylor, allora essa e' uguale alla funzione

$$\Rightarrow e^{\frac{na}{\hbar} \frac{d}{dx}} \Psi_k(x) = \Psi_k(x) + na \frac{d\Psi_k(x)}{dx} + \frac{1}{2} (na)^2 \frac{d^2\Psi_k(x)}{dx^2} + \dots = \Psi_k(x+na)$$

questo operatore corrisponde all'operatore di traslazione $\hat{T}_n = e^{\frac{i}{\hbar} n \vec{p}}$

analogamente mi puo' dimostrare in 3D $\hat{T}_{\vec{n}} = e^{\frac{i}{\hbar} \vec{n} \cdot \vec{p}}$

$$\Rightarrow \hat{W} \Psi_k = \sum_n e^{\frac{na}{\hbar} \frac{d}{dx}} \Psi_k = \sum_n \Psi_k(x+na) = \sum_n e^{ikna} \Psi_k(x) =$$

$$= \Xi(k) \Psi_k(x)$$

c.v.d.

\rightarrow la stessa dimostrazione puo' essere fatta anche in 3D

Cosa succede se applico il teorema ad un Bloch wave packet?

$$\Psi = \int a(\vec{k}, t) \Psi_{\vec{k}} d\vec{k}$$

$$\hat{W} \Psi = \int a(\vec{k}, t) \hat{W} \Psi_{\vec{k}} d\vec{k} = \boxed{\int a(\vec{k}, t) \Xi(\vec{k}) \Psi_{\vec{k}} d\vec{k}}$$

se applico poi $\hat{H} = \hat{H}_0 + V_E$ al packet ho:

$$\hat{H}_0 \Psi = \hat{H}_0 \int a(\vec{k}, t) \Psi_{\vec{k}} d\vec{k} = \int a(\vec{k}, t) \hat{H}_0 \Psi_{\vec{k}} d\vec{k} = \boxed{\int a(\vec{k}, t) \Xi(\vec{k}) \Psi_{\vec{k}} d\vec{k}}$$

sono uguali

$$\Rightarrow \hat{H}_0 \Psi = \hat{W} \Psi \text{ e quindi la stessa cosa vale per un w.p.}$$

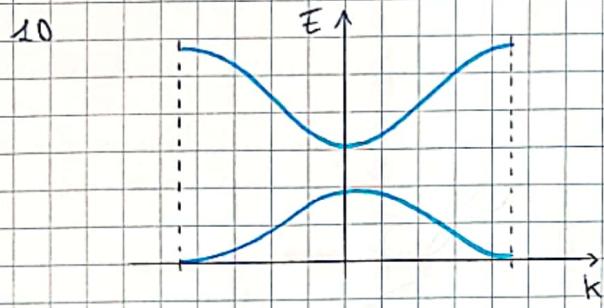
quindi anziche' risolvere la classica eq. di Sc. posso sostituire \hat{W} a \hat{H}_0 :

$$(\hat{H}_0 + V_E) \Psi = i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t}$$

$$(E(-i\vec{p}) + V_E) \Psi = i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t}$$

EFFECTIVE MASS THEOREM

immaginiamo di avere una banda del tipo:



in generale non conosciamo l'esatta relazione di $E(k)$ perché può essere diversa in ogni situazione, ma vicino al fondo posso sempre approssimare al 2^o ordine

$$E(k) \approx E_{\min} + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 E}{\partial k^2} |_0 k^2 = E_{\min} + \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*}$$

avevamo visto che m^* era la **MASSA EFFETTIVA**, definita come:

$$m^* \stackrel{\text{def}}{=} \frac{\hbar^2}{\frac{\partial E}{\partial k^2}|_0}$$

trascuro la costante perché l'energia è sempre definita a meno di una costante

applichiamo in questo caso l'Hamiltoniano equivalente

$$\begin{cases} \hat{H} = \hat{H}_0 + V_E \text{ REALE} \\ \hat{H}_{EQ} = \hat{E}(-i\vec{V}) + V_E \end{cases}$$

$$\Rightarrow \hat{H}_{EQ} = -\frac{\hbar^2}{2m^*} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V_E \text{ equivalente a}$$

$\underbrace{\text{energia cinetica}}$ $\underbrace{\text{potenziale esterno}}$

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V_E + V_E$$

$\underbrace{\text{cinetica}}$ $\underbrace{\text{potenziale}}$ $\underbrace{\text{cristallo}}$ $\underbrace{\text{potenziale esterno}}$

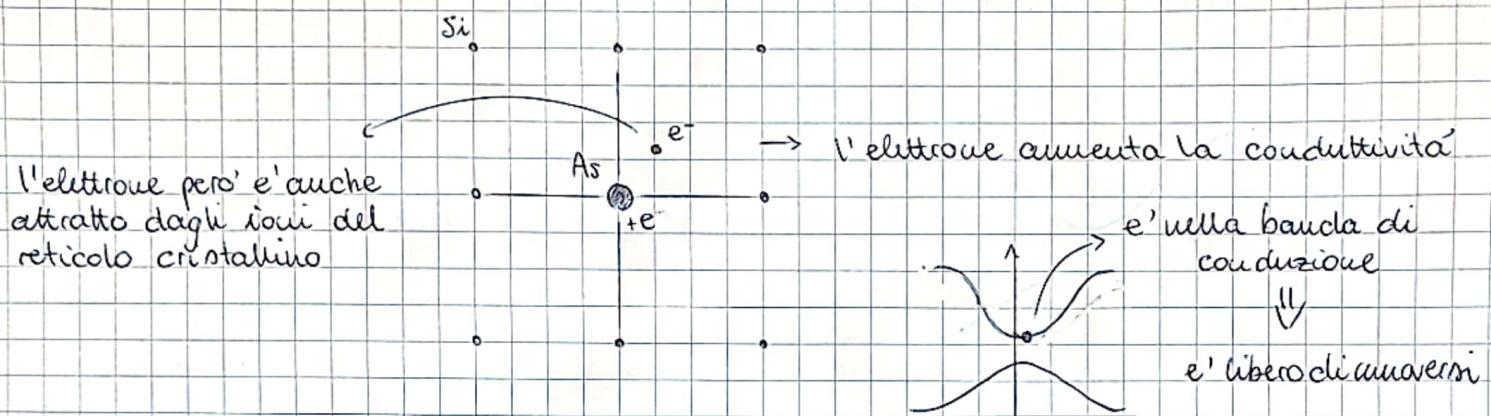
Sono equivalenti e posso scegliere quale usare, ma nel primo caso ho che l'effetto del potenziale del cristallo è incluso nella massa efficace del termine dell'energia cinetica

\Rightarrow posso "tralasciare" il potenziale del cristallo, che anche se non è nullo a variare viene considerato nella massa \rightarrow ho risolto il problema!

\Rightarrow **NON È UN'APPROXIMAZIONE** ma è un approccio esatto e del tutto equivalente

esempio: impurità in un semiconduttore drogato

cristallo di silicio (Si)



⇒ questa situazione è equivalente a quella di un elettrone libero che si muove con una massa pari a quella efficace

$$\begin{aligned} \hat{H}_{\text{eq}} &= -\frac{\hbar^2}{2m^*} \nabla^2 + U_{\text{eff}} \\ &= -\frac{\hbar^2}{2m^*} \nabla^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon r} \end{aligned}$$

attrazione con l'impurità (An)

→ il resto del cristallo non è considerato come termine a se' perché è già incluso nella massa efficace m^*

→ noto come la forza attrattiva $\propto \frac{1}{r^2} \Rightarrow \epsilon = \epsilon_0 \epsilon_r > \epsilon_0$
è minore che nel vuoto

→ questo è dovuto al fatto che ϵ_r tiene conto dell'effetto di screening che gli altri elettroni attorno allo ione hanno su quello libero

RYDBERG ENERGY

$$E_R = \frac{e^4 m}{8\hbar^2 \epsilon_0^2} \quad \Rightarrow E_R = 13,6 \text{ eV per l'atomo di idrogeno}$$

$$E_B = E_R \left(\frac{m^*}{m} \right) \left(\frac{\epsilon_0}{\epsilon} \right)^2 \quad \Rightarrow E_B \approx 10^{-3} E_R \approx \text{meV}$$

BINDING ENERGY

HAMILTON EQUATIONS

> sono equazioni di fisica classica

> supponiamo di avere una particella con energia:

$E = \frac{|\vec{p}|^2}{2m} + U(\vec{r}) = H(\vec{r}, \vec{p})$ e' una funzione... l'operatore \hat{H} mi deriva sostituendo alla funzione H a \vec{r} e \vec{p} i loro operatori $\hat{\vec{r}}$ e $\hat{\vec{p}}$

mi dimostra che vale:

$$\begin{cases} \frac{d\vec{p}}{dt} = -\frac{\partial H(\vec{r}, \vec{p})}{\partial \vec{r}} = \vec{F} \\ \frac{d\vec{r}}{dt} = \frac{\partial H(\vec{r}, \vec{p})}{\partial \vec{p}} = \frac{\vec{p}}{m} \end{cases}$$

FISICA CLASSICA \rightarrow FISICA QUANTISTICA \rightarrow EQUIVALENTE

$$H(\vec{r}, \vec{p}) \longrightarrow \hat{H} = H(\vec{r}, -i\hbar\vec{\nabla}) \longrightarrow \hat{H}_{eq} = \vec{E}(-i\vec{\nabla}) + U_{\vec{E}}$$

\downarrow
HAMILTON EGS.

\downarrow
SCHRÖDINGER EQ.

FISICA CLASSICA

$$H_{eq}(\vec{r}, \vec{p}) = \vec{E}\left(\frac{\vec{p}}{\hbar}\right) + U_{\vec{E}} \text{ con } \hbar\vec{k} = \vec{p}$$

\downarrow

HAMILTON EGS.

non e' vero per uno stato di Bloch, ma e' vero per le grandezze medie di un w.p.

\rightarrow questa e' la strada del procedimento

$$\Rightarrow \begin{cases} \frac{d\vec{p}}{dt} = -\frac{\partial H_{eq}}{\partial \vec{r}} \\ \frac{d\vec{r}}{dt} = \frac{\partial H_{eq}}{\partial \vec{p}} \end{cases}$$

$$\begin{cases} \frac{d\vec{p}}{dt} = -\frac{\partial U_{\vec{E}}}{\partial \vec{r}} \\ \frac{d\vec{r}}{dt} = \frac{\partial U_{\vec{E}}}{\partial \vec{p}} \end{cases}$$

\Rightarrow

$$\begin{cases} \hbar \frac{d\vec{k}}{dt} = \vec{F} \\ \vec{v} = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial E(\vec{p}/\hbar)}{\partial \vec{r}} \end{cases}$$

$$\Rightarrow \frac{d^2\bar{r}}{dt^2} = \frac{d}{dt} \left(\frac{1}{\hbar} \frac{\partial E}{\partial \bar{k}} \right) = \frac{1}{\hbar} \left(\frac{\partial^2 E(\bar{k})}{\partial \bar{k} \partial \bar{k}} \right) \frac{\partial \bar{k}}{\partial t} = \frac{1}{\hbar^2} \left(\frac{\partial^2 E(\bar{k})}{\partial \bar{k} \partial \bar{k}} \right) \bar{F}_E$$



$$\frac{d^2\bar{r}}{dt^2} = \frac{1}{m^*} \bar{F}_E$$

da cui ricavo la definizione di massa effettiva:

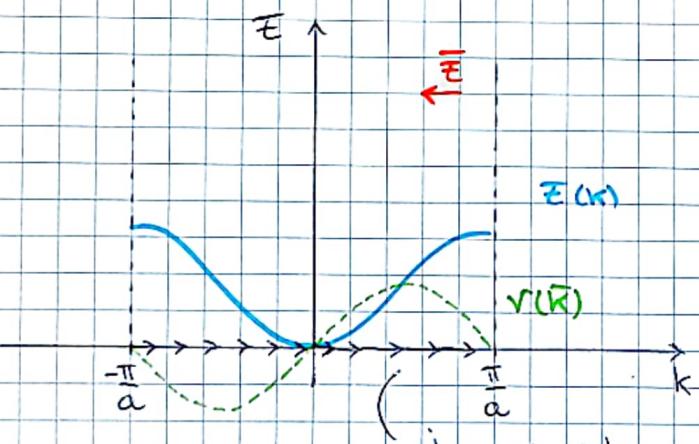
$$\frac{1}{m^*} \stackrel{\text{def}}{=} \frac{1}{\hbar^2} \left(\frac{\partial^2 E(\bar{k})}{\partial \bar{k} \partial \bar{k}} \right)$$

che secondo il reciproco è detto **EFFECTIVE MASS TENSOR**.

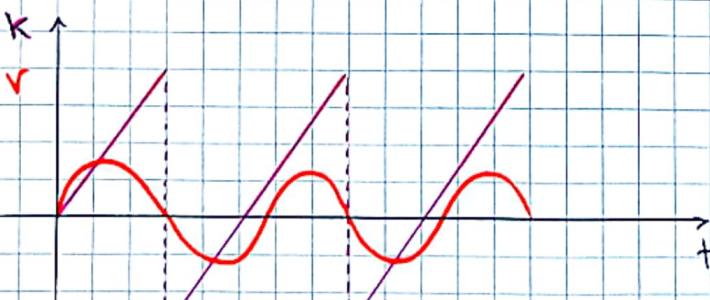
Consideriamo una situazione in cui abbiamo un campo \bar{E} costante e uniforme $\Rightarrow \bar{F}_E = -e\bar{E}$

$$\Rightarrow \hbar \frac{d\bar{k}}{dt} = -e\bar{E}$$

$$\Rightarrow \bar{k}(t) = -\frac{e}{\hbar} \bar{E} t + \bar{k}(0)$$

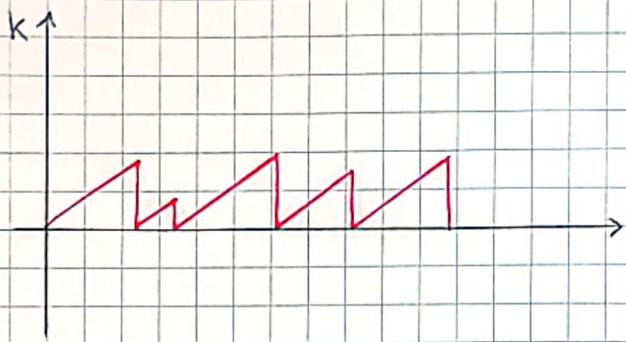


il wave vector aumenta in questa direzione



→ l'effetto del potenziale periodico fa sì che gli elettronini si muovano avanti e indietro in un movimento oscillatorio

in un cristallo perfetto (periodico e senza difetti) allora non ha collisioni e ha un movimento oscillatorio

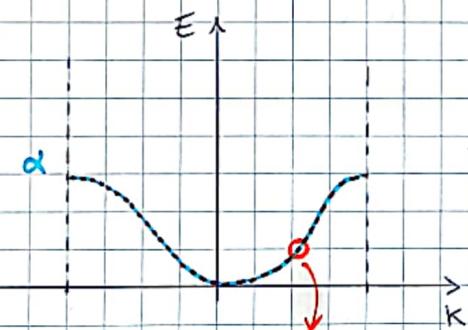


→ CRISTALLO REALE : il cristallo presenta difetti che interrompono la periodicità

⇒ le oscillazioni sono dette oscillazioni di Bloch

HOLDS

consideriamo la banda α completamente piena di elettroni



$$\text{la corrente e' } I_\alpha \propto \sum_{\vec{k}} (-e) \bar{v}_g$$

$$E(\vec{k}) = E(-\vec{k})$$

$$v_g(-\vec{k}) = -v_g(\vec{k})$$

$$= \sum_{\vec{k}} \frac{1}{\hbar} \frac{\partial E(\vec{k})}{\partial \vec{k}}$$

Fully occupy BAND

consideriamo ora un elettrone mancante :

$$I_\alpha \propto \sum_{\vec{k} \text{ occup.}} (-e) \bar{v}_g(\vec{k}) = \underbrace{\sum_{\vec{k}} (-e) \bar{v}_g}_{\emptyset} - \sum_{\vec{k} \text{ empty}} (-e) \bar{v}_g$$

$$= \sum_{\vec{k} \text{ empty}} e \bar{v}_g$$

⇒ una banda occupata con delle lacune di elettroni si comporta come se fosse piena di cariche positive e pari al numero di elettroni assenti

⇒ una lacuna è uno stato vuoto!

N.B. : le lacune hanno più energia in alto + in basso nel diagramma di energia degli elettroni

la probabilità è descritta sempre dalla Fermi - Dirac:

$$f_h = 1 - f_c = \frac{1}{e^{-\frac{E-E_F}{kT}} - 1}$$

PROPRIETÀ DELLE LACUNE

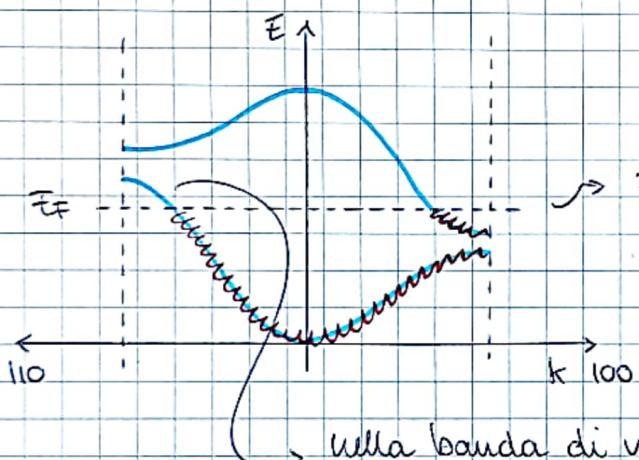
CARICA +e

È opposto rispetto agli elettroni

$$\bar{k}_h = -\bar{k}_{empty}$$

$$\text{Se } m_{empty}^* \geq 0 \Rightarrow m_h^* \leq 0$$

immaginiamo di avere una seguente situazione:



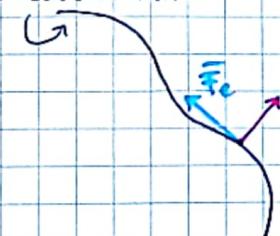
$\rightarrow E_F$ è dentro la prima banda \rightarrow è un metallo

\rightarrow nella banda di valenza ho una **HOLE POCKETS** e posso trattare anche in questo caso la conduzione tramite le lacune (come faccio nei semiconduttori)

CAMPIONE MAGNETICO

$$\vec{B} \Rightarrow \text{ho una forza } \vec{F}_e = -e\vec{v} \times \vec{B}$$

$\vec{v} = \text{CONST. SURFACE}$



$$\vec{v}_g = \frac{1}{\hbar} \vec{\nabla} E(\vec{k})$$

\rightarrow un campo magnetico corrisponde ad un movimento nello spazio reciproco in cui il wave vector varia simmetrico sulla superficie isoenergetica

\rightarrow infatti la forza di Lorentz è \perp alla velocità e \cdot il lavoro è nullo e l'energia non può cambiare