



Corso Luigi Einaudi, 55 - Torino

Appunti universitari

Tesi di laurea

Cartoleria e cancelleria

Stampa file e fotocopie

Print on demand

Rilegature

NUMERO: 1643A -

ANNO: 2015

A P P U N T I

STUDENTE: Bodini

MATERIA: Fisica dello stato Solido con Laboratorio + temi.
Prof. Tagliaferro-Gonnelli

Il presente lavoro nasce dall'impegno dell'autore ed è distribuito in accordo con il Centro Appunti.

Tutti i diritti sono riservati. È vietata qualsiasi riproduzione, copia totale o parziale, dei contenuti inseriti nel presente volume, ivi inclusa la memorizzazione, rielaborazione, diffusione o distribuzione dei contenuti stessi mediante qualunque supporto magnetico o cartaceo, piattaforma tecnologica o rete telematica, senza previa autorizzazione scritta dell'autore.

**ATTENZIONE: QUESTI APPUNTI SONO FATTI DA STUDENTIE NON SONO STATI VISIONATI DAL DOCENTE.
IL NOME DEL PROFESSORE, SERVE SOLO PER IDENTIFICARE IL CORSO.**

FISICA DELLO STATO SOLIDO CON LABORATORIO

prof. A. TAGLIAFERRO

prof. R. GONNELLI

- APPUNTI DELLE LEZIONI
- SCHEMI RIASSUNTIVI PER :
 - SCRITTO
 - ORALE 1
 - ORALE 2

TESTO DI RIFERIMENTO : ASHCROFT - MERMIN
Solid State Physics

MARTINA BODINI

ORDINE DEGLI APPUNTI :

IL PRIMO BLOCCO DI FOGLI COSTITUISCE LA BASE PER GLI ORALI 1
E 2 (CAPITOLI: | 4 5 6 7 8 9 10 14 16 18 20 22

| 19 21 24 25 26 27 36 28 29 30 31 32
| 33 37) IN ORDINE DI ARGOMENTO.

SEGUONO I FOGLI PER LO SCRITTO (CAPITOLI: (1) 2 3 11 12
13 15 17)

ED INFINE SONO PROPOSTI IN ORDINE NUMERICO GLI APPUNTI
PRESI A LEZIONE, CAPITOLO PER CAPITOLO.

BUONO STUDIO,
MARTINA BODINI

③ METODO VARIAZIONALE

- CONDIZIONI PER LA FAMIGLIA
 - DEVE ESSERE SIMMETRICA (I DUE ORBITALI HANNO SPIN ANTISIMMETRICO)
 - CARICA EQUIVALENTEMENTE PERCEPITA DAGLI ELETTRONI A CAUSA DELLA REPULSIONE: PARAMETRO β

• ELETTRONI INTERAGENTI

• APPLICANDO IL METODO VARIAZIONALE SUL PARAMETRO β SI OTTIENE CHE

$\beta_0 = Z - \frac{5}{16}$: LA CARICA PERCEPITA DA UN ELETTRONE NON E' $Z=2$ MA $\beta < Z$ A CAUSA DELLA REPULSIONE

• SI OTTIENE UN'ENERGIA DELLO STATO FONDAMENTALE PARI AD $E_0 = -77,4 \text{ eV}$

SI PUO' ANCORA MIGLIORARE IL MODELLO;



- CONDIZIONI PER LA FAMIGLIA
 - "
 - "
 - SI CONSIDERA UN ULTERIORE PARAMETRO C CHE TIENE CONTO DELLA DISTANZA DEI DUE ELETTRONI

• SI APPLICA IL METODO CALCOLANDO IL VALORE DELL'ENERGIA E POI DERIVANDO RISPETTO A β E C : $E_0 = -78,58 \text{ eV}$ HA UN ERRORE DEL 2%



E' POSSIBILE AFFINARE IL CALCOLO CON ALTRI 10 PARAMETRI OTTENENDO $E_0 = -78,92 \text{ eV}$: CONSIDERANDO GLI ELETTRONI DELLO STATO FONDAMENTALE NELL'1S, QUESTO E' IL RISULTATO MIGLIORE POSSIBILE

IL METODO VARIAZIONALE VA BENE PER L'ELIO, MA DIVENTA RAPIDAMENTE INGESTIBILE CON L'AGGIUNTA DI ULTERIORI ELETTRONI : CON ATOMI PIU' PESANTI SERVIRANNO ALTRI MODELLI

INTEGRALE DI SCAMBIO:

$$S=0: E(^1\Psi) = \langle 1: \varphi; 2: \chi | \hat{W} | 1: \varphi; 2: \chi \rangle +$$

$$\nearrow + \langle 1: \varphi; 2: \chi | \hat{W} | 1: \chi; 2: \varphi \rangle$$

$$S=1 \quad E(^3\Psi) = \langle 1: \varphi; 2: \chi | \hat{W} | 1: \varphi; 2: \chi \rangle +$$

$$\nearrow - \langle 1: \varphi; 2: \chi | \hat{W} | 1: \chi; 2: \varphi \rangle$$

L'INTEGRALE COULOMBIANO RAPPRESENTA L'ENERGIA DI INTERAZIONE ELETTROSTATICA FRA DUE DENSITA' DI PROBABILITA' $|\phi_i|^2$ E $|\phi_j|^2$:

E' L'EQUIVALENTE QUANTISTICO DELL'INTERAZIONE ELETTROSTATICA CLASSICA $\frac{q_i q_j}{r}$ FRA DUE CARICHE PUNTIFORMI POSTE A DISTANZA r .

IN QUANTISTICA LE DUE CARICHE SONO SOSTITUTE DA DUE DENSITA' DI PROBABILITA' SPAZIALI E SI INTEGRA ~~SPAZIALMENTE~~ L'INTERAZIONE SU TUTTO LO SPAZIO OCCUPATO DA LE DISTRIBUZIONI.

E' DEL TUTTO INDIPENDENTE DALLO SPIN

L'INTEGRALE DI SCAMBIO NON HA INVECE ALCUN EQUIVALENTE CLASSICO, E NON E' INDIPENDENTE DALLO SPIN ASSOCIATO ALE PARTICELLE: DERIVA DAL REQUISITO DI ANTISIMMETRIA DELLA FUNZIONE D'ONDA A FRONTE DI UNO SCAMBIO DI PARTICELLE.

TALE INTEGRALE E' DIVERSO DA ZERO SOLO SE ϕ_i E ϕ_j HANNO LO STESSO SPIN.

§

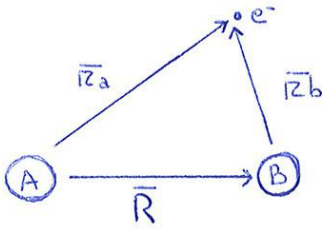
CONSIDERANDO QUINDI GLI INTEGRALI COULOMBIANO E DI SCAMBIO E' POSSIBILE RISCRIVERE IL VALORE MEDIO DELL'ENERGIA COME UNA SOMMA DI TERMINI MONO ELETTRONICI:

$$E_M = \sum_i h_{ii} + \sum_{i>j} V_{ij}[\phi_i, \phi_j] = \sum_i h_{ii} + \frac{1}{2} \sum_{i,j} V_{ij}[\phi_i, \phi_j] =$$

$$= \sum_i h_{ii} + \frac{1}{2} \sum_{i,j} [J_{i,j} - \delta_{s_i, s_j} K_{i,j}]$$

INTEGRALE
COULOMBIANO

INTEGRALE
DI SCAMBIO
(CONTRIBUTO PRESENTE SOLO PER
SPIN PARALLELI)



MOLECOLA DI IDROGENO IONIZZATA

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 - \frac{e^2}{r_a} - \frac{e^2}{r_b} + \frac{e^2}{R} \right] |\psi\rangle = E |\psi\rangle$$

CONTRIBUTI ATTRATTIVI DEI DUE NUCLEI SULL'ELETTRONE
 CONTRIBUTO REPULSIVO TRA I DUE NUCLEI

IPOTESI

1. HAMILTONIANA DELLA MOLECOLA DI IDROGENO NELLA FORMA PIÙ GENERALE POSSIBILE
2. APPROSSIMAZIONE DI MASSA DEL NUCLEO INFINITA (NON C'È IL TERMINE DI ENERGIA CINETICA DEI NUCLEI)
3. AUTO FUNZIONE COSTRUITA A PARTIRE DA ORBITALI 1S
 PARTE DI SPIN DA ANTISIMMETRIZZARE } FUNZIONE ANTISIMMETRICA
 PARTE ORBITALE SIMMETRICA
4. CARICA EFFETTIVA (SI INSERISCE UN PARAMETRO CHE TIENE CONTO DELL'EFFETTO DI SCHERMAGGIO)
5. REPULSIONE ELETTRONICA FUNZIONE DELLA DISTANZA (NEL CASO CI FOSSE PIÙ DI UN ELETTRONE)
6. SIMMETRIA ELLITTICA DEL POTENZIALE (CONTINUARE A CONSIDERARE UN POTENZIALE SFERICO PORTA AD ERRORI)
 NUOVE COORDIMATE $\xi = \frac{r_a + r_b}{R}$ $\eta = \frac{r_a - r_b}{R}$
 IN COORDIMATE IPERBOLICHE SI RISOLVE IL PROBLEMA IN FORMA CHIUSA, OTTENENDO SOLUZIONI ESATTE
7. ... ALTRI 13 PARAMETRI

R: UNA VOLTA FISSATO R È POSSIBILE CALCOLARE COM PRECISIONE LE ENERGIE DEI LIVELLI

- (PRIMO MODO) SI USA R OTTENUTO SPERIMENTALMENTE PER STIMARE LE ENERGIE DEGLI ORBITALI DELLA MOLECOLA → QUESTI COINCIDONO CON LE PREVISIONI TEORICHE
- SI CALCOLA R ATTRAVERSO IL MODELLO E POI SI STIMANO LE ENERGIE DEI LIVELLI DEGLI ORBITALI MOLECOLARI (SECONDO MODO)

$H_2 : R = 1,40 \text{ Bohr}$
 $E_0 = -4,720 \text{ eV}$
 $H_2^+ : E_0 = -2,79 \text{ eV}$

MOLECULAR ORBITAL THEORY

PRO — PERMETTE DESCRIZIONI QUANTITATIVE DELLE MOLECOLE
 — E' UN MODELLO MIGLIORE PER FARE I CONTI RISPETTO ALLA V.B.
 — PREDICE SIA PROPRIETÀ MAGNETICHE CHE LA SCALA DI ENERGIE DI IONIZZAZIONE FRA IONI E NEUTRONI

CONTRO — I CALCOLI RESTANO COMUNQUE COMPLICATI
 — E' NECESSARIO IL CONFRONTO CON L'ESPERIMENTO PER DETTAGLIARE LA STRUTTURA DEI LIVELLI

Valence Bond Theory

L'ORBITALE MOLECOLARE E' UNA FUNZIONE MATEMATICA CHE DESCRIVE L'ELETTRONE IN UNA MOLECOLA

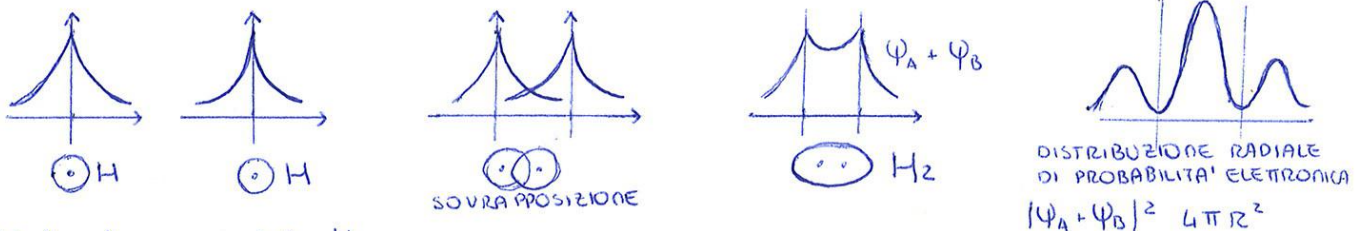
LA VB THEORY INTEGRA IL MODELLO DI LEWIS NELL'AMBITO DELLA MECCANICA QUANTISTICA, METTENDO IN RELAZIONE IL LEGAME FRA DUE ATOMI CON GLI ORBITALI ATOMICI ~~CHIAMATI~~ CHE DESCRIVONO GLI ELETTRONI COINVOLTI NEL LEGAME STESSO

SUPERA IL MODELLO VSEPR CONSENTENDO DI CALCOLARE IL VALORE NUMERICO DI LUNGHEZZA R E ANGOLO DI LEGAME

IL LEGAME SI FORMA SE DUE ORBITALI SEMI PIENI DI DUE ATOMI SI SOVRAPPONGONO
 = PARTE DELLE DENSITÀ ELETTRONICHE DI DUE ORBITALI OCCUPANO LA MOSTRA REGIONE DI SPAZIO

IL NUMERO COMPLESSIVO DI ELETTRONI CONTENUTI NEGLI ORBITALI SOVRAPPosti E' MINORE O UGUALE A DUE

LA FORZA DEL LEGAME DIPENDE DAL GRADO DI SOVRAPPOSIZIONE, AD ESEMPIO:



Molecular orbital theory

L'IDEA FONDAMENTALE DELLA TEORIA E' CHE GLI ELETTRONI DI LEGAME IN UNA MOLECOLA SONO DESCRITTI DA ORBITALI MOLECOLARI NON LOCALIZZATI FRA LE COPPIE DI ATOMI, MA ESTESI AI NUCLEI DELL'INTERA MOLECOLA: TUTTI GLI ELETTRONI RISENTONO DELL'INTERAZIONE DI TUTTI I NUCLEI

A DIFFERENZA DELLA VB THEORY, AL LEGAME NON COMCORRONO SOLO GLI ELETTRONI DI VALENZA

L SI BASA SU LCAO PER FARE I CALCOLI

L.C.A.O.

E' POSSIBILE COSTRUIRE ORBITALI MOLECOLARI A PARTIRE DA UNA COMBINAZIONE LINEARE DI ORBITALI ATOMICI $\psi = \sum_i c_i \phi_i$

IL METODO PERMETTE DI CALCOLARE TUTTI I COEFFICIENTI c_i DELLA SOMMATORIA, RISOLVENDO L'EQUAZIONE DI SCHRÖDINGER PER OGNI ψ ED APPLICANDO IL METODO VARIAZIONALE

ESEMPIO: $\psi = c_1 \phi_1 + c_2 \phi_2$ MOLECOLA BIATOMICA OMO nucleare

1) $\hat{H}|\psi\rangle = E|\psi\rangle \rightarrow E(c_1, c_2) = \frac{\int \psi^* \hat{H} \psi d\tau}{\int \psi \psi^* d\tau}$

2) SI MINIMIZZA $E(c_1, c_2)$
 DERIVANDO RISPETTO A c_1, c_2
 COSTRUEMDO IL SISTEMA OMOGENEO $m \times m$
 IMPONENDO CHE IL DETERMINANTE SIA NULLO

3) COSI' SI RICAVANO I c_i UTILI A COSTRUIRE L'AUTO FUNZIONE E A DETERMINARE L'ENERGIA

① $E(c_1, c_2) = \frac{\int \psi^* \hat{H} \psi d\tau}{\int \psi^2 d\tau} = \frac{\int (c_1 \phi_1 + c_2 \phi_2) \hat{H} (c_1 \phi_1 + c_2 \phi_2) d\tau}{\int (c_1 \phi_1 + c_2 \phi_2)^2 d\tau}$
 $\psi \in \mathbb{R}$: e' una scelta matematica fatta per semplificare i calcoli

NUMERATORE: $\int (c_1 \phi_1 \hat{H} + c_2 \phi_2 \hat{H})(c_1 \phi_1 + c_2 \phi_2) d\tau =$
 $= \int (c_1^2 \phi_1 \hat{H} \phi_1 + c_1 c_2 \phi_1 \hat{H} \phi_2 + c_2 c_1 \phi_2 \hat{H} \phi_1 + c_2^2 \phi_2 \hat{H} \phi_2) d\tau$
 $= \underbrace{c_1^2 \int \phi_1 \hat{H} \phi_1 d\tau}_{c_1^2 \alpha_1} + \underbrace{c_1 c_2 \int \phi_1 \hat{H} \phi_2 d\tau}_{c_1 c_2 \beta_{12}} + \underbrace{c_2 c_1 \int \phi_2 \hat{H} \phi_1 d\tau}_{c_2 c_1 \beta_{21}} + \underbrace{c_2^2 \int \phi_2 \hat{H} \phi_2 d\tau}_{c_2^2 \alpha_2}$

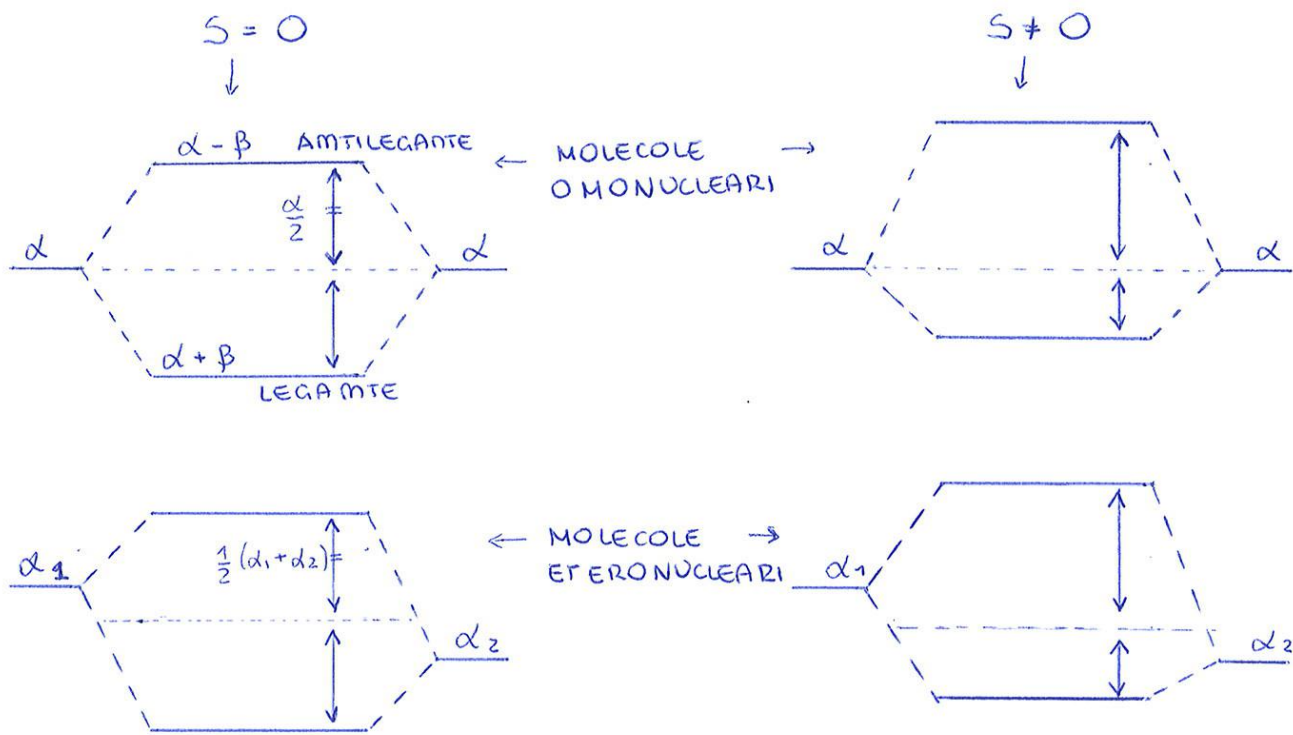
DENOMINATORE: $\int \psi^2 d\tau = \int (c_1 \phi_1 + c_2 \phi_2)^2 d\tau =$
 $= \int (c_1^2 \phi_1^2 + c_1 c_2 \phi_1 \phi_2 + c_1 c_2 \phi_2 \phi_1 + c_2^2 \phi_2^2) d\tau =$
 $= c_1^2 \int \phi_1^2 d\tau + c_1 c_2 \underbrace{\int \phi_1 \phi_2 d\tau + \int \phi_2 \phi_1 d\tau}_S + c_2^2 \int \phi_2^2 d\tau =$
 $= c_1^2 + c_2^2 + 2c_1 c_2 S$

$$E(c_1, c_2) = \frac{c_1^2 \alpha_1 + 2c_1 c_2 \beta_{21} + c_2^2 \alpha_2}{c_1^2 + c_2^2 + 2c_1 c_2 S}$$

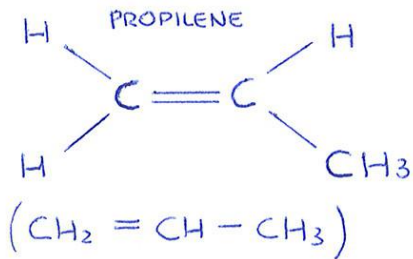
- com α INTEGRALE COULOMBIANO < 0
 = ENERGIA DI LEGAME DELL'ORBITALE ATOMICO IN AMBITO MOLECOLARE
- β INTEGRALE DI RISONANZA (SE < 0 CONTRIBUISCE ALLA STABILITÀ)
- S INTEGRALE DI SOVRAPPOSIZIONE > 0
 DI SOLITO È $\ll 1$, TRASCURATO IN PRIMA APPROSSIMAZIONE;
 = DESCRIVE LA REPULSIONE TRA ELETTROMI I CUI ORBITALI VENGONO SOVRAPPosti

RIASSUMENDO

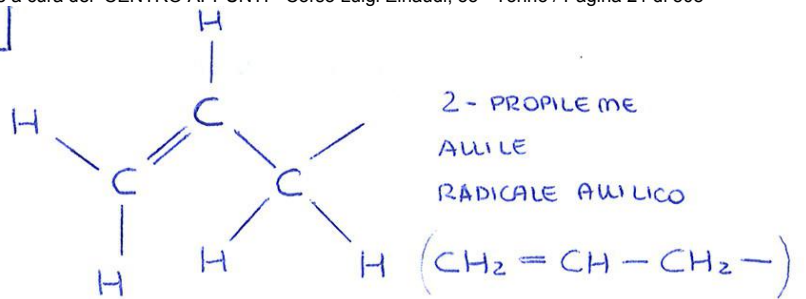
9



ALLILE, C₃H₅



⇒



MOLECOLA LINEARE ASIMMETRICA
(SICCOME I C ESTREMI HANNO
IBRIDAZIONI DIVERSE)

MOLECOLA SIMMETRICA

CI SI CHIEDE QUALE DEI DUE ATOMI DI C ESTREMI
FORMERÀ UN DOPIO LEGAME (SONO EQUIVALENTI?)

E DOVE SI POSIZIONERÀ L'ELETTRONE SPAIATO.
SI DETERMINIAMO GLI ORBITALI DELL'ALLILE:

° $\phi_{\pi}(1,2,3) = C_1 \chi_1 + C_2 \chi_2 + C_3 \chi_3$

TRE ATOMI DI C, QUINDI TRE
ORBITALI P E QUINDI TRE
ORBITALI MOLECOLARI DI QUESTO
TIPO

$$\begin{vmatrix} H_{11} - ES_{11} & H_{12} - ES_{12} & H_{13} - ES_{13} \\ H_{21} - ES_{21} & H_{22} - ES_{22} & H_{23} - ES_{23} \\ H_{31} - ES_{31} & H_{32} - ES_{32} & H_{33} - ES_{33} \end{vmatrix} \downarrow = 0$$

CON IL METODO LCAO SI
OTTIENE IL DETERMINANTE
SCALARE E SI IMPONE CHE
SIA MUOVO

com: $H_{ij} = \int \chi_i \hat{H}_{\pi} \chi_j dV = \beta_{ij}$

$H_{ii} = \int \chi_i \hat{H}_{\pi} \chi_i dV = \alpha_i$

$S_{ij} = \int \chi_i \chi_j dV$

° SECONDO LE REGOLE DEL MODELLO SI OTTENGONO LE SEGUENTI SEMPLIFICAZIONI:

$$\left. \begin{matrix} \alpha_1 = \alpha_2 = \alpha_3 = 0 \\ \beta_{12} = \beta_{23} = \beta, \beta_{13} = 0 \\ S_{ij} = 0 \end{matrix} \right\} \begin{vmatrix} \alpha - E & \beta & 0 \\ \beta & \alpha - E & \beta \\ 0 & \beta & \alpha - E \end{vmatrix} \downarrow = 0$$

° CAMBIO DI VARIABILE: $x = \frac{\alpha - E}{\beta}$

$$\begin{vmatrix} x & 1 & 0 \\ 1 & x & 1 \\ 0 & 1 & x \end{vmatrix} = 0$$

SI RICAVANO REGOLE DI VALIDITÀ GENERALE:

1. LA DIMENSIONE DEL DETERMINANTE È PARI AL
NUMERO DI ATOMI (DELLA MOLECOLA) NON
IBRIDIZZATI sp³

2. OGNI ELEMENTO DIAGONALE È x

3. OGNI ELEMENTO FUORI DIAGONALE È 1 SE
RIGUARDA ATOMI PRIMI VICINI, ALTRIMENTI È 0

° $x^3 - 2x = 0 \rightarrow x(x^2 - 2) = 0 \rightarrow \frac{\alpha - E}{\beta} \left(\left(\frac{\alpha - E}{\beta} \right)^2 - 2 \right) = 0$
 $\rightarrow (\alpha - E)(\alpha^2 + E^2 - 2\alpha E - 2\beta^2) = 0$

DA QUI SI OTTENGONO LE ENERGIE DEI
TRE LIVELLI

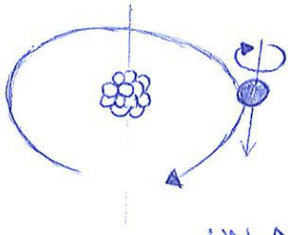
SPIN - ORBITA

LE CORREZIONI RELATIVISTICHE O DI STRUTTURA FINE CONSISTONO NEI SEGUENTI CONTRIBUTI:

1. ENERGIA CINETICA RELATIVISTICA
2. ACCOPPIAMENTO SPIN-ORBITA
3. TERMINE DI DARWIN

TALI CORREZIONI VENGONO DEDOTTE DALL'EQUAZIONE DI DIRAC, SVILUPPANDO RISPETTO A $(\frac{v}{c})^2$. SONO PIÙ PICCOLE DELL'ENERGIA DI COULOMB PER UN FATTORE $(Z\alpha)^2$.

L'INTERAZIONE SPIN-ORBITA È DOVUTA ALL'INTERAZIONE DELLO SPIN DI UNA PARTICELLA COM IL MOMENTO ANGOLARE ORBITALE DOVUTO AL SUO MOTO:



AD ESEMPIO LO SPIN DI UN ELETTRONE RISEMTE DEL MOTO DELL'ELETTRONE STESSO ATTORNO AL NUCLEO: TALE EFFETTO È VISIBILE SOTTO FORMA DI SPLITTING DELLE RIGHE SPETTRALI NELL'ANALISI SPETTROSCOPICA.

UN ALTRO ESEMPIO SI HA NELL'INTERAZIONE FRA LA FORZA NUCLEARE FORTE E IL MOMENTO ANGOLARE DI PROTONI E NEUTRONI CHE SI MUOVONO ALL'INTERNO DEL NUCLEO; QUESTO PORTA AD UNO SHIFT DEI LIVELLI ENERGETICI DEL NUCLEO NEL MODELLO A SHELL.

$$\mu = -\frac{e}{2m} \hat{L} = \frac{e\hbar}{2m} \sqrt{l(l+1)} = \mu_B \sqrt{l(l+1)} \quad \text{MOMENTO MAGNETICO DELL'ELETTRONE}$$

↑
IN CONSEGUENZA ALLA QUANTIZZAZIONE DI \hat{L} , L'AUTOVALORE DELL'OPERATORE ASSUME QUESTA FORMA

$$\mu_B = \frac{e\hbar}{2m} \quad \text{MAGNETONE DI BOHR}$$

!NOTA: NEL SISTEMA CGS È $\mu_B = \frac{e\hbar}{2mc}$

$$\mu_S = -g \mu_B \hat{S} \quad \text{MOMENTO DI SPIN}$$

↑
RAPPORTO GIROMAGNETICO $g=2$
MENTRE QUELLO RELATIVO AL MOMENTO ANGOLARE È $g=1$
SOLO LA TEORIA QUANTISTICA RENDE IL CORRETTO VALORE DI g PER LO SPIN.

L'INTERAZIONE SPIN-ORBITA FORNISCE UN CONTRIBUTO ENERGETICO ASSOCIABILE AD UN TERMINE DELL'HAMILTONIANA: L'OBIETTIVO È QUANTIFICARE TALE CONTRIBUTO.

LA DISCREPANZA E' DOVUTA AL FATTO CHE IL SISTEMA DI RIFERIMENTO DELL'ELETTRONE IN QUIETE NON E' UN SISTEMA DI RIFERIMENTO INERZIALE; E' ACCELERATO



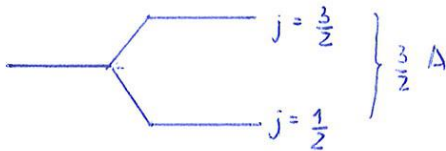
SE SI TIENE CONTO DEL FATTORE DI PRESSIONE DI THOMAS SI TROVA UN TERMINE CINEMATICO AGGIUNTIVO CHE PERMETTE DI OTTENERE IL RISULTATO CORRETTO

$$E_{so} = \left(\frac{1}{2}\right) \frac{1}{\alpha^2 \alpha_0^3} \left\{ \frac{Z^4}{m^3} \frac{j(j+1) - l(l+1) - s(s+1)}{2l(l+\frac{1}{2})(l+1)} \right\}$$

ESEMPIO DELL'IMPATTO DELL'ACCOPIAMENTO SPIN-ORBITA:

DOPPIETTO DEL SODIO

QUANDO IL SODIO EMETTE RADIAZIONE, SUL GIUNTO CI SONO NON UNA MA DUE RIGHE SPETTRALI DI PARI INTENSITA'



$Z > 30$

$Z < 30$

A SECONDA CHE L'ATOMO SIA PESANTE O LEGGERO, L'ACCOPIAMENTO DEI MOMENTI ANGOLARI ALL'INTERNO DELL'ATOMO PUO' MAI FESTARSI IN DUE MODI DIVERSI, RISPETTIVAMENTE:

° ACCOPIAMENTO DI RUSSEL-SAUNDERS

E' UNO SCHEMA DI ACCOPIAMENTO SPIN-ORBITA CHE DESCRIVE L'INTERAZIONE TRA IL MOMENTO ANGOLARE ORBITALE TOTALE E LO SPIN TOTALE, BASATO SUL MODELLO VETORIALE DELL'ATOMO

PREVEDE CHE L'ACCOPIAMENTO PER ATOMI LEGGERI SIA EFFICACE SOLO QUANDO I MOMENTI ORBITALI AGISCONO COOPERATIVAMENTE: I MOMENTI DI SPIN INTERAGISCONO FRA LORO FORMANDO UN MOMENTO ANGOLARE DI SPIN TOTALE \bar{S} , E LO STESSO ACCADE PER I MOMENTI ANGOLARI ORBITALI CHE, SOMMANDOSI, DANNO ORIGINE AD \bar{L} .

L'INTERAZIONE \bar{L}, \bar{S} E' FORMALMENTE DEFINITA DALL'OPERATORE MOMENTO ANGOLARE TOTALE \bar{J} :

$$\bar{J} = \bar{L} + \bar{S} = \sum_{i=1}^n l_i + \sum_{i=1}^n s_i$$

E' UNA APPROSSIMAZIONE VALIDA FINCHE' IL CAMPO MAGNETICO E' DEBOLE, IN CASO CONTRARIO I DUE MOMENTI SI DISACCOPIANO DANDO LUOGO ALLA SEPARAZIONE DEI LIVELLI ENERGETICI. (effetto Paschen-Back)

° ACCOPIAMENTO jj

E' UNO SCHEMA DI ACCOPIAMENTO VALIDO PER ATOMI PESANTI: IN TALI ATOMI L'INTERAZIONE SPIN ORBITA E' CONFRONTABILE CON QUELLA SPIN-SPIN O TRA MOMENTI ORBITALI; OGNI MOMENTO ORBITALE TENDE AD ACCOPIARSI CON IL PROPRIO SPIN INDIVIDUALE, \bar{J} TOTALE E' DATO DA:

$$\bar{J} = \sum_i j_i = \sum_i (l_i + s_i)$$

● SCELTA DEL POTENZIALE

1) DEVE TENERE CONTO DEL POTENZIALE IONICO : $U^{ion}(\vec{r}) = -Ze^2 \sum \frac{1}{R|\vec{r}-\vec{R}|}$

2) DEVE APPROSSIMARE IL FATTO CHE OGNI ELETTRONE RISENTE DEL POTENZIALE GENERATO DA TUTTI GLI ALTRI

TUTTI GLI ELETTRONI RIMANENTI SONO CONSIDERATI

• IN MODO ACCURATO SE SONO POCCHI (AD ESEMPIO IN UNA MOLECOLA)

• COME FOSSE UNA DISTRIBUZIONE ~~omogenea~~ DI DENSITA' $\rho(r)$ SE SONO MOLTI;

$$\rho(r) = \sum_i \rho_i(r) = \sum_i (-e |\psi_i(r)|^2)$$

$$U^{el}(\vec{r}) = +e \int d\vec{r}' \rho(\vec{r}') \frac{1}{|\vec{r}-\vec{r}'|} = -e^2 \int d\vec{r}' \frac{|\psi(\vec{r}')|^2}{|\vec{r}-\vec{r}'|}$$

SI OTTIENE L'EQUAZIONE DI HARTREE :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + \overbrace{U^{ion}(\vec{r}) + \left(-e^2 \sum_j \int d\vec{r}' |\psi_j(\vec{r}')|^2 \frac{1}{|\vec{r}-\vec{r}'|} \right)}^{V_i(\vec{r})} \right] \phi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \phi_i(\vec{r})$$

TALE SISTEMA DI EQUAZIONI NON LINEARI PUO' ESSERE RISOLTO AUTOCONSISTENTEMENTE SOLO ITERANDO, MEDIANTE METODI NUMERICI

MODELLO JELLIUM

SI CONSIDERA IL MODELLO DI HARTREE APPENA SVILUPPATO, APPLICATO AL CASO IN CUI LA CARICA POSITIVA SIA DISTRIBUITA COME DENSITA' UNIFORME NELLO SPAZIO E' UN MODELLO CHE PERMETTE DI APPROSSIMARE LA DELOCALIZZAZIONE DEGLI ELETTRONI IN UN METALLO SENZA PERO' INTRODURRE ESPLICITAMENTE LA STRUTTURA DI UN RETICOLO PERIODICO: VENGONO RIPRODOTTI I FENOMENI (AD ESEMPIO) DI SCREENING E DEI PLASMONI

↓
LA DISTRIBUZIONE UNIFORME DELLA CARICA POSITIVA HA COME CONSEGUENZA CHE ANCHE LA CARICA NEGATIVA AVRA' DISTRIBUZIONE UNIFORME

↓
IL TERMINE DI POTENZIALE SI ANNULLA, SOPRAVVIVE SOLO QUELLO DI ENERGIA CINETICA: L'HAMILTONIANA DI HARTREE SI RIDUCE A QUELLA DI FERMI:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + \cancel{V_i(\vec{r})} \right] \phi_i(r) = \epsilon_i \phi_i(r) \rightarrow -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \phi_i = \epsilon_i \phi_i$$

E' COME DIRE CHE IL MODELLO DI FERMI E' UN MODELLO DI HARTREE A DENSITA' DI CARICA POSITIVA UNIFORME

HARTREE - FOCK APPLICATO AL CASO JELLIUM

UNA SOLUZIONE ALL'EQUAZIONE DI HARTREE - FOCK PER ELETTRONI LIBERI È RAPPRESENTATA DAL (SOLITO) SET DI ONDE PIANE $\Psi_i(\vec{r}) = \left(\frac{e^{i\vec{k}_i \cdot \vec{r}}}{\sqrt{V}} \right) \times$ FUNZIONE DI SPIN
 E CIASCUNA DI ESSE COMPARE DUE VOLTE NEL DETERMINANTE DI SLATER (UNA PER OGNI ORIENTAZIONE DI SPIN).



LA DISTRIBUZIONE DI DENSITÀ DI CARICA CHE DETERMINA U^{EL} È UNIFORME, E, SICCOME IN UN GAS DI ELETTRONI LIBERI GLI IONI SONO UNA DISTRIBUZIONE UNIFORME DI CARICA POSITIVA CON LA STESSA DENSITÀ DI QUELLA ELETTRONICA, ADORA SEGUE CHE:

$$U^{ION} + U^{EL} = 0$$

↓ OLTRE AL TERMINE DI ENERGIA CINETICA, RESTA SOLO IL TERMINE DI SCAMBIO

- LO SPIN DEFINISCE SE TALE CONTRIBUTO ESISTE O MEMO
- L'INTENSITÀ DEL CONTRIBUTO È DETERMINATA DALL'INTERAZIONE COULOMBIANA;

SI VUOLE QUANTIFICARE TALE CONTRIBUTO: DUMQUE SI VALUTA L'INTERAZIONE COULOMBIANA NEI TERMINI DELLA SUA TRASFORMATA DI FOURIER (SCELTA SEMBRATA DATO CHE LE AUTOFUNZIONI SONO QUANTIZZATE IN TERMINI DI k):

$$\frac{e^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} = 4\pi e^2 \frac{1}{V} \sum_q \frac{1}{q^2} e^{i\vec{q} \cdot (\vec{r} - \vec{r}')} \rightarrow 4\pi e^2 \int \frac{d\vec{q}}{(2\pi)^3} \frac{1}{q^2} e^{i\vec{q} \cdot (\vec{r} - \vec{r}')}$$

SOSTITUENDO QUESTA ESPRESSIONE NEL TERMINE DI SCAMBIO DELL'HAMILTONIANA DI HARTREE - FOCK ED ASSUMENDO LE AUTOFUNZIONI IN FORMA DI ONDA PIANA:

$$\dots = E(\vec{k}_i) \Psi_i$$

$$E(\vec{k}) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} - \frac{1}{V} \sum_{k' < k_F} \frac{4\pi e^2}{|\vec{k} - \vec{k}'|} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} - \int \frac{d\vec{k}'}{(2\pi)^3} \frac{4\pi e^2}{|\vec{k} - \vec{k}'|^2} =$$

$$= \frac{\hbar^2 k^2}{2m} - \frac{2e^2}{\pi} k_F F\left(\frac{k}{k_F}\right)$$

QUINDI LE ONDE PIANE SONO EFFETTIVAMENTE SOLUZIONI, E QUESTA È L'ESPRESSIONE DELL'ENERGIA DEL LIVELLO DI UN ELETTRONE LIBERO DEFINITO DA k . (ENERGIA DEL SINGOLO STATO)

$$\text{com } F(x) = \frac{1}{2} + \frac{1-x^2}{4x} \ln \left| \frac{1+x}{1-x} \right|$$

! NOTA: $F(x)$ HA UNA DIVERGENZA LOGARITMICA PER $x \rightarrow 1$, CIOÈ PER $\left(\frac{k}{k_F}\right) \rightarrow 1$, QUINDI PER $k \rightarrow k_F$

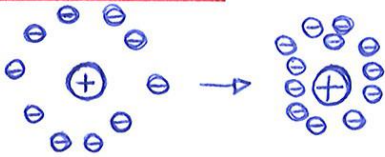
L'ENERGIA TOTALE DI UN SISTEMA DI N ELETTRONI LIBERI SI OTTIENE CONSIDERANDO QUELLA DATA DAL CONSIDERARE SOLUZIONI LE ONDE PIANE

$\frac{\hbar^2 k^2}{2m}$ A CUI VIENE SOMMATO UN CONTRIBUTO DOVUTO ALL'INTERAZIONE

ELETTRONE - ELETTRONE $-\frac{2e^2}{\pi} k_F \cdot F\left(\frac{k}{k_F}\right)$; ENTRAMBI I CONTRIBUTI SONO

CONSIDERATI PER TUTTI I $k < k_F$ OVIAMENTE; SI MOLTIPLICA PER 2 DATO CHE CI SONO DUE LIVELLI DI SPIN PER OGNI STATO OCCUPATO, E SI DIVIDE PER 2 PER EVITARE DI CONTARE DUE VOLTE LO STESSO ELETTRONE

SCREENING



DATO UN SISTEMA DI ELETTROMI LIBERI DI MUOVERSI E CHE SONO IN MOTO CON UNA CERTA VELOCITÀ, SI SUPPONE DI AGGIUNGERE UNA CARICA POSITIVA ESTERNA CHE PERTURBI IL SISTEMA

QUESTA 'ATTIRAZZA' GLI ELETTROMI CREANDO UN SURPLUS DI CARICA NEGATIVA NEL SUO INTORNO:

SI CREA UN EFFETTO DI SCHERMAGGIO DEL POTENZIALE

È LA CHIAVE DEL CALCOLO, È LEGATA A Q^{EXT} DA UNA RELAZIONE INTEGRALE E RAPPRESENTA LA RISPOSTA DEL MEZZO AD UN CAMPO. PER SEMPLICITÀ SI PASSA A UNO SPAZIO RECIPROCO

$$\begin{cases} -\nabla^2 \phi^{EXT}(\vec{r}) = 4\pi \rho^{EXT}(\vec{r}) & \text{LEGGE DI POISSON PER IL POTENZIALE } \phi^{EXT} \\ & \text{DOVUTO ALLA DENSITÀ DI CARICA ESTERNA, } \rho^{EXT} \\ -\nabla^2 \phi(\vec{r}) = 4\pi \rho(\vec{r}) & \text{LEGGE DI POISSON PER IL POTENZIALE TOTALE } \phi, \\ & \text{DOVUTO ALLA DISTRIBUZIONE DI CARICA GLOBALE } \rho \end{cases}$$

com $\rho(\vec{r}) = \rho^{EXT}(\vec{r}) + \rho^{INDOTTA}(\vec{r})$

DISTRIBUZIONE DI CARICA INDOTTA NEL GAS DI ELETTROMI DALLA PRESENZA DELLA CARICA ESTERNA

ϕ^{EXT} E ϕ SONO LEGATI, PER ANALOGIA CON LA TEORIA SU DIELETTICI OMOGENEI, DALLA RELAZIONE

$$\phi^{EXT}(\vec{r}) = \int d\vec{r}' \epsilon(\vec{r} - \vec{r}') \phi(\vec{r}')$$

↳ FUNZIONE DELLA DISTANZA TRA I DUE, NON DI \vec{r}, \vec{r}'

MENTRE LA RISPETTIVA TRASFORMATA DI FOURIER SODDISFA LA RELAZIONE

$$\phi^{EXT}(q) = \epsilon(q) \phi(q) \rightarrow \phi(q) = \frac{1}{\epsilon(q)} \phi^{EXT}(q)$$

DOVE $\epsilon(q) = \int d\vec{r} e^{-i\vec{q}\cdot\vec{r}} \epsilon(\vec{r})$ DEFINISCE LA TRASFORMATA DI FOURIER DI $\epsilon(\vec{r})$

IL PROBLEMA DA RISOLVERE È METTERE IN RELAZIONE LA COSTANTE DIELETTICA CON LE PROPRIETÀ DEL SISTEMA DESCRITTO DAL MODELLO DI INTERESSE: PER FARE QUESTO SI CALCOLA LA DENSITÀ DI CARICA INDOTTA ρ^{IND} CHE, SE IL POTENZIALE È SUFFICIENTEMENTE PICCOLO, VALE

$$\rho^{IND}(q) = \chi(q) \phi(q) \quad \text{com } \chi(q) \text{ SOSPETTIVITÀ ELETTRICA}$$

SI CONSIDERANO LE TRASFORMATE DI FOURIER DELLE EQUAZIONI DI POISSON

$$\begin{cases} q^2 \phi^{EXT}(q) = 4\pi \rho^{EXT}(q) \\ q^2 \phi(q) = 4\pi \rho(q) \end{cases}$$

QUESTE DUE, ASSIEME ALLA DEFINIZIONE DI $\rho(\vec{r})$, DAMMO

$$\frac{q^2}{4\pi} (\phi(q) - \phi^{EXT}(q)) = \chi(q) \phi(q)$$

$$\epsilon(q) = 1 - \frac{4\pi}{q^2} \chi(q) = 1 - \frac{4\pi}{q^2} \frac{\rho^{IND}(q)}{\phi(q)}$$

(SOTTO L'IPOTESI CHE IL POTENZIALE APPLICATO DALLA CARICA ESTERNA SIA SUFFICIENTEMENTE DEBOLE)

SI OTTIENE UN'ESPRESSIONE CHE ESPRIME LA DIPENDENZA FRA ϵ E χ : L'OBIETTIVO È CALCOLARE ϵ E QUESTA SI OTTIENE DA χ . C'È ANCHE SI OTTERRÀ IL POTENZIALE TOTALE.

PER CALCOLARE χ SONO NECESSARIE MOLTE VOLI APPROSSIMAZIONI, CI SONO DUE STRADE POSSIBILI E SONO ENTRAMBE SEMPLIFICAZIONI DEL MODELLO DI HARTREE - FOCK: IL MODELLO DI THOMAS-FERMI E QUELLO DI LINDHARD.

ESEMPIO: MODELLO APPLICATO AD UNA CARICA Q POSTA IN ORIGINE

$\phi^{EXT}(\vec{r}) = \frac{Q}{r}$ $\xrightarrow{\text{FOURIER}}$ $\phi^{EXT}(q) = \frac{4\pi Q}{q^2}$ POTENZIALE GENERATO DA UNA CARICA ESTERNA PUNTIFORME

QUINDI: $\phi(q) = \frac{1}{\epsilon(q)} \phi^{EXT}(q) = \frac{4\pi Q}{q^2 + k_0^2}$ POTENZIALE TOTALE

L'ANTI TRASFORMATA DEL POTENZIALE TOTALE FORNISCE LA SOLUZIONE, NOTA COME

POTENZIALE DI YOKAWA $\phi(r) = \int \frac{d\vec{q}}{(2\pi)^3} e^{i\vec{q}\vec{r}} \frac{4\pi Q}{q^2 + k_0^2} = \frac{Q}{r} e^{-k_0 r}$

$\frac{\partial m_0}{\partial \mu} = N(\epsilon_F) = \frac{m k_F}{\hbar^2 \pi^2}$ DENSITA' DEI LIVELLI ALL'ENERGIA DI FERMI

DAVA TEORIA DEL GAS DI FERMI, PER $T \ll T_F$ SI RICA VA LA RELAZIONE

$\frac{k_0^2}{k_F^2} = \frac{4}{\pi} \frac{m e^2}{\hbar^2 k_F} = \frac{4}{\pi} \frac{1}{k_F a_0}$ CHE SI RISCRIVE NELLA FORMA

$k_0 = 0,815 k_F \left(\frac{r_s}{a_0}\right)^{1/2} = \frac{2,95}{\left(\frac{r_s}{a_0}\right)^{1/2}} \text{ \AA}^{-1}$

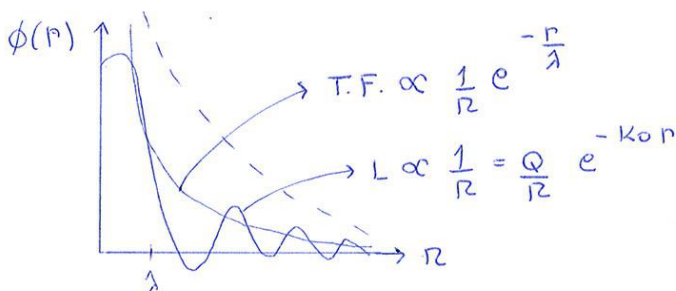
LA RIMOZIONE DELLA DIVERGENZA LOGARITMICA RIPORTA I VALORI DI V_F A VALORI COMPATIBILI COM L'ESPERIMENTO E L'AMPIAMENTO DI C_V A QUELLO CORRETTO \rightarrow SI PUO' DUNQUE INSERIRE LO SCREENING NEL MODELLO DI HARTREE-FOCK.

! NOTA: MODELLO DI LINDHARD (O RPA, RANDOM PHASE APPROXIMATION):

E' IN SOSTANZA UN CALCOLO ESATTO SE CONDO IL MODELLO DI HARTREE DELLA DENSITA' DI CARICA IN PRESENZA DI UN CAMPO AUTO-CONSISTENTE, CON ALCUNE SEMPLIFICAZIONI.

A PICCOLA DISTANZA DAVA CARICA NON C'E' ENORME DIFFERENZA FRA I DUE APPROCCI, MENTRE A LUNGO RAGGIO I DUE MODELLI NON SONO COSI' SIMILI:

PER q GRANDE (r PICCOLO), IL POTENZIALE VA COMUNQUE A ZERO. CON LINDHARD SI VEDONO PERO' OSCILLAZIONI CHE NEL THOMAS-FERMI NON SONO PRESENTI, E LINDHARD HA UN GRAFICO CHE PARTE DA UN VALORE INFERIORE DI $\phi(r)$



IN UN CRISTALLO IONICO SI POSSONO ISOLARE DUE SOTTORETI COLI, UNO FORMATO DA IONI POSITIVI E UNO DA IONI NEGATIVI; GLOBALMENTE E' NEUTRO. (I PRIMI VICINI DI UNO IONE HANNO SEGNO OPPOSTO, I SECONDI STESSO SEGNO ...)
 DATA UNA COPPIA DI IONI A DISTANZA R_{ij} , SE NE VALUTA L'ENERGIA TOTALE DI INTERAZIONE

$$U_{TOT,ij} = \left(z_1 z_2 e^{-r_{ij}/\rho} \right) \pm \left(\frac{q^2}{r_{ij}} \right)_{ATR}$$

↑ IL TERMINE REPULSIVO E' RILEVANTE SOLO PER GLI Z IONI PRIMI VICINI
↑ IL CONTRIBUTO COULOMBIANO PESA ANCHE A GRANDE DISTANZA

$$r_{ij} = p_{ij} R \rightarrow U_i^{ATR} = -\frac{q^2}{R} \sum_j \left[\pm \frac{1}{p_{ij}} \right] = -\frac{q^2}{R} \alpha$$

↑
 I VALORI p_{ij} SONO FISSATI
 UNA VOLTA FISSATO IL TIPO
 DI RETICOLO

↑
 COSTANTE DI MADELUNG (TABULATA
 PER OGNI TIPO DI RETICOLO)

$$U_{SOLIDO} = Z \cdot \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N [U_i^{REP} + U_i^{ATR}] = N \left[z_1 z_2 e^{-R/\rho} - \frac{q^2 \alpha}{R} \right]$$

SOLIDO COVALENTE - FORMAZIONE DI ORBITALI MOLECOLARI

IL COMPORTAMENTO DEL LEGAME NEI SOLIDI E' SIMILE AL LEGAME COVALENTE MOLECOLARE:

- SI FORMANO ORBITALI IBRIDI FRA IONI CONTIGUI;
- LA FUNZIONE D'ONDA COMPLESSIVA E' ANTISIMMETRICA;
- IL LEGAME E' DIREZIONALE, LMGO LA CONGIUNGENTE I DUE IONI.

DELOCALIZZAZIONE ELETTRONICA - LEGAME METALLICO

GLI ELETTRONI LEGATI AD UNO IONE SCHERMANO EFFICACEMENTE LA REPULSIONE VERSO IONI CONTIGUI, ANCHE SE A PREZZO DI ELE VATA ENERGIA CINETICA ($\approx eV$)

IN UN METALLO GLI ELETTRONI ABBANDONANO LO IONE DI RIFERIMENTO CON COSTO ENERGETICO PARI A QUELLO DI IONIZZAZIONE, SI DELOCALIZZANO SU VOLUMI MOLTO GROSSI RIDUCENDO MOLTO LA PROPRIA ENERGIA CINETICA; SCHERMANO ALTRETTANTO EFFICACEMENTE LA REPULSIONE IONICA.

COMSEQUENZE:

1° LE BANDE PIENE SONO INERTI, NON CONTRIBUISCONO AL TRASPORTO DI CARICA

$j(\vec{r}) = -\chi \rho \vec{v}(\vec{r})$ DENSITA' DI CORRENTE DI PARTICELLE CON DENSITA' ρ , VELOCITA' \vec{v} E CHE TRASPORTANO LA PROPRIETA' χ

$dj_m(\vec{r}, \vec{k}) = (-e) \vec{v}_m(\vec{k}) \frac{d\vec{k}}{4\pi^3}$ CONTRIBUTO DELLA BANDA m ALLA CORRENTE ELETTRICA: AD OGNI STATO CORRISPONDE UNA \vec{v} DIVERSA E SI TIENE CONTO SOLO DI STATI OCCUPATI

\downarrow

$$j_m(\vec{r}) = -\frac{e}{4\pi^3} \int_{\text{STATI OCCUPATI}} \vec{v}_m(\vec{k}) d\vec{k} = \frac{-e}{4\pi^3 \hbar} \int \vec{v}_k \epsilon_m(\vec{k}) d\vec{k}$$

L'INTEGRALE E' NULLO SOLO SE LE BANDE SONO PIENE, QUESTO PERCHE' SI TRATTA DI FUNZIONI PERIODICHE CONSIDERATE SUL PERIODO

QUINDI C'E' CONDUZIONE SOLO SE C'E' ALMENO UNA BANDA PARZIALMENTE PIENA, SEGUE LA SEMPLIFICAZIONE: SI CONSIDERAMO SOLTANTO LE BANDE PARZIALMENTE PIENE

2° LACUNE

SONO DESCRIZIONI ALTERNATIVE E DEL TUTTO EQUIVALENTI AGLI ELETTROMI: CONVIENE EFFETTUARE IL CALCOLO PER I PORTATORI MINORITARI PER IL TEOREMA DI LIOUVILLE, LE TRAIETTORIE DI ELETTRONI DI BLOCH E LACUNE NON SI INTERSECANO.

3° OSCILLAZIONI DI BLOCH - COMPORTAMENTO QUANTISTICO DEGLI ELETTROMI:

UN PACCHETTO D'ONDA IN UNA BANDA SI MUOVE DI MOTO UNIFORME NELLO SPAZIO k E DI MOTO OSCILLATORIO NELLO SPAZIO REALE. SE L'ELETTRONE RIUSCISSE A VIAGGIARE ABBASTANZA A LUNGO DA ATTRAVERSARE TUTTA LA PRIMA ZONA DI BRILLOUIN SI OSSERVEREBBE UNA CORRENTE ALTERNATA DOVUTA A CAMPO COSTANTE, MA E' PRATICAMENTE IMPOSSIBILE REALIZZARLO A CAUSA DEGLI URTI SUBITI DALL'ELETTRONE

4° MASSA EFFICACE

E' LA MASSA ASSUNTA DALLA PARTICELLA ALL'INTERNO DI UN CRISTALLO IN SEGUITO AD UNA PERTURBAZIONE ESTERNA. TRASCRIVENDO L'ANISOTROPIA DEL CRISTALLO SI PUO' DIRE CHE GLI ELETTROMI RISPONDONO DELL'EFFETTO DI UN CAMPO QUASI COME SE FOSSERO PARTICELLE LIBERE NEL VUOTO, MA CON MASSA DIFFERENTE. TENENDO INVECE CONTO DELL'ANISOTROPIA, LA MASSA DIPENDE DALLE EQUAZIONI DEL MOTO ED E' DESCRITTA DA UN TENSORE, MATRICE QUADRATA DI RANGO PARI ALLE DIMENSIONI DELLO SPAZIO. IL TENSORE E' SIMMETRICO, QUINDI DIAGONALIZZABILE: QUESTO EQUIVALE AD INDIVIDUARE GLI ASSI PRINCIPALI DI SIMMETRIA NEL PUNTO k

INCONGRUENZE DEL MODELLO:

- 1) NON SI RIESCE A DESCRIVERE IL FATTO CHE IL SISTEMA TORNA ALL'EQUILIBRIO
- 2) CORRENTE ALTERNATA GENERATA DA UN CAMPO ELETTROSTATICO (3)

SI PUO' SCRIVERE LA FORMA ALTERNATIVA DI $\bar{\sigma}$ INTEGRANDO SOGLI STATI NON OCCUPATI E RIBALTANDO IL DISCORSO DAGLI ELETTROMI ALLE LACOME: SI VARIA IL SEGNO DEL TENSORE MASSA EFFICACE E SI VARIANO GLI ESTREMI DI INTEGRAZIONE MA OVIAMENTE IL RISULTATO E' IDENTICO

$$\bar{\sigma} = e^2 \tau(\epsilon_f) \int_{\text{STATI NON OCCUPATI}} \frac{d\bar{k}}{4\pi^3} (-\bar{M}^{-1}(\bar{k}))$$

! NOTA: SE \bar{M}^{-1} NON DIPENDE DA \bar{k} PER TUTTI GLI STATI (NON) OCCUPATI, ALLORA IL MODELLO DI DRUDE DIVENTA UN CASO PARTICOLARE

$$\sigma_{nr} = \frac{me^2 \tau}{m^*}$$

ISOLANTI

μ E' NELLA REGIONE PROIBITA E A $T=0$ LA CONDUCEBILITA' E' NULLA; SICCOME NELLA REGIONE IN CUI $(-\frac{\partial f}{\partial E})$ E' PIU' RILEVANTE MOM CI SONO STATI, IL CONTRIBUTO PRINCIPALE VIENE DALLE BANDE PIU' PROSSIME A μ .

SEMI CONDUTTORI

BANDE DI CONDUZIONE SOPRA μ , BANDE DI VALENZA SOTTO μ
IL CONTRIBUTO PRINCIPALE E' DEGLI STATI A DISTANZA DI QUALCHE $k_B T$ DAL MINIMO (MASSIMO) DELLA BANDA

$$\bar{\sigma}_n = \frac{e^2 \hbar}{2} \tau_n [\epsilon_{min}] \bar{M}_{\epsilon_{min}}^{-1} \quad \bar{\sigma}_p = \frac{e^2 \hbar}{2} \tau_p [\epsilon_{max}] \bar{M}_{\epsilon_{max}}^{-1}$$

CONVIENE INTRODURRE IL CONCETTO DI MOBILITA' $\bar{\mu} \bar{E} = \bar{v}$ CHE PERMETTE DI SCRIVERE LA CONDUCEBILITA' DI UN SEMI CONDUTTORE NEI CONTRIBUTI DI CONDUZIONE E VALENZA:

$$\bar{j} = e \bar{\mu} m \bar{E} = \bar{\sigma} \bar{E}$$

$$\bar{\sigma}_{tot} = e n \bar{\mu}_n + e p \bar{\mu}_p \left\{ \begin{array}{l} \bar{\mu}_n = \frac{e \hbar}{2} \left\{ \tau(\epsilon_{min}) \bar{M}_{\epsilon_{min}}^{-1} \right\} \\ \bar{\mu}_p = \frac{e \hbar}{2} \left\{ \tau(\epsilon_{max}) \bar{M}_{\epsilon_{max}}^{-1} \right\} \end{array} \right.$$

CONDUCEBILITA' IN AC

IL CAMPO ELETTRICO E' TEMPO DIPENDENTE, $\bar{E}(t) = \text{Re} [\bar{E}(\omega) e^{-i\omega t}]$; LA CONDUCEBILITA' SI DERIVA CON GLI STESSI PASSAGGI PORTATI AVANTI IN DC:

$$\bar{j}(t) = \text{Re} [\bar{j}(\omega) e^{-i\omega t}] \quad \text{con} \quad \bar{j}(\omega) = \bar{\sigma}(\omega) \bar{E}(\omega)$$

$$\text{COME PRIMA} \quad \bar{\sigma}(\omega) = \sum_n \bar{\sigma}_n(\omega) \quad \text{E} \quad \bar{\sigma}_n(\omega) = e^2 \int \frac{d\bar{k}}{4\pi^3} \frac{v_n(\bar{k}) v_n(\bar{k}) \left(-\frac{\partial f}{\partial E} \right)_{E=\epsilon_n(\bar{k})}}{\tau_n(\epsilon_n(\bar{k})) - i\omega}$$

COME NEL MODELLO AD ELETTRONI INDIPENDENTI LA CONDUCEBILITA' IN AC E' PARI ALLA CONDUCEBILITA' IN DC DIVISA PER $1 - i\omega \tau$, SALVO IL FATTO CHE QUI SI AMMETTE CHE POSSA ASSUMERE VALORI DIVERSI DA BANDA A BANDA

LA VALIDITA' DEL MODELLO SEMICLASSICO NEL LIMITE DI $\omega \tau \gg 1$ SI VERIFICA RIDUCENDO $\bar{\sigma}$ AL VALORE

$$\bar{\sigma}_n(\omega) = -\frac{e^2}{i\omega} \int \frac{d\bar{k}}{4\pi^3} v_n(\bar{k}) v_n(\bar{k}) \left(-\frac{\partial f}{\partial E} \right)_{E=\epsilon_n(\bar{k})} = -\frac{e^2}{i\omega} \int \frac{d\bar{k}}{4\pi^3} f(\epsilon_n(\bar{k})) \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 \epsilon_n(\bar{k})}{\partial k_n \partial k_n}$$

$\tau \rightarrow \infty$ EFFETTI DISSIPATIVI NULLI, SOLO PARTE $\parallel m$
 $\tau \rightarrow 0$ PESANTI EFFETTI DISSIPATIVI
QUI COMPARE DI NUOVO IL TENSORE MASSA EFFICACE

LA STRUTTURA FINO AD ORA COSTRUITA SI SEMPLIFICA DEFINENDO

$$\bar{\sigma}(\epsilon) = e^2 \tau(\epsilon) \int \frac{d\bar{k}}{4\pi^3} \delta(\epsilon - \epsilon(\bar{k})) \bar{v}(\bar{k}) v(\bar{k})$$

$$\uparrow \left(-\frac{\partial f}{\partial \epsilon} \right) = \delta(\epsilon - \epsilon_F)$$

NEI METALLI: SI SFROTA IL FATTO CHE LA DERIVATA DELLA FUNZIONE DI FERMI RESTRINGE IL CONTRIBUTO PRINCIPALE A QUALCHE $k_B T$ NELL'INTORNO DI μ COM $\mu \approx \epsilon_F$. SONO DUNQUE POSSIBILI SEMPLIFICAZIONI

$$L^{11} = \bar{\sigma}(\epsilon_F) = \bar{\sigma}$$

$$L^{21} = T L^{12} = -\frac{\pi}{3e} (k_B T)^2 \bar{\sigma}' \quad \text{CON } \bar{\sigma}' = \left. \frac{\partial \bar{\sigma}(\epsilon)}{\partial \epsilon} \right|_{\epsilon = \epsilon_F}$$

$$L^{22} = \frac{\pi^2}{3} \frac{k_B^2 T}{e^2} \bar{\sigma}$$

QUESTE EQUAZIONI COSTITUISCONO UN RISULTATO FONDAMENTALE NELLA TEORIA DEL CONTRIBUTO ELETTRONICO AI FENOMENI TERMOELETTRICI

PER DEDURRE DA QUESTI RISULTATI LA CONDUCEBILITA' TERMICA SI NOTA CHE SONO MESSI IN RELAZIONE CORRENTE TERMICA E GRADIENTE DI TEMPERATURA IN ASSENZA DI COMMISSIONI ELETTRICHE CON L'ESTERNO: $\vec{j}^e = 0$. DUNQUE IN ASSENZA DI CORRENTE

$$\vec{E} = -(L^{11})^{-1} (L^{12}) (-\nabla T) \quad \text{SEGUE DA L'ESPRESSIONE DI } \vec{j};$$

$$\text{SOSTITUENDO LA PRECEDENTE IN } \vec{j}^q = L^{21}(\vec{E}) + L^{22}(-\nabla T) = L^{22} - L^{21}(L^{11})^{-1} L^{12}(-\nabla T)$$

E COMFRONTANDO CON LA DEFINIZIONE DI CONDUCEBILITA' TERMICA $\vec{K}(-\nabla T) = \vec{j}^q$ PERMETTE DI DETERMINARLA NEL CASO ATTUALE

$$\vec{K} = L^{22} - L^{21} (L^{11})^{-1} L^{12}$$

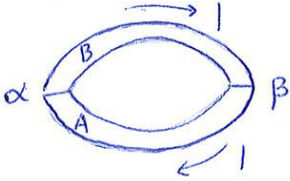
→ NEI METALLI IL TERMINE DOMINANTE E' L^{22} :

$$\vec{K} \approx L^{22} \approx \frac{\pi k_B^2 T}{3e^2} \bar{\sigma}$$

↑
TENSORE DI CONDUCEBILITA'
TERMICA

IL RISULTATO OBTENUTO NON E' ALTRO CHE LA LEGGE DI WIEDE MANN - FRANZ, MA CON UN RANGE DI VALIDITA' MOLTO PIU' AMPIO.

CELLA PELTIER



$$T_\alpha > T_\beta$$

$$\Pi'_A > \Pi'_B$$

CIRCUITO SERIE BIMETALLICO ISOTERMO, ALIMENTATO DA UN GENERATORE NON INDICATO DI CORRENTE

PER OGNI GIUNZIONE CI SONO UGUALI CORRENTI ELETTRICHE NEI DUE METALLI MA, SICCOME I METALLI HANNO DIVERSI COEFFICIENTI DI PELTIER, DIVERSE CORRENTI TERMICHE.

PER MANTENERE COSTANTE LA TEMPERATURA DI OGNI GIUNZIONE E' NECESSARIO SCAMBIARE CON UN TERMOSTATO ESTERNO UNA CORRENTE TERMICA. LE DUE GIUNZIONI SONO MANTENUTE A DIVERSA TEMPERATURA.

VI E' UN FUSSO DI CALORE USCENTE DAWA GIUNZIONE POSTA A TEMPERATURA MAGGIORE E VI E' UN FUSSO DI CALORE ENTRANTE IN QUELLA A TEMPERATURA MINORE.

E' UNA MACCHINA FRIGORIFERA, INVERTENDO IL VERSO DELLA CORRENTE ^{SI} OTTIENE UNA MACCHINA TERMICA.

EFFETTO THOMSON

E' UN EFFETTO TERMOELETTRICO CHE RIGUARDA UN CONDUTTORE OMOGENEO CON LE ESTREMITA' POSTE A TEMPERATURA DIVERSA, PER CORSO DA CORRENTE ELETTRICA. SI HA UNA CESSIONE O UN ASSORBIMENTO DI CALORE A SECONDA CHE I VERSI DELLA CORRENTE ELETTRICA E DEL FUSSO TERMICO SIANO COINCIDENTI O OPPOSTI.

SI DIMOSTRA CHE IN OGNI SEZIONE DEL FILO E' PRESENTE UN FUSSO DI CALORE

$$\frac{dq}{dt} = \rho j^2 + \frac{d\bar{L}_{22}}{dT} (\nabla T)^2 - T \frac{dQ}{dT} (\nabla T) j_\sigma$$

- CONSIDERANDO PERO' CHE NON TUTTI GLI STATI SONO ACCESSIBILI (LA TRASMISSIONE IN UNO STATO OCCUPATO NON E' AMMESSA, COSTITUIREBBE UNA VIOLAZIONE AL PRINCIPIO DI PAULI), LA PROBABILITA' TOTALE DI SCATTERING VIENE RIDOTTA AGLI STATI CHE SONO DISPONIBILI $[1 - g(\bar{k}')]]$ E SI OTTIENE INTEGRANDO SUGLI STATI NON OCCUPATI:

$$P_{\text{SCATTERING TOTALE}}(\bar{k}) dt = \int_{\bar{k}'} \frac{W_{k,k'}}{(2\pi)^3} [1 - g(\bar{k}')] dt = \frac{dt}{\tau(\bar{k})}$$

SI REINTRODUCE IL CONCETTO DI VITA MEDIA O DI TEMPO DI RIASSAMENTO DEL SISTEMA

EFFETTO DELLE COLLISIONI

LE COLLISIONI VARIAMO LA PROBABILITA' DI OCCUPAZIONE DEI LIVELLI E QUINDI LA FUNZIONE DI DISTRIBUZIONE g . SI VUOLE VALUTARE TALE VARIAZIONE $\left(\frac{dg(\bar{k})}{dt}\right)_{\text{TOT}}$



FLUSSO DI ELETTRONI DI BLOCH ENTRANTE IN \bar{k}

FLUSSO USCENTE DA \bar{k} DI ELETTRONI DI BLOCH

$$\left(\frac{dg(\bar{k})}{dt}\right)_{\text{IN}} = \int_{\bar{k}'} \frac{W_{k',k}}{(2\pi)^3} g(\bar{k}') [1 - g(\bar{k})] d\bar{k}'$$

$$\left(\frac{dg(\bar{k})}{dt}\right)_{\text{OUT}} = \int_{\bar{k}'} \frac{W_{k,k'}}{(2\pi)^3} g(\bar{k}) [1 - g(\bar{k}')] d\bar{k}'$$

$$\left(\frac{dg(\bar{k})}{dt}\right)_{\text{TOT}} = \left(\frac{dg(\bar{k})}{dt}\right)_{\text{IN}} - \left(\frac{dg(\bar{k})}{dt}\right)_{\text{OUT}} = \int_{\bar{k}'} \left\{ W_{k',k} g(\bar{k}') - W_{k,k'} g(\bar{k}) + g(\bar{k}') g(\bar{k}) [W_{k,k'} - W_{k',k}] \right\} \frac{d\bar{k}'}{(2\pi)^3}$$

- SE, COME SPESO ANGIEME, $W_{k,k'} = W_{k',k}$ ALLORA IL FLUSSO NETTO DIPENDE DALLA DIVERSA PROBABILITA' DI OCCUPAZIONE DEI LIVELLI:

$$\frac{dg(\bar{k})}{dt} = \int_{\bar{k}'} W_{k,k'} [g(\bar{k}') - g(\bar{k})] \frac{d\bar{k}'}{(2\pi)^3}$$

DETERMINAZIONE DELLA FUNZIONE DI DISTRIBUZIONE: EQUAZIONE DI BOLTZMANN

- SI CONSIDERA L'EVOLUZIONE DI UN ELETTRONE NELLO SPAZIO DELLE FASI $(7d: \bar{r}, \bar{k}, t)$:

(A) NO COLLISIONI: E' IL CASO PIU' ELEMENTARE:

- LE TRAIETTORIE NELLO SPAZIO DELLE FASI NON SI INCROCIANO
- L'ELETTRONE PASSA DA UN PUNTO AD UN ALTRO MA NON VARIA IL VOLUME OCCUPATO NELLO SPAZIO DELLE FASI, QUINDI NON VARIA LA PROBABILITA' DI OCCUPAZIONE
- ⇒
- IN ASSENZA DI COLLISIONI IL SUO MOTO PUO' ESSERE DESCRITTO DALLE EQUAZIONI DEL MOTO DEL MODELLO SEMICLASSICO

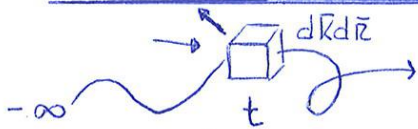
$$\begin{cases} \dot{\bar{r}} = \bar{v}(\bar{k}) \\ \hbar \dot{\bar{k}} = -e(\bar{E} + \frac{1}{c} \bar{v} \times \bar{H}) = \bar{F}(\bar{r}, t) \end{cases}$$

POSIZIONE INIZIALE IN \bar{r}, \bar{k}, t : $g(\bar{r}, \bar{k}, t)$ E' LA DISTRIBUZIONE ALL'ISTANTE INIZIALE

DOPO UN INTERVALLO dt SI AVRA' CHE LE COORDINATE SONO VARIATE:

$$\begin{aligned} \bar{r} + d\bar{r} &= \bar{r} + \dot{\bar{r}} dt = \bar{r} + \bar{v}(\bar{k}) dt \\ \bar{k} + d\bar{k} &= \bar{k} + \dot{\bar{k}} dt = \bar{k} + \frac{\bar{F}}{\hbar} dt \end{aligned} \quad t + dt$$

CALCOLO DELLA FUNZIONE DI DISTRIBUZIONE NON IN EQUILIBRIO



IL VOLUME $d\vec{k}d\vec{r}$ ALL'ISTANTE t NELLO SPAZIO DELLE FASI CONTIENE:

- ELETTRONI PRESENTI DA L'ISTANTE INIZIALE, CHE NON SONO STATI SCATTERATI FUORI
 - CONSIDERANDO L'ISTANTE INIZIALE $t = -\infty$, SI PUO' AMMETTERE CHE NESSUNO DEGLI ELETTRONI DI BLOCH INIZIALMENTE PRESENTI SIA SOPRAVVISSUTO
- ELETTRONI CHE SONO ENTRATI A CAUSA DI SCATTERING ESTERNO E CHE SONO RIMASTI ALL'INTERNO

- VALUTO QUANTI ELETTRONI ENTRANO NEL NUOVO VOLUME $d\vec{k}'d\vec{r}'$ IN t'
- TENGO CONTO DELLA LORO PROBABILITA' DI SOPRAVVIVERE FINO A t
- INTEGRO SU TUTTI GLI ISTANTI $t' < t$

- OTENGO
$$g_m(\vec{r}, \vec{k}, t) = \int_{-\infty}^t \frac{g_m^0(\vec{r}_m(t'), \vec{k}_m(t')) P_m(\vec{r}, \vec{k}, t; t')}{\tau_m(\vec{r}_m(t'), \vec{k}_m(t'))} dt'$$

CHE SI PUO' RISCRIVERE, PER CHIAREZZA, ABBREVIANDO LA NOTAZIONE

$$g(t) = \int_{-\infty}^t \frac{dt'}{\tau(t')} g^0(t') P(t:t')$$

GLI ELETTRONI IN UN DATO VOLUME DELLO SPAZIO DELLE FASI SONO RACCOLTI IN BASE ALLA LORO ULTIMA COLLISIONE; IL NUMERO DI ELETTRONI LA CUI ULTIMA COLLISIONE E' AVVENUTA MENO INTORNO dt' DI t' E' DATO DAL PRODOTTO DI DUE FATTORI:

- IL NUMERO TOTALE CHE ARRIVA DALLE COLLISIONI, DETERMINATO DALLA APPROSSIMAZIONE TEMPO DI RIASSAMENTO
- LA FRAZIONE DI QUESTI CHE SOPRAVVIVE: SI MOLTIPLICA PER LA PROBABILITA' $P(t:t')$ DI COLLISIONE, CHE RAPPRESENTA LA FRAZIONE DI ELETTRONI NELLA BANDA M CHE PERCORRONO LA TRAIETTORIA E PASSANO PER \vec{r}, \vec{k}, t SENZA COLLIDERE

$$P(t;t') = P(t, t' + dt') \left[1 - \frac{dt'}{\tau(t')} \right] \xrightarrow{dt' \rightarrow 0} \frac{\partial P(t, t')}{\partial t'} = \frac{P(t, t')}{\tau(t')}$$

SI OTTIENE UN'EQUAZIONE DIFFERENZIALE SOGGETTA ALLA CONDIZIONE A CONTORNO $P(t, t') = 1$ E CHE HA COME SOLUZIONE

$$P(t, t') = e^{-\int_{t'}^t \frac{dt''}{\tau(t'')}}$$

TALE RISULTATO SI IMPIEGA PER RISCRIVERE LA FUNZIONE DI DISTRIBUZIONE

$$g(t) = \int_{-\infty}^t g^0(t') \frac{\partial P(t, t')}{\partial t'} dt'$$

CHE A QUESTO PUNTO SI RISOLVE INTEGRANDO PER PARTI ED OTTENENDO

$$g(t) = g^0(t) - \int_{-\infty}^t dt' P(t, t') \frac{\partial g^0(t')}{\partial t'}$$

CIOE' LA FUNZIONE DI DISTRIBUZIONE ALL'EQUILIBRIO PIU' UN FATTORE DI CORREZIONE.

SEMI CONDUTTORI

UN SEMICONDUCTORE E' UN MATERIALE COM UNA CONDUCIBILITA' ELETTRICA INTERMEDIA FRA UN CRISTALLO E UN ISOLANTE

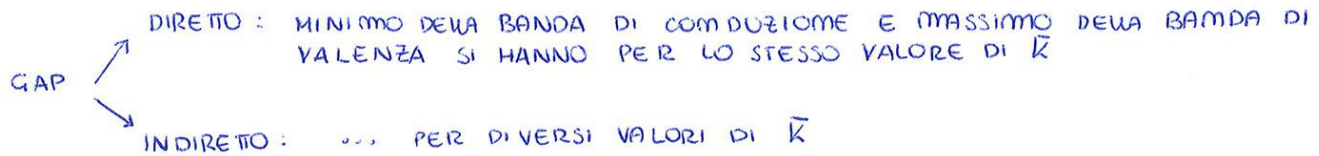
LA DISTINZIONE FRA UN SEMICONDUCTORE E UN ISOLANTE NON E' DEL TUTTO METTA: SI ASSUME CHE IL SEMICONDUCTORE ABBAIA UNA BANDA PROIBITA PICCOLA A SUFFICIENZA AFFINCHÉ QUEWA DI CONDUZIONE SIA RAGIONEVOLMENTE PIENA A TEMPERATURA AMBIENTE.

LA CONDUCIBILITA' ELETTRICA DI UN SEMICONDUCTORE E' DATA DAVA SOMMA DI DUE CONTRIBUTI DOVUTI A BANDA DI CONDUZIONE E DI VALENZA:

$$\bar{\sigma}_{tot} = \frac{e^2 \hbar}{2} \left[\tau(E_{min}) \bar{M}_{E_{min}}^{-1} n + \tau(E_{max}) \bar{M}_{E_{max}}^{-1} p \right] = e n \bar{\mu}_n + e p \bar{\mu}_p$$

CON $\bar{\mu}_n = \frac{e \hbar}{2} \tau(E_{min}) \bar{M}_{E_{min}}^{-1}$ ED $\bar{\mu}_p = \dots$

STRUTTURA DELLE BANDE:



SICCOME GLI ELETTRONI SONO QUASI TUTTI LOCALIZZATI ATTORNO AL MINIMO DELLA BANDA DI CONDUZIONE E LE LACUNE QUASI TUTE ATTORNO AL MASSIMO DELLA BANDA DI VALENZA, LA RELAZIONE CHE LEGA ENERGIA E \bar{k} DEI PORTATORI SI SCRIVE IN APPROSSIMAZIONE PARABOLICA:

$$E(\bar{k})|_{\text{ELETTRONI}} = E_c + \frac{\hbar^2}{2} \sum_{\mu\nu} k_{\mu} (\bar{M}^{-1})_{\mu\nu} k_{\nu} = E_c + \hbar^2 \left(\frac{k_1^2}{2m_1} + \frac{k_2^2}{2m_2} + \frac{k_3^2}{2m_3} \right)$$

$$E(\bar{k})|_{\text{LACUNE}} = E_v - \dots = E_v - \dots$$

SE IL TENSORE \bar{M}^{-1} E' REALE E SIMMETRICO, SI TROVA UN SET DI ASSI ORTOGONALI PRINCIPALI CHE DIAGONALIZZANO L'ENERGIA. IN QUESTO RIFERIMENTO, SUPERFICI AD ENERGIA COSTANTE SARANNO ELLISSOIDALI (SFERICHE NEL CASO DI MASSIMA SIMMETRIA)

NUMERO DI PORTATORI:

ELETRONI: $n_c(T) = \int_{E_c}^{\infty} dE g_c(E) e^{-\frac{(E - \mu)}{k_B T}} = N_c(T) e^{-\frac{(E - \mu)}{k_B T}}$

SI E' REINTRODOTTA LA FUNZIONE DI DENSITA' DEGLI STATI

$$g_c(E) = \frac{\sqrt{2} m_c^{3/2}}{\pi \hbar^2} (E - E_c)^{1/2}$$

FORMA SEMPLIFICATA DELLA FUNZIONE DI DISTRIBUZIONE DI FERMI

$$= \frac{1}{4} \left(\frac{2 m_c k_B T}{\pi \hbar^2} \right)^{3/2} e^{-\frac{(E_c - \mu)}{k_B T}}$$

E' LA DENSITA' DI ELETTRONI IN BANDA DI CONDUZIONE

ESSEMPIO $N_c(T) = \int_{E_c}^{\infty} dE g_c(E) e^{-\frac{(E - E_c)}{k_B T}} = \frac{1}{4} \left(\frac{2 m_c k_B T}{\pi \hbar^2} \right)^{3/2}$

SI OTTIENE CON UN CALCOLO NON ESPlicitATO QUI

OCCUPAZIONE DEGLI STATI

OGNI LIVELLO ACCETTORE CONTIENE 0, 1, 2 ELETTRONI IN ACCORDO COMIL PRINCIPIO DI ESCLUSIONE. IL NUMERO DI ELETTRONI CHE OCCUPANO TALI LIVELLI IN UM SISTEMA IN CUI ESISTE UM POTENZIALE CHIMICO μ SI FA CON LA FUNZIONE DI PARTIZIONE DEL SISTEMA CONSIDERANDOLO COMPOSTO DA SOLI ACCETTORI ED INDIPENDENTE

$$\langle m \rangle = \frac{\sum N_j e^{-\beta(E_j - \mu N_j)}}{\sum e^{-\beta(E_j - \mu N_j)}} = \frac{2e^{-\beta(E_d - \mu)}}{1 + 2e^{-\beta(E_d - \mu)}} = \frac{1}{\frac{1}{2} e^{\beta(E_d - \mu)} + 1}$$

NUMERO DI ELETTRONI PRESENTI ALL'EQUILIBRIO TERMICO

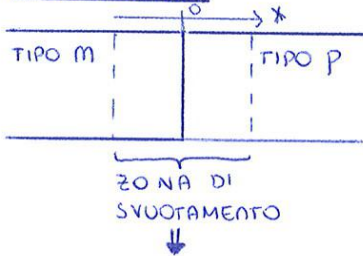
SI CONSIDERA UN SISTEMA FORMATO DA UMA SOLA IMPURITA' E CON TRE STATI DISPONIBILI

DUMQUE $n_d = \frac{N_d}{\frac{1}{2} e^{\beta(E_d - \mu)} + 1}$ RISULTA ESSERE LA CONCENTRAZIONE DI DONORI NEUTRI O WERO CHE NON RIVASCIAMO IL LORO ELETTRONE

E_d E' PROSSIMO AD E_c ED $E_c - \mu \gg k_B T$ DUMQUE $n_d \ll N_d$: LA MAGGIOR PARTE DEI DONATORI E' IONIZZATA E CONTRIBUISCE ALLA CONDUZIONE

PER GLI ACCETTORI IL DISCORSO E' SPECUARE, CON $p_a \ll N_a$; $p_a = \frac{N_a}{\frac{1}{2} e^{\beta(\mu - E_a)} + 1}$

GIUNZIONI



$$N_d(x) = \begin{cases} N_d & \text{SE } x < 0 \\ 0 & \text{SE } x > 0 \end{cases} \quad N_a(x) = \begin{cases} 0 & \text{SE } x < 0 \\ N_a & \text{SE } x > 0 \end{cases}$$

A CAUSA DELLA DIVERSA CONCENTRAZIONE LE CARICHE NEGATIVE DIFFONDONO DA TIPO M A TIPO P E QUELLE POSITIVE DA TIPO P A TIPO M.

GLI ELETTRONI CHE VANO IN P SI RICOMBINANO CON LE LACUNE IN P PRESENTI LASCIANDO UMA CARICA NEGATIVA NETTA DOVUTA AGLI IONI: C'E' UMA REGIONE DOVE LA CARICA NON E' NEUTRALE, A CAVALLO DELLA GIUNZIONE

AGLI ESTREMI: $\left. \frac{d\phi}{dx} \right|_{-x_p} = \left. \frac{d\phi}{dx} \right|_{x_n} = 0$

CONCENTRAZIONE NELLA DEPLETION REGION:

$$n_c(x) = N_c(T) e^{-\frac{[E_c - e\phi(x) - \mu]}{k_B T}}$$

$$p_v(x) = P_v(T) e^{-\frac{[\mu - E_v + e\phi(x)]}{k_B T}}$$

oppure con $\mu_e(x) = e\phi(x) + \mu$:

$$n_c(x) = N_c(T) e^{-\frac{[E_c - \mu_e(x)]}{k_B T}}$$

$$p_v(x) = P_v(T) e^{-\frac{[\mu_e(x) - E_v]}{k_B T}}$$

RICAVANDO DALLE PRECEDENTI IL VALORE DI μ FUORI DALLA ZONA DI SVUOTAMENTO E UGUAGLIANDO LE ESPRESSIONI RICAVATE SI PUO' DETERMINARE V_{bi} CIOE' LA DIFFERENZA DI POTENZIALE FRA LE DUE REGIONI NEUTRE.

$$e\phi(\infty) - e\phi(-\infty) = E_c - E_v + k_B T \ln \left[\frac{N_d N_a}{N_c P_v} \right] \rightarrow eV_{bi} = E_g + k_B T \ln \left[\dots \right]$$

POLARIZZANDO ESTERNAMENTE LA GIUNZIONE SI VARIA IL PROFILO DI POTENZIALE DELLA GIUNZIONE: PER OGNI TIPO DI PORTATORE CI SONO DUE CORRENTI:

1. DIFFUSIONE, DOVUTA ALLA DIVERSA CONCENTRAZIONE DEI PORTATORI AI DUE LATI DELLA GIUNZIONE
2. DRIFT, CAUSATA DALLA PRESENZA DEL CAMPO ELETTROSTATICO

FORMOLE

SEMICONDU TORI

INTERPATENT

DEF. E CONDU CIBILITÀ STRUT TURA DELLE BANDE

$$\bar{\sigma}_{TOT} = \bar{\sigma}_n + \bar{\sigma}_p = \frac{e^2 \hbar}{2} \tau(\epsilon_{min}) M^{-1}_{\epsilon_{min}} n + \frac{e^2 \hbar}{2} \tau(\epsilon_{max}) M^{-1}_{\epsilon_{max}} p = me \bar{\mu}_n + pe \bar{\mu}_p$$

$$\bar{\mu}_n = \frac{e \hbar}{2} \tau(\epsilon_{min}) M^{-1}_{\epsilon_{min}} \quad \bar{\mu}_p = \frac{e \hbar}{2} \tau(\epsilon_{max}) M^{-1}_{\epsilon_{max}}$$

2

NUMERO DI PORTATORI

$$\begin{cases} \epsilon(\bar{k})|_{EL} = \epsilon_c + \frac{\hbar^2}{2} \sum_{\mu\nu} k_{\mu\nu} (M^{-1})_{\mu\nu} k_{\mu\nu} = \epsilon_c + \hbar^2 \left(\frac{k_1^2}{2m} + \frac{k_2^2}{2m} + \frac{k_3^2}{2m} \right) \\ \epsilon(\bar{k})|_{UC} = \epsilon_v - \dots = \epsilon_v - \dots \end{cases}$$

$$n_c(T) = \int_{\epsilon_c}^{\infty} d\epsilon g_c(\epsilon) \frac{1}{e^{(\epsilon-\mu)/k_B T} + 1} \approx \int_{\epsilon_c}^{\infty} d\epsilon g_c(\epsilon) e^{-(\epsilon-\mu)/k_B T}$$

$$= N_c(T) e^{-\frac{(\epsilon_c-\mu)}{k_B T}} = \frac{1}{4} \left(\frac{2m_c k_B T}{\hbar^2 \pi} \right)^{3/2} e^{-\frac{(\epsilon_c-\mu)}{k_B T}}$$

$$g_c(\epsilon) = \frac{\sqrt{2} m_c^{3/2}}{\pi^2 \hbar^3} (\epsilon - \epsilon_c)^{1/2} \quad N_c(T) = \frac{1}{4} \left(\frac{2m_c k_B T}{\pi \hbar^2} \right)^{3/2}$$

$$p_v(T) = \int_{-\infty}^{\epsilon_v} d\epsilon g_v(\epsilon) \left[1 - \frac{1}{e^{(\epsilon-\mu)/k_B T} + 1} \right] \approx \int_{-\infty}^{\epsilon_v} d\epsilon g_v(\epsilon) e^{-\frac{(\mu-\epsilon)}{k_B T}}$$

$$= P_v(T) e^{-\frac{(\mu-\epsilon_v)}{k_B T}} = \frac{1}{4} \left(\frac{2m_v k_B T}{\pi \hbar^2} \right)^{3/2} e^{-\frac{(\mu-\epsilon_v)}{k_B T}}$$

$$g_v(\epsilon) = \frac{\sqrt{2} m_v^{3/2}}{\pi^2 \hbar^3} (\epsilon_v - \epsilon)^{1/2} \quad P_v(T) = \frac{1}{4} \left(\frac{2m_v k_B T}{\pi \hbar^2} \right)^{3/2}$$

AZIONE DI MASSA:

$$m_i^2(T) = n_c(T) p_v(T) = \frac{1}{2} \left(\frac{\sqrt{m_c m_v} k_B T}{\pi \hbar^2} \right)^3 e^{-\frac{E_g}{k_B T}}$$

3

INTRINSECO, ESTRINSECO

INTRINSECO

$$\begin{cases} n_c(T) = \dots \\ p_v(T) = \dots \end{cases} \quad m_c^{3/2} e^{-\frac{(\epsilon_c-\mu)}{k_B T}} = m_p^{3/2} e^{-\frac{(\mu-\epsilon_v)}{k_B T}}$$

$$\frac{\mu - \epsilon_c}{k_B T} + \frac{\mu - \epsilon_v}{k_B T} = -\frac{3}{2} \ln \left(\frac{m_c}{m_v} \right)$$

$$\mu = \frac{E_g}{2} + \frac{3}{4} k_B T \ln \left(\frac{m_c}{m_v} \right) \quad T \neq 0$$

ESTRINSECO

$$\begin{cases} n_c(T) = \Delta n(T) + p_v(T) \\ n_c(T) p_v(T) = n_i^2(T) \end{cases} \quad n_c(T) = \frac{1}{2} \Delta n(T) + \frac{1}{2} \sqrt{4 n_i(T) + [\Delta n(T)]^2}$$

$$\approx \Delta n(T) \text{ se } \Delta n \gg n$$

$$\approx n_i(T) \text{ se } \Delta n \ll n$$

Consulenti in Proprietà Industriale dal 1927
www.interpatent.com

Torino

Milano

Roma

Alicante

CALORE SPECIFICO $\left[\frac{J}{mol \times K} \right]$

IL CALORE SPECIFICO A PRESSIONE COSTANTE SI OTTIENE SPERIMENTALMENTE MENTRE QUELLO A VOLUME COSTANTE $C_V = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$ SI OTTIENE DA BASI TEORICHE.

SICCOME IL RAPPORTO FRA I DUE E' COSTANTE CON L'ANDAMENTO DELLA TEMPERATURA, E' POSSIBILE CONFRONTARLI PER VALIDARE LA BONTA' DI UN MODELLO

- ANDAMENTO :
- 1) A TEMPERATURE PROSSIME A QUELLA DI AMBIENTE, C_V DI QUASI TUTTI I SOLIDI E' PROSSIMO A $3Nk$ (COM N NUMERO DI ATOMI DEL CAMPIONE. LEGGE DI DULONG-PETIT.
 - 2) A TEMPERATURE BASSE C_V SCENDE E SI AVVICINA ALO ZERO, COME T^3 PER GLI ISOLANTI E COME T NEI METALLI. QUESTO E' UN EFFETTO DELLA QUANTIZZAZIONE DELLE OSCILLAZIONI

LEGGI DI DULONG - PETIT (1819)

IL MODELLO SI BASA SUL FATTO CHE LA TEMPERATURA DI UN SOLIDO E' DETERMINATA A LIVELLO MACROSCOPICO, DALL'AMPIEZZA DELLE VIBRAZIONI RETICOLARI.

GLI UNICI MODI ECCITATI ALL'EQUILIBRIO TERMODINAMICO SONO QUELLI NORMALI; DATI N ATOMI CI SONO 3N MODI NORMALI POSSIBILI (DUE ONDE TRASVERSALI, UNA LONGITUDINALE), COM UN'ENERGIA MEDIA DI $k_B T$ PER IL TEOREMA DI EQUIPARTIZIONE. QUINDI L'ENERGIA INTERNA PER MOLECOLA DOVUTA A TUTTI I MODI DI UN CRISTALLO VALE:

$$U = 6m \frac{k_B T}{2} = 3m k_B T \rightarrow C_V = \frac{\partial U}{\partial T} = 3m k_B$$

IL RISULTATO DELLA LEGGE E' QUELLO DI TRATTARE IL CALORE SPECIFICO COME UNA COSTANTE UGUALE PER TUTTI I SOLIDI, COSA CHE E' GENERALMENTE VERIFICATA A TEMPERATURA AMBIENTE. (SI CITANO COME ECCEZIONE IL DIAMANTE E, IN MISURA MINORE, IL SIUCIO).

E' UN MODELLO PURAMENTE CLASSICO, CHE TRASCURA LA QUANTIZZAZIONE DELL'AMPIEZZA DELLE VIBRAZIONI RETICOLARI. A BASSA TEMPERATURA INFATTI PERDE DI VALIDITA'.

MODELLO DI EINSTEIN (1905)

SI BASA SULLE IPOTESI CHE GLI ATOMI DI UN RETICOLO OSCILLINO ATTORNO AD UNA POSIZIONE MEDIA COM UNA SOLA FREQUENZA E CHE LE OSCILLAZIONI SIANO QUANTIZZATE.

AD ALTA TEMPERATURA COINCIDE CON IL MODELLO DI DULONG - PETIT, MENTRE A TEMPERATURE BASSE SI DISCOSTA DAI DATI SPERIMENTALI. TUTTAVIA PER $T \rightarrow 0$, SI HA $C_V \rightarrow 0$.

Crystal momentum

PER GLI IONI MOM C'È TRASPORTO ELETTRICO PERCHÉ I FONONI NON SONO PARTICELLE CARICHE, MA C'È TRASPORTO TERMICO: AD ESEMPIO IL DIAMANTE, ISOLANTE PER ECCELENZA, HA CONDUCEBILITÀ TERMICA MOLTO ELEVATA.

MOMENTO ≡ QUANTITÀ DI MOTO

IL MODELLO SI PROPONE DI DEFINIRE IL TRASPORTO TERMICO E L'INTERAZIONE CON PARTICELLE ESTERNE.

L'HAMILTONIANA TOTALE, PER UN SISTEMA IN BASE MONOATOMICA E CONSIDERANDO LE INTERAZIONI CON PARTICELLE ESTERNE, È DATA DA

$$\hat{H} = H_{ci} + V_{ii} + H_{cx} + V_{xx} + V_{ix} \quad \text{com } \begin{matrix} i = \text{IONI} \\ x = \text{MOMIONI} \\ \text{(PARTICELLE ESTERNE)} \end{matrix}$$

CÌ SI CHIEDE QUALI SIANO LE QUANTITÀ CONSERVATE IN TALE SISTEMA CHE NEL COMPLESSO È ISOLATO

OPERANDO UNA TRASLAZIONE DI \vec{R}_0 STO VARIANDO LE COORDINATE DEL SISTEMA DI $|\vec{R}_0\rangle$: L'HAMILTONIANA È INVARIANTE PER TRASLAZIONE PERCHÉ H_c NON DIPENDE DA \vec{R} MENTRE V DIPENDE SOLO DALLE POSIZIONI RELATIVE. QUESTO FA AVERE AL SISTEMA DETERMINATE PROPRIETÀ, TRA CUI LA CONSERVAZIONE DELLA Q.D.M.

IN REALTÀ LA QDM TOTALE DEL SISTEMA NON SI CONSERVA PERCHÉ NON È NON È VERO CHE IL SISTEMA 3D È INVARIANTE PER QUALSIASI TRASLAZIONE \vec{R}

$$\vec{r}(\vec{R}_1, t) = \vec{R}_1 + u(\vec{R}_1, t)$$

TRASLANDO DI $|\vec{R}_0\rangle$: $\vec{R}_1 \rightarrow \vec{R}_1 + \vec{R}_0$ QUINDI $u(\vec{R}_1) \rightarrow u(\vec{R}_1 - \vec{R}_0)$
L'OPERAZIONE DI TRASLAZIONE SI FA CON L'OPERATORE $\hat{G}_{\vec{R}_0}$ TALE CHE

$$u(\vec{R} - \vec{R}_0) = \hat{G}_{\vec{R}_0} u(\vec{R}) \hat{G}_{\vec{R}_0}^{-1} = e^{i\hat{K}\vec{R}_0} u(\vec{R}) e^{-i\hat{K}\vec{R}_0}$$

$$\text{com } \hat{G}_{\vec{R}_0} = e^{i\hat{K}\vec{R}_0} \quad \text{E COM } \hat{K} = \frac{\hat{P}}{\hbar}$$

OPORTUNO OPERATORE CHE SODDISFA L'INVARIANZA PER TRASLAZIONE

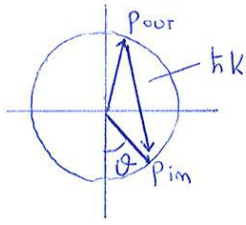
$$\hat{K}' |\{m_{s\vec{k}}\}\rangle = \left(\sum_{s\vec{k}} m_{s\vec{k}} \hat{k} \right) |\{m_{s\vec{k}}\}\rangle$$

L'OPERATORE \hat{K}' È L'OPERATORE DI CRYSTAL MOMENTUM, CHE SOMMA TUTTI I \vec{k} DEI FONONI (CHE, A MENO DEL FATTORE MOLTIPLICATIVO \hbar RAPPRESENTA \vec{p})

IN APPROSSIMAZIONE ARMONICA SI DIMOSTRA CHE $\hat{K} = \hat{K}'$ QUINDI LE PROPRIETÀ DELL'OPERATORE DI TRASLAZIONE VANNO AL CRYSTAL MOMENTUM.

COMSERVANDO IL SISTEMA INVARIANTE PER TRASLAZIONE, $\sum_{s\vec{k}} \hat{k} m_{s\vec{k}}$ È

! NOTA: TUTTO IL DISCORSO È VALIDO SE LA SUPERFICIE È TRASLORABILE, (ALTRIMENTI UN'INTERAZIONE DELLA PERIODICITÀ ROMPEREBBE L'INVARIANZA PER TRASLAZIONE). IN CASO CONTRARIO, IL MODELLO PERDEREBBE IN VALIDITÀ.



ESEMPIO:

$$\bar{k} = \bar{b}_1 = 2\pi \frac{\bar{a}_2 \wedge \bar{a}_3}{\bar{a}_1(\bar{a}_2 \wedge \bar{a}_3)}$$

E' IL VETTORE DEL RETICOLO RECIPROCO COINVOLTO

SI OTTIENE CON VON LAUE PER b_1 CHE

$$\bar{q}_{in} \bar{b}_1 = \bar{q}_{out} \bar{b}_1 + \bar{k} \bar{b}_1 \rightarrow 2q \sin \theta = b_1$$

$2a \sin \theta = \lambda$ PER UN CRISTALLO CUBICO DI PASSO a (LEGGE DI DE BROGLIE)

4) URTI ANELASTICI

L'ENERGIA DELLA PARTICELLA VARIA E LE REGOLE DI CONSERVAZIONE DI ENERGIA E CRYSTAL MOMENTUM

$$\sum_{s_k} \hbar \bar{k} m_{s_k} + \hbar \bar{q}_{in} = \sum_{s_k} \hbar \bar{k} m'_{s_k} + \hbar \bar{q}_{out} + \hbar \bar{k}$$

$$\sum_{s_k} \hbar \omega_{s_k} m_{s_k} + E_{in} = \sum_{s_k} \hbar \omega_{s_k} m'_{s_k} + E_{out}$$

CASO PIÙ SEMPLICI: PROCESSI AD UN FODONE VARIANO LO STATO DI OCCUPAZIONE DI LIVELLI FONONICI

{	EMISSIONE DI UN FONONE	$E_{in} = E_{out} \oplus \hbar \omega_{s_k}$ $\frac{\hbar^2 q_{in}^2}{2m} = \frac{\hbar^2 q_{out}^2}{2m} \oplus \hbar \omega_{s_k}$ $q_{in} = q_{out} \oplus \bar{k} + \bar{k}$
	ASSORBIMENTO DI UN FONONE	(CON IL SEGNO - DOVE CERCHIATO)

IL \bar{k} DEL FOTONE E' TRASCURABILE RISPETTO ALE DIMENSIONI DELLA PRIMA ZONA DI BRILLOUIN: I FONONI COINVOLTI SONO QUELLI CON $\bar{k} \rightarrow 0$

PERDITA DI ENERGIA \leftrightarrow DIMINUIZIONE DELLA FREQUENZA
 AUMENTO " " \leftrightarrow AUMENTO " " "

Stokes \rightarrow EMISSIONE DI FONONE $\begin{cases} \text{SPONTANEA} \\ \text{STIMOLATA} \end{cases}$

anti Stokes \rightarrow ASSORBIMENTO DI FONONE

Rayleigh \rightarrow SCATTERING ELASTICO

Raman \rightarrow SE IL FONONE COINVOLTO E' OTTICO

Brillouin \rightarrow SE IL FONONE COINVOLTO E' ACUSTICO

ANARMONICITÀ E CONSEGUENZE

APPROSSIMAZIONE ARMONICA

- 1) APPROSSIMAZIONE ADIABATICA: ATOMO = NUCLEO + ELETTRONI INTERNI, ELETTRONI ESTERNI
= IONI, ELETTRONI ESTERNI
- 2) RETICOLO STATICO; IONI FISSI NELLE POSIZIONI DI EQUILIBRIO
↓
- 3) NECESSITÀ DI UN RETICOLO MOBILE;
GLI IONI POSSONO MUOVERSI, VIBRANO ATTORNO AD UNA POSIZIONE MEDIA CHE COINCIDE CON IL SITO RETICOLARE
 $r(R, t) = R + u(R, t)$ POSIZIONE ISTANTANEA
 $\langle r(R) \rangle = R$ POSIZIONE MEDIA
- 4) IPOTESI DI PICCOLE OSCILLAZIONI
L'ELONGAZIONE MEDIA DELL'OSCILLAZIONE È PICCOLA RISPETTO AL PASSO RETICOLARE

SI PUÒ SVILUPPARE IN SERIE L'INTERAZIONE FRA DUE IONI:
IL TERMINE LINEARE È NULLO SOTTO L'IPOTESI CHE LA CONFIGURAZIONE DI MINIMA ENERGIA SIA QUELLA IN CUI GLI IONI SONO NEI SITI RETICOLARI

$$\phi(r(R) - r(R')) = \phi(R - R' + u(R) - u(R'))$$

INTERAZIONE FRA I DUE IONI NEI SITI R E R'

$$U = \frac{1}{2} \sum_{RR'} \phi(r(R) - r(R')) = \frac{1}{2} \sum_{RR'} \phi(R - R' + u(R) - u(R'))$$

ENERGIA POTENZIALE DEGLI IONI OSCILLANTI, SOMMA DELLE ENERGIE DI INTERAZIONE FRA TUTTE LE POSSIBILI COPPIE

SVILUPPANDO IN SERIE SI OTTIENE

$$U = \underbrace{\frac{N}{2} \sum \phi(R)}_{U_{EQ}} + \underbrace{\frac{1}{2} \sum_{RR'} (u(R) - u(R')) \phi(R - R')}_{\text{È NULLO}} + \underbrace{\frac{1}{4} \sum_{RR'} [u(R) - u(R')]^2 \phi(R - R')}_{\text{PRIMA CORREZIONE ALL'ENERGIA, TERMINE ARMONICO } U_{\text{harm}}} + \dots$$

QUINDI $U = U_{EQ} + U_{\text{harm}}$



APPROSSIMAZIONE ARMONICA

IL FATTO CHE LE OSCILLAZIONI SIANO PICCOLE È LA BASE DELL'APPROSSIMAZIONE ARMONICA: GRAZIE A QUESTA SI DESCRIVONO I MOTI DEGLI IONI DI UN CRISTALLO COME FOSSERO UN SISTEMA DI OSCILLATORI QUANTISTICI ACCOPPIATI.

È UNA BUONA APPROSSIMAZIONE A TEMPERATURE MEDIO-BASSE, MENTRE PER VALORI PIÙ ELEVATI CRESCE L'ENERGIA CINETICA DI OGNI SINGOLO IONE E QUINDI AUMENTA L'AMPIEZZA DELLE OSCILLAZIONI: QUANDO L'APPROSSIMAZIONE ARMONICA NON È PIÙ SUFFICIENTE SI AGGIUNGONO TERMINI ANARMONICI

PER QUESTA APPROSSIMAZIONE SI POTREBBE USARE UN'EFFICACE DESCRIZIONE IN TERMINI DI SECONDA QUANTIZZAZIONE, MA VIENE ADOTTATA LA MECCANICA CLASSICA (MASSE E MOLLE) PER POI AGGIUNGERE EVENTUALI RISULTATI CHE TENGANO CONTO DELLA NATURA QUANTISTICA DEL SISTEMA.

L'AGGIUNTA DI TERMINI ANARMONICI È INVECE PIÙ LEGATA ALLA SECONDA QUANTIZZAZIONE.

QUINDI IL TERMINE DI TERZO ORDINE E' DESCRITTO DA PROCESSI CHE COINVOLGONO IL NUMERO DI OCCUPAZIONE DI TRE LIVELLI FONONICI, QUELLO DI QUARTO ORDINE DI QUATTRO LIVELLI FOMONICI; SONO PROCESSI SOGGETTI ALE REGOLE DI CONSERVAZIONE DI ENERGIA E CRYSTAL MOMENTUM PER UN SISTEMA DI FOMONI. SI SFROTTANO TUTTE LE COMBINAZIONI POSSIBILI DI OPERATORI DI COSTRUZIONE \hat{a} E DISTRUZIONE \hat{a}^\dagger

$\hat{a}_1 \hat{a}_2 \hat{a}_3$	$\hat{a}_1 \hat{a}_2 \hat{a}_3^\dagger$	$\hat{a}_1 \hat{a}_2^\dagger \hat{a}_3^\dagger$	$\hat{a}_1^\dagger \hat{a}_2^\dagger \hat{a}_3^\dagger$
NON AMMESSO: NON CONSERVA L'ENERGIA	$k_1 + k_2 = k_3$	$k_1 = k_2 + k_3$	NON AMMESSO: NON CONSERVA L'ENERGIA

$\hat{a}_1 \hat{a}_2 \hat{a}_3 \hat{a}_4$	$\hat{a}_1 \hat{a}_2 \hat{a}_3 \hat{a}_4^\dagger$	$\hat{a}_1 \hat{a}_2 \hat{a}_3^\dagger \hat{a}_4^\dagger$	$\hat{a}_1 \hat{a}_2^\dagger \hat{a}_3^\dagger \hat{a}_4^\dagger$	$\hat{a}_1^\dagger \hat{a}_2^\dagger \hat{a}_3^\dagger \hat{a}_4^\dagger$
NON AMMESSO	$k_1 + k_2 + k_3 = k_4$	$k_1 + k_2 = k_3 + k_4$ E' IL PIU' PROBABILE (HA PIU' GRADI DI LIBERTA')	$k_1 = k_2 + k_3 + k_4$	NON AMMESSO

E' CONFERMATO CHE NELLE VIBRAZIONI DEI MODI NORMALI DI UN CRISTALLO C'E' ENERGIA TERMICA, TRASPORTABILE NEL RETICOLO IONICO
SICCOME A BASSE TEMPERATURE E' FONDAMENTALE CONSIDERARE CHE LE ENERGIE DEI MODI NORMALI SONO QUANTIZZATE, CONVIENE DESCRIVERE IL TRASPORTO IN TERMINI DI FONONI
IN UN CRISTALLO ARMONICO IDEALE LA CONDUCEBILITA' TERMICA DOVREBBE ESSERE INFINITA
SICCOME GLI STATI FONONICI SONO STAZIONARI
IN UN CRISTALLO REALE QUESTO OWIAMENTE NON ACCADE

EQUAZIONE DI STATO E DILATAZIONE TERMICA

$$P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = -\frac{\partial}{\partial V} \left[U - T \int_0^T \frac{dT'}{T'} \frac{\partial}{\partial T'} U(T', V) \right] = -\frac{\partial}{\partial V} \left[U_{eq} + \sum_{sk} \frac{1}{2} \omega_{sk} \hbar \right] + \sum_{sk} \left(-\frac{\partial}{\partial V} (\hbar \omega_{sk}) \right) \frac{1}{e^{\beta \hbar \omega_{sk}} - 1}$$

con $F = U - TS$ ENERGIA LIBERA DI HELMHOLTZ

con $U = U_{eq} + \frac{1}{2} \sum_{sk} \hbar \omega_{sk} + \sum_{sk} \frac{\hbar \omega_{sk}}{e^{\beta \hbar \omega_{sk}} - 1}$ IN APPROSSIMAZIONE ARMONICA

$$E T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \rightarrow \frac{\partial S}{\partial T} \Big|_V = \frac{1}{T} \frac{\partial U}{\partial T} \Big|_V$$

PRIMO TERMINE: E' QUANTO SOPRAVIVE A $T=0$, ED E' LA DERIVATA CAMBIATA IN SEGNO DELLO STATO FONDAMENTALE DELL'ENERGIA

SECONDO TERMINE: CORREZIONE PER $T \neq 0$, DERIVATA CAMBIATA IN SEGNO DELL'ENERGIA DEI FONONI RISPETTO A V

NE CONSEQUE CHE LA PRESSIONE ALL' EQUILIBRIO DIPENDE ~~DAL VOLUME~~ DALLA TEMPERATURA SOLO PERCHE' LE FREQUENZE DEI MODI NORMALI DIPENDONO DAL VOLUME ALL'EQUILIBRIO DI UN CRISTALLO

IN OGNI CASO SI PUO' MOSTRARE CHE, SE L'ENERGIA POTENZIALE DEL CRISTALLO HA FORMA RIGOROSAMENTE ARMONICA $U_{eq} + \frac{1}{2} \sum_{sk} U(R) D(R-R') U(R')$ ALLORA LE FREQUENZE DEI MODI NORMALI POSSONO PROPRIO NON AVERE DIPENDENZA DAL VOLUME.

IN REALTA' DUNQUE LE FREQUENZE FONONICHE DI UN CRISTALLO REALE DIPENDONO DALLA FREQUENZA VOLUME DI EQUILIBRIO

$$\alpha_v = \frac{1}{3B_T} \sum_{s,k} \left(- \frac{\partial}{\partial V} \hbar \omega_{s,k} \right) \frac{\partial}{\partial T} m_s(k)$$

$$C_v = \sum_{s,k} \frac{\hbar \omega_{s,k}}{V} \frac{\partial}{\partial T} m_s(k)$$

VALUTANDO IL CONTRIBUTO DI CIASCUN MODO AUE DUE GRANDEZZE:

$$C_{v,s,k} = \frac{\hbar \omega_{s,k}}{V} \frac{\partial m_{s,k}}{\partial T} \quad \text{E} \quad \alpha_{v,s,k} = \frac{1}{3B_T} \left[- \frac{\partial \hbar \omega_{s,k}}{\partial V} \right] \frac{\partial m_{s,k}}{\partial T}$$

LE DUE GRANDEZZE SONO CORRELATE, SI PUO' DEFINIRE IL PARAMETRO DI GRÖNEISEN

$$\gamma_{s,k} = - \frac{V}{\hbar \omega_{s,k}} \frac{\partial \hbar \omega_{s,k}}{\partial V} = - \frac{\partial \ln(\hbar \omega_{s,k})}{\partial \ln(V)}$$

$$\text{E LA SUA MEDIA PESATA} \quad \gamma = \frac{\sum_{s,k} \gamma_{s,k} C_{v,s,k}}{\sum_{s,k} C_{v,s,k}} = \frac{\sum_{s,k} \gamma_{s,k} C_{v,s,k}}{C_v} \quad \rightarrow \quad \alpha_v = \frac{\gamma C_v}{3B_T}$$

CIOE CON IL CONTRIBUTO DI OGNI MODO NORMALE PESATO SUL CONTRIBUTO A C_v

A BASSA T SONO COINVOLTI NEL PROCESSO SOLO MODI AUSTICI DELLA REGIONE LINEARE DELLA ZONA DI DISPERSIONE, QUINDI γ SARA' ~ COST

NE CONSEGUE CHE $\alpha \sim T^3$ (T → 0)
 $\alpha \sim \text{cost}$ T » Θ_D } SI COMPORTA COME C_v

ESPANSIONE TERMICA NEI METALLI

SI AGGIUNGE IL CONTRIBUTO DEGLI ELETTRONI DI CONDUZIONE

$P = \frac{2}{3} \frac{U}{V}$ E' L'EQUAZIONE DI STATO PER UN GAS DI ELETTRONI LIBERI

$$\left(\frac{\partial P^{el}}{\partial T} \right)_V = \frac{2}{3} C_v^{el} \quad \rightarrow \quad \alpha = \frac{1}{3B} \left(\gamma_{C_v^{ion}} + \frac{2}{3} C_v^{el} \right)$$

PER T → 0 E' EVIDENTE UNA COMPONENTE LINEARE DI α , CHE NEGLI ISOLANTI NON C'E' E' SPERIMENTALMENTE RISCOINTRABILE

INTERPATENT

5) DIPENDENZA DA V DELLE RELAZIONI DI DISPERSIONE in approssimazione armonica

$$R_d = (1 + \epsilon) R \text{ dilatazione}$$

$$p(R_d) = R_d + u_d(R_d) = (1 + \epsilon) R + u_d(R_d) = R + \epsilon R + u_d(R_d) = R + u(R)$$

posizione istantanea di ogni ione

$$U_{eq} + \frac{1}{2} \sum_{RR'} u(R) D(R-R') u(R') =$$

$$= U_{eq} + \frac{1}{2} \epsilon^2 \sum_{RR'} R D(R-R') R' + \frac{1}{2} \sum_{RR'} \bar{u}(\bar{R}) D(R-R') \bar{u}(\bar{R}')$$

ENERGIA DELLA NUOVA CONFIG. DI EQUILIBRIO

DA QUI SI RICAVALA LA NUOVA MATRICE DINAMICA, IMALTERATA RISPETTO A OK; LE MATRICI DINAMICHE RESTANO IMALTERATE E COSI' LE RELAZIONI DI DISPERSIONE

LE RELAZIONI DI DISPERSIONE NON DIPENDONO DAL VOLUME QUINDI LA PRESSIONE NON DIPENDE DALLA TEMPERATURA

6) ANOMALIE

$$\textcircled{1} \alpha_v = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \frac{1}{V} \left[- \frac{\partial V}{\partial p} \Big|_T \frac{\partial p}{\partial T} \Big|_V \right] = \frac{1}{B_T} \frac{\partial p}{\partial T} \Big|_V = 0 \quad ?$$

$$\textcircled{2} C_p = C_v - \frac{T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V^2}{V \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T} \rightarrow C_p = C_v \quad ?$$

$$\textcircled{3} \frac{C_p}{C_v} = \frac{(\partial p / \partial V)_S}{(\partial p / \partial V)_T} = \frac{B_S}{B_T} \rightarrow B_S = B_T \quad ?$$

7) DILATAZIONE TERMICA armonica

$$U_{eq} + \frac{1}{2} \sum_{\substack{RR' \\ \mu\nu}} u_\mu(R) u_\nu(R') D_{\mu\nu}(R-R') + \frac{1}{6} \sum_{\substack{RR'R'' \\ \mu\nu\lambda}} u_\mu(R) u_\nu(R') u_\lambda(R'') D_{\mu\nu\lambda}(R, R', R'')$$

$$\text{com } \bar{D}_{\mu\nu}(R-R') = D_{\mu\nu}(R-R') + \frac{1}{6} \sum_{R''\lambda} u_\lambda(R'') D_{\mu\nu\lambda}(R, R', R'')$$

$$R_d = (1 + \eta) R \text{ dilatazione}$$

$$u(R) = \eta R + u_d(R_d)$$

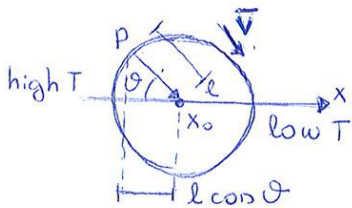
$$\bar{D}_{\mu\nu}(\bar{R}-\bar{R}') = D_{\mu\nu}(R-R') + \eta \delta D_{\mu\nu}(R-R')$$

$$\text{com } \delta D_{\mu\nu}(R-R') = \sum_{R''\lambda} D_{\mu\nu\lambda}(R, R', R'') R''_\lambda$$

CONDUCEBILITA' TERMICA - INTERAZIONE FONONE - FONONE

- 1 - RETICOLO DI BRAVAIS MONOATOMICO
- 2 - SOLO BRANCHE ACUSTICHE DI FONONI
- 3 - VALE L'APPROSSIMAZIONE DI DEBYE PER CUI LA RELAZIONE DI DISPERSIONE E' $\omega = c\bar{k}$ E TUTTI I FONONI HANNO LA STESSA VELOCITA' (DI DEBYE)
- 4 - LE COLLISIONI MANTENGONO L'EQUILIBRIO TERMODINAMICO LOCALE
- 5 - $\nabla T = \text{const}$ GRADIENTE TERMICO UNIFORME IMPOSTO IN DIREZIONE DELL'ASSE X
- 6 - I FONONI IN MOTO IN UNA DIREZIONE CONTRIBUISCONO AL TRASPORTO TERMICO IN RELAZIONE ALLA POSIZIONE DELL'ULTIMA COLLISIONE

C'E' DUNQUE UNA RELAZIONE FRA LA DIREZIONE DA CUI ARRIVA UN FONONE (DIREZIONE DEL VETTORE DI VELOCITA') ED IL SUO CONTRIBUTO ALLA DENSITA' DI ENERGIA MEDIA, CHE SI TRADUCE IN UNA CORRENTE TERMICA \bar{j}_x



I FONONI CHE GIUNGONO IN x_0 IN UN CERTO ISTANTE PROVENGONO ISOTROPICAMENTE DALLA SUPERFICIE DI UNA SFERA DI RAGGIO P, CON P PUNTO DI ULTIMA COLLISIONE (A DISTANZA l IN DIREZIONE θ RISPETTO AD x_0)

IL FONONE IN ARRIVO HA ENERGIA

$$U(x - l \cos \theta) = u(x_0) - \frac{du}{dx} l \cos \theta = u(x_0) - \frac{du}{dT} \frac{dT}{dx} l \cos \theta = u(x_0) - c_v \frac{dT}{dx} l \cos \theta$$

E PORTA UN CONTRIBUTO PARI ALLA COMPONENTE X DELLA SUA VELOCITA' \bar{v} : $\bar{v}_x = \bar{v} \cos \theta$

PER VALUTARE LA DENSITA' DI CORRENTE TERMICA SI MEDIA SU TUTTE LE POSSIBILI DIREZIONI DI PROVENIENZA:

$$j_x = \langle v_x u(x - l \cos \theta) \rangle_{\theta} = \int_0^{\pi} v \cos \theta \left[u(x_0) - c_v \frac{dT}{dx} l \cos \theta \right] d \cos \theta = \dots = \frac{1}{3} c_v v^2 \tau \left(- \frac{\partial T}{\partial x} \right)$$

$K = \frac{1}{3} c_v v^2 \tau$ E' LA CONDUCEBILITA' TERMICA IN QUESTO MODELLO; LA SUA DIPENDENZA DA T E' DETERMINATA DAI PARAMETRI c_v E τ ; L'EFFETTO DI c_v E' GIA' STATO DISCUSSO, QUI SI ANALIZZA τ , CONSIDERANDO CHE IL RISULTATO VARIA A SECONDA DEL REGIME DI TEMPERATURA:

1) ALTA TEMPERATURA

c_v SEGUE LA LEGGE DI DULONG PETIT, ED E' COSTANTE;

IL NUMERO DI FONONI PRESENTI NEL CRISTALLO E' PROPORZIONALE A T PERCHE' IL NUMERO DI OCCUPAZIONE DEGLI STATI FONONICI SI RIDUCE A:

$$m_{sk} = \frac{1}{e^{\hbar \omega_{sk} \beta} - 1} \approx \frac{k_B T}{\hbar \omega_{sk}} \quad \text{QUINDI IL NUMERO TOTALE DI FONONI}$$

$$m = \sum_{sk} m_{sk} = \sum_{sk} \left[e^{\beta \hbar \omega_{sk}} - 1 \right]^{-1} \approx \sum_{sk} \left\{ 1 + \left[\frac{\hbar \omega_{sk}}{k_B T} \right] - 1 \right\}^{-1} \approx T \left(\frac{1}{k_B} \sum_{sk} \hbar \omega_{sk} \right) \propto T$$

$\tau \propto m^{-1} \propto T^{-1}$

DUNQUE $K \propto \frac{1}{T^2}$ con $1 < x < 2$

IL MODELLO DESCRIVE BENE L'EFFETTO DELLA TEMPERATURA SULLA CONDUCEBILITA' TERMICA.

INTERAZIONE ELETTRONE - FONONE

TEORIA ELEMENTARE DELLE RELAZIONI DI DISPERSIONI FONONICHE

METALLO IN
APPROSSIMAZIONE
ADIABATICA

- GLI IONI SONO PARTICELLE CARICHE
- RISENTONO DUNQUE DI REPULSIONE COULOMBIANA RECIPROCA AD AMPIO RAGGIO
- POSSONO VIBRARE ATTORNO ALLA LORO POSIZIONE DI EQUILIBRIO DANDO LUOGO AD ONDE QUANTIZZATE (FONONI), CHE IN MODO UNIVOCO PRODUCONO LO SPETTRO FONONICO DI UN MATERIALE
- ELETTRONI DI CONDUZIONE, CON MASSA MOLTO INFERIORE E DUNQUE DINAMICA DI MOVIMENTO DECISAMENTE PIÙ AMPIA
- IL MOTO DEGLI ELETTRONI SEGUE PRECISAMENTE QUELLO DEGLI IONI DANDO LUOGO AD UNO SCREENING CHE ELIMINA IL PROBLEMA DELL'INTERAZIONE ELETTROSTATICA A LUNGO RAGGIO FRA GLI IONI

$$\omega_p^2 = \frac{4\pi M_e e^2}{m}$$

FREQUENZA DI PLASMA, RISONANZA PROPRIA DEL SISTEMA CHE DIPENDE DA QUANTE CARICHE SONO PRESENTI E DALLA MASSA EFFICACE DI TALI PARTICELLE

GIUSTIFICA FENOMENI MISURABILI QUALI COLORE DEI METALLI, RIFLETTIVITA', ...



$$e \rightarrow Ze$$

SI PUÒ GENERALIZZARE AGLI IONI IL RISULTATO OTTENUTO PER GLI ELETTRONI OTTENENDO UNA FREQUENZA DI PLASMA IONICA INDIPENDENTE DAL VETTORE D'ONDA IONICO q

$$m \rightarrow M_i$$

E' SUFFICIENTE EFFETTUARE OPPORTUNE SOSTITUZIONI

$$m_e \rightarrow M_i = \frac{m_e}{Z}$$



$$\Omega_p^2 = \frac{4\pi m_i (Ze)^2}{M} = \frac{4\pi \frac{m_e}{Z} Z^2 e^2}{M} = \omega_p^2 \left(\frac{Zm}{M} \right)$$

LA DISPERSIONE FONONICA E' LINEARE PER PICCOLI \bar{k} . QUESTO SI SPIEGA COME SEGUE: MENTRE GLI IONI SONO IMPEGNATI IN VIBRAZIONI LENTE A RISPONDERE, GLI ELETTRONI DI CONDUZIONE SONO IN CONTINUO MOVIMENTO, RICONFIGURANDOSI E CANCELANDO LA PARTE A LUNGO RAGGIO DELL'INTERAZIONE IONICA. RESTA SOLTANTO L'INTERAZIONE FRA IONI A CORTO-RANGE, RESPONSABILE DEL FATTO CHE LA RELAZIONE DI DISPERSIONE FONONICA SI POSSA CONSIDERARE LINEARE PER \bar{k} A GRANDI LUNGHEZZE D'ONDA.

INTERAZIONE "BARE" → INTERAZIONE ORIGINARIA COULOMBIANA FRA IONI

INTERAZIONE "DRESSED" → INTERAZIONE EFFETTIVA A CORTO RANGE PRODOTTA DALLO SCREENING DEGLI ELETTRONI DI CONDUZIONE

$$\omega_p^2(k) = \frac{\Omega_p^2}{\epsilon(k)}$$

IN ACCORDO CON LA TEORIA DELLO SCREENING, IL CAMPO E' RIDOTTO DI $\frac{1}{\epsilon(k)}$ E $\sqrt{\omega_p(k)^2}$ E' PROPORZIONALE ALLA FORZA, QUINDI AL CAMPO.

PER $k \rightarrow 0$ SI HA CHE: $\epsilon(\bar{k}) = 1 + \frac{k_0^2}{k^2}$

$$\omega(\bar{k}) = v_{sound} \cdot \bar{k} \quad \text{com} \quad v_s = \frac{\Omega_p^2}{k_0^2} = \frac{Zm}{M} \frac{\omega_p^2}{k_0^2}$$

INTERAZIONE ELETTRONE - ELETTRONE EFFETTIVA

A FRONTE DELLE ULTIME CONCLUSIONI TRATTE, LA TRASFORMATA DI FOURIER DELL'INTERAZIONE FRA ELETTRONI E' SCHERMATA NON SOLO DALLA COSTANTE DIELETTRICA ELETTRONICA, MA ANCHE DALL'EFFETTO DEGLI IONI, QUINDI SI USA UNA COSTANTE DIELETTRICA TOTALE

$$\frac{4\pi e^2}{k^2} \rightarrow \frac{4\pi e^2}{k^2 \epsilon} = \frac{4\pi e^2}{k^2 + k_0^2} \left(1 + \frac{\omega(k)^2}{\omega^2 - \omega(k)^2} \right)$$

! NOTA: LA CORREZIONE INTRODOTTA DAGLI IONI DIPENDE DALLA FREQUENZA DI VIBRAZIONE DEGLI IONI STESSI, QUESTO INDICA CHE L'AZIONE IONICA DI SCREENING E' RALENTATA DALLA VELOCITA' DI PROPAGAZIONE DI ONDE ELASTICHE NEL RETICOLO; ARRIVA IN RITARDO.

IL POTENZIALE COLOMBIANO EFFETTIVO PER L'INTERAZIONE FRA DUE ELETTRONI IN UN GAS DI FERMI E' DATO DA

$$U_{k,k'}^{EFF} = \frac{4\pi e^2}{\bar{q}^2 + k_0^2} \left[1 + \frac{\omega(\bar{q})^2}{\omega^2 - \omega(\bar{q})^2} \right] \text{ con } \bar{q} = \bar{k} - \bar{k}'$$

$\omega = \frac{E_k - E_{k'}}{\hbar}$ DIFFERENZA DI ENERGIA FRA I DUE ELETTRONI INTERAGENTI, IN TERMINI DI PULSAZIONE

A SECONDA DEL VALORE DI ω RISPETTO A $\omega(q)$, IL DEN. PUO' ESSERE POSITIVO O NEGATIVO. SE E' POSITIVO E' UNA FORMULA DI SOLA REPULSIONE COLOMBIANA. IL VALORE DI $\omega(q)$ HA UN MASSIMO ALLA FINE DELLA ZONA DI BRILLOUIN, DOVE q E' MASSIMO, POI E' TRONCATA. ω_D (DI DEBYE) E' LA MASSIMA ENERGIA DEI MODI VIBRAZIONALI.

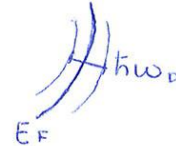
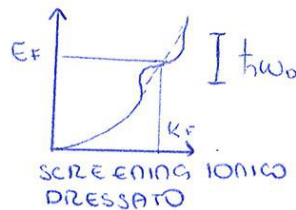
CONTRIBUTO FONONICO ALLA REAZIONE E_v S k ED ALL'INTERAZIONE ELETTRONE - FONONE

ANCHE IL TERMINE DI SCAMBIO DI HARTREE - FOCK RISENTE DELL'EFFETTO DELLO SCREENING E DEVE ESSERE SCRITTO CONSIDERANDO LA COSTANTE DIELETTRICA TOTALE

$$\Delta E_k = - \int \frac{d^3k'}{(2\pi)^3} \frac{4\pi e^2}{|\bar{k} - \bar{k}'|^2 + k_0^2} \left[1 + \frac{\omega(k, q, k')^2}{[\frac{E_k - E_{k'}}{\hbar}]^2 - \omega(k, q, k')^2} \right] f(\bar{k}')$$

MA SI POSSONO TRARRE LE CONCLUSIONI PRINCIPALI ANCHE SENZA RISOLVERE:

- 1.) IL VALORE DI E_F E LA FORMA DELLA SUPERFICIE DI FERMI NON SONO AFFETTI DA CORREZIONI DOVUTE ALLO SCREENING (SI OTTENGONO IGNORANDO IL TERMINE IN PARENTESI).
- 2.) $E_k \approx E_F$: IN PROSSIMITA' DEL LIVELLO DI FERMI L'INTERAZIONE ELETTRONE FONONE APPORTA CORREZIONI FONDAMENTALI;



TALE CORREZIONE PORTA A MODIFICHE SU VELOCITA' E DENSITA' ELETTRONICHE

- 3.) SE E_k NON E' PROSSIMO AD E_F , L'INTERAZIONE HA PESO TRASCURABILE
 ↳ DISTA DA E_F MOLTE VOLTE $\hbar \omega_D$

MODELLI PER LA RESISTIVITA' IN TEMPERATURA

IN GENERALE :

$$\rho(T) = \rho_0 + \frac{4\pi k_B m^*}{Me e^2 \hbar} T \int_0^{+\infty} d\Omega \left(\frac{\lambda_{TR}}{2} \frac{F(\Omega)}{\Omega} \right) \left[\frac{\frac{\hbar \Omega}{2 k_B T}}{\dim \left(\frac{\hbar \Omega}{2 k_B T} \right)} \right]^2$$

RESISTIVITA' RESIDUA A BASSA TEMPERATURA

$F(\Omega)$ FUNZIONE SPETRALE DEL TRASPORTO ELETTRONE-FONONE

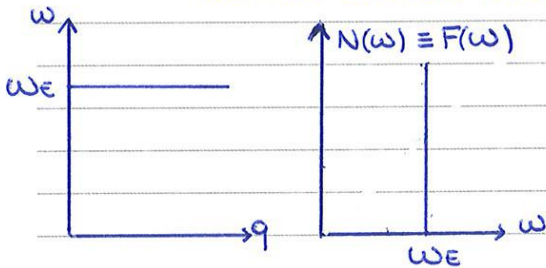
α_{TR}^2 FUNZIONE DI ACCOPPIAMENTO ELETTRONE FONONE

NON SI PUO' MISURARE, ED IL CALCOLO E' MOLTO COMPLICATO, NE SEGUONO APPROSSIMAZIONI

MODELLO DI EINSTEIN (OSCILLATORI INDIPENDENTI)

$$\alpha_{TR}^2 F_E(\Omega) = \frac{\lambda_{TR,E}}{2} \frac{\Omega E}{\Omega} \delta(\Omega - \Omega_E) \rightarrow \rho_E(T) = \rho_0 + A_E T \left[\frac{\frac{\Theta_E}{2T}}{\dim \left(\frac{\Theta_E}{2T} \right)} \right]^2$$

COSTANTE DI ACCOPPIAMENTO DEL TRASPORTO ELETTRONE FONONE DI EINSTEIN

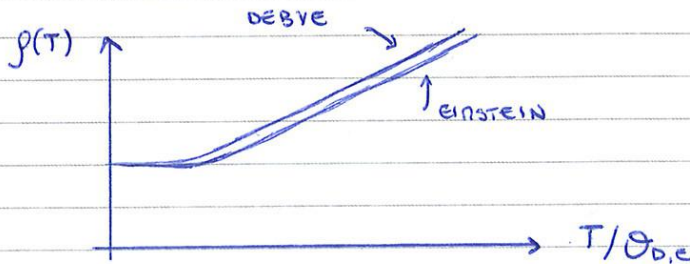
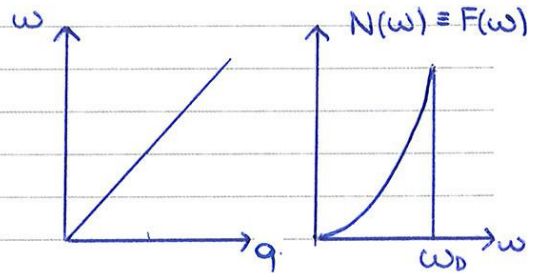


MODELLO DI DEBYE (CONTINUO ELASTICO)

$$\alpha_{TR}^2 F_D(\Omega) = 2 \lambda_{TR,D} \left(\frac{\Omega}{\Omega_D} \right)^4 \Theta(\Omega_D - \Omega)$$

$$\rho_D(T) = \rho_0 + A_D \frac{T^5}{\Theta_D^4} \int_0^{\Theta_D/2T} \frac{x^5}{\sinh(x)} dx$$

COINCIDE CON LA FORMULA DI BLOCH GRUENEISEM CHE SI OTTIENE PER VIA DIFFERENTE PER $T \ll \Theta_D$ L'ESPRESSIONE SEQUE L'ANDAMENTO IN T^5 DOVUTO ALLO SCATTERING A PICCOLI ANGOLI



③ ATOMO - FOTONE (CAMPO E.M.)

$$H = \frac{1}{2m} \underbrace{[p - qA(r,t)]^2}_{\text{CINETICA}} + \underbrace{V(r)}_{\text{POTENZIALE}} - \underbrace{\frac{q}{m} S \cdot B(r,t)}_{\text{SPIN}} =$$

$$= \frac{p^2}{2m} + V(r) - \frac{q}{m} p A(r,t) - \frac{q}{m} S B(r,t) + \frac{q^2}{m} [A(r,t)]^2$$

$$\frac{W_{II}}{W_I} = \frac{\frac{q}{m} \hbar k A_0}{\frac{q}{m} p A_0} = \frac{\hbar k}{p} \text{ FOTONE}$$

PARTICELLA

λ » λ₀ : W_I E' PIÙ RILEVANTE, E' QUELLO CHE DA' ORIGINE ALLA TRANSIZIONE DI DIPOLO ELETTRICO

$$W_{DE}(t) = \frac{q \mathcal{E}}{m \omega} p \times \sin(\omega t) \quad \text{v.s.} \quad W'_{DE} = -q \mathcal{E} \cos(\omega t)$$

APPROSSIMAZIONE DI DIPOLO ELETTRICO: CONSIDERO SOLO W_I E SOLO IL PRIMO TERMINE DEL SUO SVILUPPO

TRANSIZIONE: L'ELETTRONE ASSORBE L'ENERGIA DEL FOTONE PASSANDO AD UNO STATO AD ENERGIA SUPERIORE

REGOLE DI SELEZIONE: Δl = ±1 Δm = ±1, 0

④ GAS E FOTONI

$$\begin{cases} \vec{\nabla} \cdot \vec{E} = 0 & \vec{\nabla} \cdot \vec{H} = 0 \\ \vec{\nabla} \times \vec{E} = -\frac{\mu}{c} \frac{\partial \vec{H}}{\partial t} & \vec{\nabla} \times \vec{H} = \frac{\epsilon}{c} \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} + \frac{4\pi\epsilon}{c} \vec{E} \end{cases}$$

CASO IN CUI $\vec{J}_{EXT} = 0$,
 CIOE' NON CI SONO CARICHE ESTERNE,
 E COME UNIFORME

DA QUI SI GIUNGE ALL'EQUAZIONE DI PROPAGAZIONE DI UN' ONDA NEL MEZZO

$$\nabla^2 \vec{E} = \frac{\epsilon\mu}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} + \frac{4\pi\epsilon\mu}{c^2} \frac{\partial \vec{E}}{\partial t}$$

CON SOLUZIONE IN FORMA

$$\vec{E} = \vec{E}_0 e^{i(\vec{q} \cdot \vec{r} - \omega t)} \quad \text{con } \vec{E}_0 \perp \vec{q}$$

SOSTITUENDOLA SI OTTIENE

$$q^2 = \mu \frac{\omega^2}{c^2} \left(\epsilon + i \frac{4\pi\epsilon}{\omega} \right)$$

MEL VUOTO $c = \frac{\omega}{q_0}$

IN UN MEZZO MOM ASSORBENTE ($\sigma \neq 0$) $v = \frac{\omega}{q}$

INDICE DI RIFRAZIONE \hat{m}

$$m = \frac{c}{v} = \frac{q}{q_0}$$

DA CUI $q = m \frac{\omega}{c}$

$$\hat{m} = m + ik$$

CON m INDICE DI RIFRAZIONE REALE
 k COEFFICIENTE DI ESTINZIONE

DA CUI $q^2 = \frac{\omega^2}{c^2} \hat{m}^2$

DALE RELAZIONI PRECEDENTI SI OTTIENE:

$$\epsilon = \frac{m^2 - k^2}{\mu} \quad \frac{4\pi\epsilon}{\omega} = \frac{2mk}{\mu}$$

DI SOLITO SI DEFINISCE IN ϕ

$$\hat{m}^2 = \epsilon_1 + i\epsilon_2 = \frac{m^2 - k^2}{\mu} + i \frac{2mk}{\mu}$$

$$\begin{cases} \epsilon_1 = \frac{m^2 - k^2}{\mu} \\ \epsilon_2 = \frac{2mk}{\mu} = \frac{4\pi\epsilon}{\omega} \end{cases}$$

COEFFICIENTE DI ASSORBIMENTO

DUNQUE

$$\alpha = -\frac{1}{I} \frac{dI}{dr} \quad \text{con } I \propto |\vec{E}|^2$$

$$L = \frac{2\omega k}{c} = \frac{4\pi k}{\lambda}$$

$$\vec{E} = \vec{E}_0 \left[e^{-\frac{\omega}{c} k \cdot \vec{r}} e^{i\left(\frac{\omega}{c} m \cdot \vec{r} - \omega t\right)} \right]$$

$$b_m(t) = b_m^{(0)}(t) + \lambda b_m^{(1)}(t) + \lambda^2 b_m^{(2)}(t) + \dots$$

SI SOSTITUISCE MEVA PRECEDENTE E SI UGUAGLIANO I TERMINI DEI DUE MEMBRI CON UGUALE POTENZA DI λ

$$\lambda^0: i\hbar \frac{d}{dt} b_m^{(0)}(t) = 0$$

$$\lambda^n: i\hbar \frac{d}{dt} b_m^{(n)}(t) = \sum_k e^{i\omega_{mk}t} \hat{W}_{mk}(t) b_k^{(n-1)}(t)$$

!NOTA: LE SOLUZIONI DI ORDINE n SI OTTENGONO DAW'ORDINE $n-1$

ORDINE 0

$t = 0^-$ $b_m(t=0) = \delta_{mi}$ E NELLO SVILUPPO DI λ L'UNICO TERMINE NON MULO E'
 $b_m^{(0)}(t) = \delta_{mi}$: LA SOLUZIONE DI ORDINE 0 E' DEFINITA

ORDINE 1

LA SOLUZIONE PER OGNI STATO FINALE DIPENDE DAW'ORDINE PRECEDENTE, QUI DA $b_i(0)$

$$i\hbar \frac{d}{dt} b^{(1)}(t) = \sum_k e^{i\omega_{mk}t} \hat{W}_{mk}(t) \delta_{ki} = e^{i\omega_{mi}t} \hat{W}_{mi}(t) \quad \text{DUNQUE}$$

$$b^{(1)}(t) = \frac{1}{i\hbar} \int_0^t e^{i\omega_{mk}t'} \hat{W}_{mi}(t') dt'$$

PROBABILITA' DI TRANSIZIONE:

$$1. P_{i \rightarrow f}(t) = |\langle \psi_f | \psi(t) \rangle|^2$$

$$2. c_m(t) = \langle \psi_m | \psi(t) \rangle = b_m(t) e^{-\frac{iE_m t}{\hbar}}$$

$$P_{i \rightarrow f}(t) = |b_f(t)|^2 \quad \text{com} \quad b_m(t) = b_m^{(0)}(t) + \lambda b_m^{(1)}(t) + \dots$$

ES. PROBABILITA' DI TRANSIZIONE FRA GLI STATI $|\psi_i\rangle$ E $|\psi_f\rangle$ DELL'HAMILTONIANA IMPERTURBATA, AL PRIMO ORDINE:

$$P_{i \rightarrow f}(t) = \lambda^2 |b_f^{(1)}(t)|^2 = \frac{1}{\hbar^2} \left| \int_0^t e^{i\omega_{fi}t'} W_{fi}(t') dt' \right|^2$$

QUINDI LA PROBABILITA' DI TRANSIZIONE E' MOLTO MULA SE

- GLI STATI FINALI RISPETTO A CUI L'ELEMENTO DI MATRICE W_{fi} E' NON MULO
- LA PERTURBAZIONE SI MANTIENE ATTIVA

$$dP(\varphi_i, \beta_f, E, t) = \delta\beta_f \frac{2\pi}{\hbar} t \rho(\beta_f, E_f = E_i + \hbar\omega) |\langle \beta_f, E_f = E_i + \hbar\omega | \psi(t) \rangle|^2$$

3. LA PROBABILITA' DI TRANSIZIONE AUMENTA LINEARMENTE CON t
DUNQUE SE NE PUO' DETERMINARE IL VALORE PER UNITA' DI TEMPO

$$W(\varphi_i, \beta_f, E_f) = \frac{2\pi}{\hbar} \rho(\beta_f, E_f = E_i + \hbar\omega) |\langle \beta_f, E_f = E_i + \hbar\omega | W | \varphi_i \rangle|^2 \quad \text{FERMI'S GOLDEN RULE}$$

• L'ESPRESSIONE DEL MOTO DELL'ELETTRONE RISENTE SIA DELL'EFFETTO DEL NUCLEO CHE DEL CAMPO ESTERNO

$$m \frac{d^2 \langle \vec{r} \rangle}{dt^2} = - \langle \vec{\nabla} V(\vec{r}) \rangle + q \vec{E} \cos(\omega t)$$

$W'_{DE}(t) = -q \vec{E} \cos(\omega t)$ E' UN'ESPRESSIONE ALTERNATIVA DEL MOMENTO DI DIPOLO

SI DIMOSTRA CHE ESISTE UNA RELAZIONE FRA I DUE MOMENTI DI DIPOLO, DESCRIVENDO LA STESSA COSA A MENO DI QUALCHE COSTANTE.

LA NATURA PRIVILEGIA UNA O L'ALTRA: PER UNA TRANSIZIONE OMICA NON E' UN PROBLEMA, MA IN UN SOLIDO C'E' UN CONTINUO DI TRANSIZIONI, I MOMENTI DI DIPOLO SONO COSTANTI AL VARIARE DELL'ENERGIA E P_z E Z HANNO DIVERSA DIPENDENZA DALL'ENERGIA.

IN UN RANGE DI ENERGIE POSSONO ESSERE COSTANTI UNO, L'ALTRO, NESSUNO DEI DUE.

TRANSIZIONE: L'ELETTRONE ASSORBE L'ENERGIA DEL FOTONE PASSANDO AD UNO STATO DI ENERGIA SUPERIORE

$W_{DE} = 0 \rightarrow$ NON C'E' TRANSIZIONE
 $W_{DE} \neq 0 \rightarrow$ SI CONSIDERANO I TERMINI SUCCESSIVI DELLO SVILUPPO DI W_1 (QUADRUPOLO ELETTRICO)
 $W_{DE} \neq 0 \rightarrow$ SI CONSIDERA IL TERMINE W_{11} , DIPOLO MAGNETICO

CONSIDERANDO IL CASO DELL'IDROGENO SI OTTENGONO REGOLE DI SELEZIONE:

$\Delta l = \pm 1$ ES. $1s \rightarrow 2s$ NON E' UNA TRANSIZIONE DI DIPOLO ELETTRICO
 $\Delta m = \pm 1, 0$ ES. SE $\Delta l = 0$ NON AVIENE TRANSIZIONE

PER L'IDROGENO IL MODELLO E' OK, PER ALTRI ATOMI OCCORRONO ULTERIORI APPROSSIMAZIONI, E COMUNQUE SI PERDE IN PRECISIONE

EFFETTO ZEEMAN

! NOTA: QUANDO L'ELETTRONE E' IN UN CAMPO MAGNETOSTATICO \vec{B} , ALLA SUA HAMILTONIANA SI AGGIUNGE IL TERMINE CHE TIENE CONTO DELLA INTERAZIONE DI \vec{B} CON LO SPIN

↓
 ELETTRONI CON SPIN DIVERSO AVRANNO DIVERSA ENERGIA ANCHE SE OCCUPANO LO STESSO LIVELLO ATOMICO (m, l)

LA DIFFERENZA DI ENERGIA FRA I LIVELI E' PROPORZIONALE A \vec{B} ~~VEPPEZZO ZEEMAN~~

$$\langle D_z \rangle(t) = \langle \psi(t) | qz | \psi(t) \rangle = \frac{2q^2 \mathcal{E} \cos(\omega t)}{\hbar} \sum_m \frac{\omega_{m0} |\langle \varphi_m | z | \varphi_0 \rangle|^2}{\omega_{m0}^2 - \omega^2} =$$

$$= \left[q^2 \sum_n \frac{f_{m0}}{m(\omega_{m0}^2 - \omega^2)} \right] \mathcal{E} \cos(\omega t)$$

↑

$$f_{m0} = \frac{2m \omega_{m0} |\langle \varphi_m | z | \varphi_0 \rangle|^2}{\hbar} = \text{FORZA DI OSCILLATORE}$$

POLARIZZAZIONE : DI UN MEZZO CON M ATOMI UGUALI, NON INTERAGENTI, NE L'UNITA' DI VOLUME (= GAS)

$$P(t) = N \langle D_z \rangle(t) = N \left[q^2 \sum_n \frac{f_{m0}}{m(\omega_{m0}^2 - \omega^2)} \right] \mathcal{E} \cos(\omega t)$$

SUSCETTIVITA' ELETTRICA : $\vec{P} = \chi E \rightarrow \chi = N \left[q \sum_n \frac{f_{m0}}{m(\omega_{m0}^2 - \omega^2)} \right]$

INDICE DI RIFRAZIONE : $\epsilon = 1 + \chi = \hat{m}^2 = 1 + N \left[q \sum_n \frac{f_{m0}}{m(\omega_{m0}^2 - \omega^2)} \right]$

$$= 1 + N \left[q^2 \sum_n \frac{f_{m0}}{m(\omega_{m0}^2 - \omega^2 + i\gamma\omega)} \right]$$

↑

I PICCHI DI ASSORBIMENTO HANNO LARGHEZZA FINITA E NON SONO DELLE DELTA DI DIRAC : SE NE TIENE CONTO CON IL TERMINE DISSIPATIVO $i\gamma\omega$

$$= 1 + \frac{Nq^2}{4m\omega_{m0}} \left[\frac{f_{m0}}{(\omega_{m0} - \omega) + i\frac{\gamma}{2}} \right]$$

↑

CI SI PONE IN UN INTERVALLO DI FREQUENZE IN CUI SI RILENTA DELL'EFFETTO PRINCIPALE DI UNA TRASMISSIONE SUFFICIENTEMENTE STRETTA ($\omega + \omega_0 \approx 2\omega_0$)

$$n = 1 + \frac{Nq^2 f_{m0}}{4m\omega_{m0}} \left[\frac{\omega_{m0} - \omega}{(\omega_{m0} - \omega)^2 + (\frac{\gamma}{2})^2} \right]$$

$$k = \frac{Nq^2 f_{m0}}{8m\omega_{m0}} \left[\frac{\gamma}{(\omega_{m0} - \omega)^2 + (\frac{\gamma}{2})^2} \right]$$

REGOLA DI SOMMA DI THOMAS REICHE KOHM:

$$\sum_m f_{m0} = \sum_m \frac{2m}{\hbar} \omega_{m0} |\langle \varphi_m | z | \varphi_0 \rangle|^2 = \sum_m \frac{1}{i\hbar} \left\{ \langle \varphi_0 | z | \varphi_m \rangle \langle \varphi_m | p_z | \varphi_0 \rangle + \right.$$

$$\left. - \frac{1}{i} \langle \varphi_0 | p_z | \varphi_m \rangle \langle \varphi_m | z | \varphi_0 \rangle \right\}$$

$$\sum_m |\varphi_m\rangle \langle \varphi_m| = 1 \quad \langle \varphi_f | p_z | \varphi_i \rangle = im\omega_{fi} \langle \varphi_f | z | \varphi_i \rangle$$

$$\downarrow$$

$$= \frac{1}{i\hbar} \langle \varphi_0 | z p_z - p_z z | \varphi_0 \rangle = \langle \varphi_0 | \varphi_0 \rangle = 1$$

CRISTALLI E FOTONI

"DRUDE MODEL"

$$\underline{\bar{\epsilon}} = 1 + 4\pi \bar{\chi} = 1 + 4\pi N \left[q^2 \sum_m \frac{f_{m0}}{m(\omega_{m0}^2 - \omega^2 + i\Gamma\omega)} \right] = \frac{1}{m^2} \quad \text{RISULTATO OTTENUTO PER UN GAS DI ELETTRONI LIBERI}$$

$$= 1 - \frac{4\pi N q^2}{m\omega} \frac{1}{\omega - i\Gamma} \quad \text{IN PRESENZA DI UN'UNICA RISPOSTA DI FREQUENZA PROPRIA MOLTA}$$

$$\underline{\bar{\epsilon}} = \bar{\epsilon}' + i\bar{\epsilon}'' \quad \text{com} \quad \begin{cases} \bar{\epsilon}' = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + \Gamma^2} \\ \bar{\epsilon}'' = \frac{\omega_p^2 \Gamma}{\omega(\omega^2 + \Gamma^2)} \end{cases} \quad \begin{matrix} \Gamma = \tau^{-1} \\ \downarrow \\ \omega_p^2 \tau^2 \\ \downarrow \\ \omega_p^2 = \frac{4\pi N q^2}{m} \end{matrix} \quad \begin{matrix} \text{E' CORRELATA A PROCESSI DISSIPATIVI (ASSORBIMENTO DELLA RADIAZIONE)} \end{matrix}$$

PROPRIETA': • IN UN METALLO LA FREQUENZA DI PLASMA CADE NEL VISIBILE, O VICINO AUV

• SE $\omega\tau \gg 1$ (ALTA FREQUENZA), ALLORA $\begin{cases} \bar{\epsilon}' \approx 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2} \\ \bar{\epsilon}'' \approx 0 \end{cases} \quad \lim_{\omega \rightarrow \infty} \bar{\epsilon}' = 1$

• SE $\omega\tau \ll 1$ (BASSA FREQUENZA), $\begin{cases} \bar{\epsilon}' \approx 1 - \omega_p^2 \tau^2 \end{cases}$

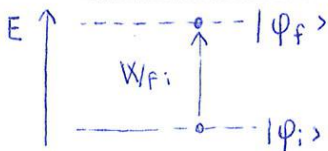
• SE $\omega_1 = \sqrt{\omega_p^2 + \frac{1}{\tau^2}}$ SI HA $\bar{\epsilon}' = 0$, CIOE' $\bar{m} = \bar{k}$

• SE $\omega < \omega_1$ SI HA $\bar{\epsilon}' < 0$, CIOE' $\bar{m} < \bar{k}$

TRANSIZIONI BANDA - BANDA:

NEI METALLI E' PRESENTE UNA STRUTTURA A BANDE: LE TRANSIZIONI AVENGONO INTER ED INTRA BANDA

AFFINCHE' UN ELETTRONE PASSI DA UNA BANDA ALL'ALTRA BISOGNA SUPERARE UNA SOGLIA DI ENERGIA MINIMA FORNITA DAL FOTONE INCIDENTE



GLI STADI DI PARTENZA ED ARRIVO SONO CARATTERIZZATI DA DISTRIBUZIONI CONTINUE (BANDE) COM UNA CERTA DENSITA' DI STATI E CIE' UNA CERTA PROBABILITA' DI TRANSIZIONE PER UNITA' DI TEMPO W_{fi}

SI PUO' TRATTARE LA TRANSIZIONE COM LA FERMI GOLDEN RULE, BISOGNA PERO' DETERMINARE LA DENSITA' DI STATI DELLE BANDE COINVOLTE

SI STUDIA L'ASSORBIMENTO DI FOTONI IN PROSSIMITA' DELLA SOGLIA DI ENERGIA FOTONICA AL DI SOTTO DELLA QUALE IL CRISTALLO NON E' ASSORBENTE; SI POSSONO AVERE

① TRANSIZIONI DIRETE

$$E_c(k'') = \frac{\hbar^2(k'')^2}{2m_e}$$

$$E_v(k') = -E_g - \frac{\hbar^2(k')^2}{2m_h}$$

• SI CONSIDERANO DUE BANDE IN APPROSSIMAZIONE PARABOLICA, IN PROSSIMITA' DEL GAP

• L'ONDA ELETTRO MAGNETICA MONOCROMATICA HA FORMA $A = \frac{1}{2} A_0 [e^{i(\vec{q}\vec{r} - \omega t)} + e^{-i(\vec{q}\vec{r} - \omega t)}]$

• HAMILTONIANA NEL GAUGE DI COULOMB:

$$H' = -\frac{ie\hbar A \cdot \Delta}{mc} \quad \text{CONDUZIONE } i\vec{k}''\vec{r}$$

• STATI DI BLOCH: $\psi_i = \Omega^{-1/2} e^{i\vec{k}'\vec{r}} U_v(\vec{r}, \vec{k}')$ e $\psi_j = \Omega^{-1/2} e^{i\vec{k}''\vec{r}} U_c(\vec{r}, \vec{k}'')$

• VALUTAZIONE DELL'ORDINE DI GRANDEZZA:

SI VUOLE STABILIRE SE IL RISULTATO OTTENUTO È SENSATO

$$\begin{cases} E_z(\omega) = \frac{e^2}{\pi m^2 \omega^2} \int d\bar{k} |\bar{a}_0 \cdot \bar{p}_{ji}|^2 \delta(E_{ji} - \hbar\omega) \\ E_c(\bar{k}'') = \frac{\hbar^2 (k'')^2}{2m_e} ; E_v(\bar{k}') = -E_g - \frac{\hbar^2 (k')^2}{2m_h} \end{cases} \text{BANDE PARABOLICHE}$$

$$E_{ji} = E_c - E_v = E_g + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_r} \quad \text{con} \quad \frac{1}{m_r} = \frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h}$$

GRAZIE ALL'ISOTROPIA, L'INTEGRALE IN \bar{k} SI TRASFORMA IN UN INTEGRALE DI SUPERFICIE:

$$DUNQUE \quad d\bar{k} = 4\pi k^2 dk = \frac{4\pi m_r}{\hbar^3} (2m_r (E_{ji} - E_c))^{1/2} dE_{ji}$$

$$W_{cv} = \frac{6e^2 (2m_r)^{3/2} \langle p_{ji}^2 \rangle}{m^2 \hbar^3 \epsilon_1 \omega} \int (E_{ji} - E_c)^{1/2} \delta(E_{ji} - \hbar\omega) dE_{ji} = \frac{6e^2 (2m_r)^{3/2} \langle p_{ji}^2 \rangle (\hbar\omega - E_c)^{1/2}}{m^2 \hbar^3 \epsilon_1 \omega}$$

E SOSTITUENDO SI HA

$$E_z = \frac{6e^2 (2m_r)^{3/2} \langle p_{ji}^2 \rangle (\hbar\omega - E_c)^{1/2}}{m^2 \hbar^3 \omega^2}$$

E SFRUTTANDO RELAZIONI FRA GRANDEZZE OTTICHE SI AVRA'

$$\alpha_{cv} = \frac{3e^2 f [m(\hbar\omega - E_c)]^{1/2}}{\hbar^2 m c} \quad \text{con} \quad f = \frac{2\bar{p}_{ji}^2}{m\hbar\omega} \approx 1 \quad \text{in PRIMA APPROSSIMAZIONE}$$

$\approx 2 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$ (se $m=4$ ed $(\hbar\omega - E_g) = 0,01 \text{ eV}$) È OK.

• JOINT DENSITY OF STATE \bar{J}_{cv}

$$\begin{aligned} E_z(\omega) &= \frac{e^2}{\pi m^2 \omega^2} \int d\bar{k} |\bar{a}_0 \cdot \bar{p}_{ji}|^2 \delta(E_{ji} - \hbar\omega) = \frac{e^2}{\pi m \omega^2} |\bar{a}_0 \cdot \bar{p}_{ji}|^2 \int dk \delta(\dots) \\ &= \frac{e^2}{\pi m^2 \omega^2} |\bar{a}_0 \cdot \bar{p}_{ji}|^2 \bar{J}_{cv} \quad \text{con} \quad \bar{J}_{cv} = \int d\bar{k} \delta(E_{ji} - \hbar\omega) \end{aligned}$$

L TIENE CONTO DI:

- DENSITA' STATI INIZIALI
- DENSITA' STATI FINALI
- CORRELAZIONE DOVUTA ALLA CONSERVAZIONE DI ENERGIA

! MORA
$$\alpha_{cv} = \frac{3e^2 f ([\hbar\omega - E_c] m)^{1/2}}{\hbar^2 m c} \rightarrow \alpha^2_{cv} = \text{const} \cdot [\hbar\omega - E_c]$$

QUINDI IN UN GRAFICO DI α^2 IN FUNZIONE DI $\hbar\omega$ È POSSIBILE DETERMINARE IL VALORE DEL GAP

(1.B) TRASMISSIONI DIRETTE PROIBITE : SI FA LO STESSO

$$H_{ji}^1 = \frac{e\hbar A}{2m c \Delta} \bar{a}_0 \cdot \bar{k}' \int U_c^*(\bar{k}') U_v(\bar{k}') d\bar{r} = \frac{eA}{2m c} \bar{a}_0 \cdot \bar{k}' \langle U_c | U_v \rangle$$

$$\begin{aligned} W_{ji}^1 &= \frac{1}{\omega} k'^2 |\bar{a}_0 \cdot \bar{k}'|^2 |\langle U_c | U_v \rangle|^2 \delta(E_f - E_i - \hbar\omega) = \dots (\bar{k}')^2 = B (E_i - E_g) \\ &= \frac{1}{\omega} |\langle U_c | U_v \rangle|^2 \int (E_f - E_i - E_g)^{3/2} \delta(E_f - E_i - \hbar\omega) dE_i = \frac{1}{\omega} |\langle U_c | U_v \rangle|^2 (\hbar\omega - E_g)^{3/2} \end{aligned}$$

$$E_z = E_i \frac{W_{cv}}{\omega} \propto \frac{1}{(\hbar\omega)^2} |\langle U_c | U_v \rangle|^2 (\dots)^{3/2} \rightarrow \alpha_{dp} = \frac{C}{\hbar\omega} (\dots)^{3/2} \quad \text{DA CUI SI DETERMINA IL VALORE DEL GAP}$$

PRIMA EQUAZIONE DI LONDON

(1) $\frac{d\vec{v}}{dt} = +e\vec{E} - m\frac{\vec{v}}{\tau}$

DAL MODELLO DI DRUDE PER LA CONDUCIBILITA' ELETTRICA; QUANDO IN UN METALLO LA FORZA DOVUTA AL CAMPO ELETTRICO E QUELLA DI ATRITO VISCOSO SI EGUALIANO, L'ACCELERAZIONE A PRIMO MEMBRO VA A ZERO

(2) $e\vec{E} = -m\frac{\vec{v}}{\tau} \rightarrow \vec{v} = \frac{e\vec{E}\tau}{m}$

SI OTTIENE UN'ESPRESSIONE PER LA VELOCITA' DI DRIFT

(3) $\vec{J} = me\vec{v} = \left(\frac{me^2\tau}{m}\right)\vec{E} = \sigma\vec{E}$

E' LA RELATIVA CORRENTE CHE NE CONSEGUE

(4) $\tau \rightarrow \infty \rightarrow \frac{dv_s}{dt} = \frac{eE}{m}$

LA PERFETTA CONDUCIBILITA' SI MODELLIZZA CONSIDERANDO UNA CERTA DENSITA' DI ELETTRONI n_s CHE SI COMPORTANO COME SE MOM CI FOSSE SCATTERING: IL LORO τ_s VA AD INFINITO. SI SOSTITUISCE IM (1) OTTENENDO LA LEGGE DI OHM PER SUPERCONDUTTORI

(5) $\frac{d\vec{J}_s}{dt} = \left(\frac{m_s e^2}{m}\right)\vec{E} = \frac{\vec{E}}{\Lambda}$

OPPURE, IM FORMA ALTERNATIVA,

$\vec{E} = \frac{\partial}{\partial t} (\Lambda \vec{J}_s)$ (6)

com $\Lambda = \frac{m}{m_s e^2} \rightarrow \frac{m^*}{m^* (q^*)^2}$

DA QUI IN POI CI SI RIFERISCE AI PORTATORI INTENDENDO LE COPPIE DI COOPER

E' LA PRIMA EQUAZIONE DI LONDON, CHE LEGA IL CAMPO ELETTRICO ALLA DERIVATA TEMPORALE DELLA DENSITA' DI CORRENTE SUPERCONDUTTIVA (!NOTA: A $\frac{d\vec{J}}{dt}$, MOM A \vec{J})

SECONDA EQUAZIONE DI LONDON

(8) $\vec{\nabla} \times \vec{B} = \mu_0 \left(\vec{J} + \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} \right) \approx \mu_0 \vec{J}$ SI CONSIDERANO LE EQUAZIONI DI MAXWELL NEL CASO $\mu_r = 0$ E SCRIVENDO IL CAMPO \vec{B} PRODOTTO DALLA CORRENTE

(9) $\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} = -\vec{\nabla} \times \vec{E}$

IL CAMPO VARIA MOLTO LENTAMENTE CON IL TEMPO

(8) $\vec{\nabla} \times \vec{B} = \mu_0 \vec{J}$

(5) $\frac{d\vec{J}_s}{dt} = \frac{\vec{E}}{\Lambda} \Rightarrow \vec{\nabla} \times \frac{\partial \vec{B}}{\partial t} = \frac{\mu_0}{\Lambda} \vec{E} \rightarrow \vec{E} = \frac{\Lambda}{\mu_0} \vec{\nabla} \times \frac{\partial \vec{B}}{\partial t}$

SI INTRODUCE LA DENSITA' DI SUPERCORRENTE J_s RICAVATA DALLA PRIMA EQUAZIONE DI LONDON IM (8), RICAVANDO \vec{E}

$\vec{\nabla} \times \vec{E} = \vec{\nabla} \times \left(\frac{\Lambda}{\mu_0} \vec{\nabla} \times \frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \right) = \frac{\Lambda}{\mu_0} \vec{\nabla} \times \vec{\nabla} \times \frac{\partial \vec{B}}{\partial t} = -\frac{\Lambda}{\mu_0} \nabla^2 \frac{\partial \vec{B}}{\partial t}$

SI RICAVA IL ROTORE DI \vec{E} , DA SOSTITUIRE IM (9)

$\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} = - \left(-\frac{\Lambda}{\mu_0} \nabla^2 \frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \right)$

DA QUI, RIORDINANDO I TERMINI:

$\frac{\mu_0}{\Lambda} \frac{\partial \vec{B}}{\partial t} = \nabla^2 \frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \rightarrow \left(\frac{1}{\lambda^2} - \nabla^2 \right) \frac{\partial \vec{B}}{\partial t} = 0$ (10)

com $\lambda = \sqrt{\frac{\Lambda}{\mu_0}}$ (11)

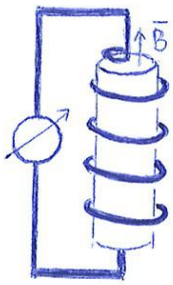
LUNGHEZZA DI PENETRAZIONE

E' LA SECONDA EQUAZIONE DI LONDON IN CASO DI PERFETTO CONDUTTORE

ESEMPIO: $\frac{\partial^2}{\partial x^2} \left(\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \right) = \frac{\mu_0}{\Lambda} \frac{\partial \vec{B}}{\partial t}$ HA COME SOLUZIONE $\frac{\partial \vec{B}(\vec{x})}{\partial t} = \frac{\partial \vec{B}(0)}{\partial t} e^{-x/\lambda}$

E' IL CASO DI UN INTERFACCIA TRA ARIA E PERFETTO CONDUTTORE NEL PIANO yz, COM $\vec{B} \parallel$ INTERFACCIA. IN UN PERFETTO CONDUTTORE $\frac{\partial \vec{B}(\vec{x})}{\partial t} = 0 \rightarrow \vec{B}(\vec{x}) = \text{cost}$ MA IN UN SUPERCONDUTTORE DOVREBBE ANDARE A ZERO.

TERMODINAMICA DEI SUPERCONDUTTORI



① MAGNETIZZAZIONE DI UN SOLIDO PARAMAGNETICO E POTENZIALE DI GIBBS

SI CONSIDERA UN SOLIDO PARAMAGNETICO DURANTE LA SUA MAGNETIZZAZIONE PER AZIONE DI UN CAMPO ESTERNO.

E' IDEALMENTE UNA BACCHETTA STRETTA E SOTTILE AVOLTA DA UN SOLENOIDE, CON IL CAMPO \vec{B} PARALLELO AL SUO ASSE;

(1) $d\alpha_m = -\mu_0 \int_{m_i}^{m_f} H dM$

LAVORO COMPIUTO DAL SOLIDO PARAMAGNETICO DURANTE LA SUA MAGNETIZZAZIONE PER AZIONE DI CAMPO ESTERNO

(2) $dU = dQ - d\alpha = dQ - (d\alpha_v + d\alpha_m) = Tds - pdv + \mu_0 H dM$ PRIMO PRINCIPIO TERMODINAMICA

(3) $G = U - TS + PV - \mu_0 H M$ ENTALPIA LIBERA, O POTENZIALE TERMODINAMICO DI GIBBS. SI DIFFERENZIA L'ESPRESSIONE:

(4) $dG = dU - Tds - sdt + pdv + vdp - \mu_0 H dM - \mu_0 M dH =$
 $= \cancel{Tds} - \cancel{pdv} + \cancel{\mu_0 H dM} - \cancel{Tds} - \cancel{sdt} + \cancel{pdv} - \cancel{vdp} - \cancel{\mu_0 H dM} - \mu_0 M dH =$
 $= -\cancel{sdt} - \cancel{vdp} - \mu_0 M dH \rightarrow dG = -\mu_0 M dH$

IPOTESI DI LAVORO: $\begin{cases} T_{cont} \rightarrow dT = 0 \\ p_{cont} \rightarrow dp = 0 \end{cases}$

(5) $G(H_A) - G(0) = -\mu_0 \int_0^{H_A} M dH$

SI E' TORNATI AD UN' ESPRESSIONE FINITA DELLA G . DI SEGUITO SI NORMALIZZA SUL VOLUME.

(6) $g(H_A) - g(0) = -\mu_0 \int_0^{H_A} M dH$

E' LA VARIAZIONE DI ENERGIA LIBERA DI UN PARAMAGNETE IN PRESENZA DI UN CAMPO ESTERNO APPLICATO

② ENERGIA LIBERA DI UN SUPERCONDUTTORE

• $T > T_c$ STATO NORMALE

$M \approx 0$ NELLO STATO NORMALE

(7) $g_m(H_A) - g_m(0) = -\mu_0 \int_0^{H_A} M dH = 0 \rightarrow g_m(H_A) = g_m(0)$

ENERGIA LIBERA DI GIBBS PER UN SUPERCONDUTTORE NELLO STATO NORMALE ($T > T_c$)

• $T < T_c$ STATO SUPERCONDUTIVO

$g_s(0) < g_m(0)$

LO STATO SUPERCONDUTIVO E' STABILE, QUINDI AVRA' ENERGIA LIBERA MINORE DEL SUO STATO NORMALE

(8) $g_s(H_A) - g_s(0) = -\mu_0 \int_0^{H_A} M dH = +\mu_0 \int_0^{H_A} H dH = \mu_0 \frac{H_A^2}{2}$ SI OTTIENE AVENDO APPLICATO UN CAMPO ESTERNO H

$M = -H$ NEL BULK

(9) $g_s(H_c) - g_s(0) = \mu_0 \frac{H_c^2}{2} \rightarrow H_c = \left[\frac{2}{\mu_0} (g_m(0) - g_s(0)) \right]^{1/2}$ QUANDO $H_A = H_c$

$g_s(H_A = H_c) = g_m(H_A) = g_m(0)$

SI OTTIENE L'ESPRESSIONE DEL CAMPO MAGNETICO CRITICO

① ENERGIA LIBERA DI G-L E VALUTAZIONE DEI PARAMETRI

(1) $\Psi(\vec{r}) = \sqrt{m_s^*(\vec{r})} e^{i\theta\vec{r}}$

(2) $|\Psi(\vec{r})|^2 = m_s^*(\vec{r})$

IN ACCORDO CON LA PRECEDENTE TEORIA DI LANDAU SULLE TRANSIZIONI DI FASE DI SECONDO ORDINE, LA TEORIA G-L SOSTIENE CHE L'ENERGIA LIBERA DI UN SUPERCONDUTTORE IN UN INTORNO DELLA TRANSIZIONE DI STATO POSSA ESSERE ESPRESSA IN TERMINI DI UN PARAMETRO D'ORDINE COMPLESSO LEGATO ALLA DENSITA' $n_s^*(\vec{r})$ DI SUPERPORTATORI ALL'EQUILIBRIO. (NONOSTANTE NELLA SCRITTURA INIZIALE NON NE FOSSE DATA ALCUNA INTERPRETAZIONE)

INIZIALMENTE FU STUDIATA COME MODELLO FENOMENOLOGICO PER DESCRIVERE SUPERCONDUTTORI DEL I TIPO SENZA SOFFERMARSI SULLE PROPRIETA' MICROSCOPICHE. IN SEGUITO GOR'KOV DIMOSTRO' CHE SI PUO' DERIVARE COME CASO LIMITE DELLA BCS QUANDO $T \sim T_c$, E DIEDE UN'INTERPRETAZIONE MICROSCOPICA DI TUTTI I SUOI PARAMETRI.

SI SCRIVE ORA LA DIFFERENZA IN ENERGIA LIBERA DI GIBBS PER UNITA' DI VOLUME FRA LO STATO SUPERCONDUTTIVO E LO STATO NORMALE;
(SI CONSIDERA UNO STRETO CILINDRO IMMERSO IN UN CAMPO MAGNETICO COSTANTE E PARALLELO AL SUO ASSE). CI SI DOMANDA QUALE SIA IL VANTAGGIO A STARE IN TALE STATO.

(3) $g_s(\vec{H}, T, \Psi) - g_m(O, T) = \underbrace{\alpha |\Psi(\vec{r})|^2}_{\text{densità di superportatori}} + \frac{1}{2} \beta |\Psi(\vec{r})|^4 + \frac{1}{2m^*} \left| \left(\frac{\hbar}{i} \vec{\nabla} - q^* \vec{A} \right) \Psi(\vec{r}) \right|^2 + \frac{B^2(\vec{r})}{2\mu_0} - \vec{H} \cdot \vec{B}$

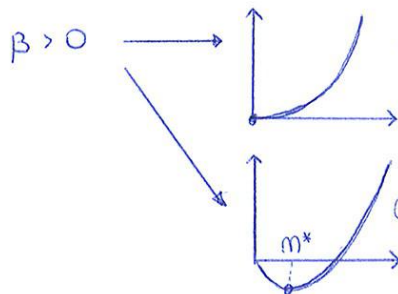
VANTAGGIO ENERGETICO A STARE NELLO STATO SUPERCONDUTTIVO, ESPRESSO IN SERIE DI POTENZE DI $n_s^*(\vec{r})$ TRONCATA AL SECONDO ORDINE

TERMINI DOVUTI AL CAMPO MAGNETICO ESTERNO: ENERGIA MAGNETICA APPLICATA ESTERAMENTE E RISPOSTA MAGNETICA DEL MATERIALE

- Ⓐ
- ASSENZA DI CAMPO MAGNETICO, $\vec{B} = 0$
 - DENSITA' DI SUPER-ELETRONI CHE NON DIPENDE DALLA POSIZIONE, $m_s^*(\vec{r}) = m_s^*$
- (E' IL CASO PIU' SEMPLICE, PER RICAVARE α E β)

4) $g_s(O, T, n_s^*) - g_m(O, T) = \alpha(T) m_s^* + \frac{1}{2} \beta(T) (m_s^*)^2$ derivo per minimizzare l'energia di em libera rispetto alla densità di superportatori, ponendo = 0

OSSERVAZIONI:



$\alpha > 0 \quad m^* = 0 \quad g_s(O, T, m^*) = g_m(O, T)$

$\alpha < 0 \quad m^* = -\frac{\alpha}{\beta}$

(5) $g_s(O, T, m^*) - g_m(O, T) = -\frac{1}{2} \frac{\alpha^2(T)}{\beta(T)}$

com $\frac{\alpha^2(T)}{\beta(T)} = \mu_0 H_c^2(T)$

esplicito α e β rispondendo in serie nell'intorno di T_c le funzioni H_c ed H_c'

SI OTTENGONO: (6) $\alpha = -\frac{\mu_0 H_c^2}{m^*}$ (7) $\beta = +\frac{\mu_0 H_c^2}{(m^*)^2}$ SI SOSTITUISCONO IN (4)

(8) $g_s(O, T, n_s^*) - g_n(O, T) = -\frac{\mu_0 H_c^2}{m^*} m_s^* + \frac{1}{2} \frac{\mu_0 H_c^2}{(m^*)^2} (m_s^*)^2 = -\mu_0 H_c^2 \left(\frac{m_s^*}{m^*} + \frac{1}{2} \left(\frac{m_s^*}{m^*} \right)^2 \right)$