Indice

01 - Atomo di Idrogeno - trattazione semiclassica 4

01.1 - Atomo di Idrogeno - trattazione alla Schrodinger 12

01.2 - Diagrammi di Grotrian, Armoniche Sferiche e funzioni radiali 18

01.3 - Transizioni ottiche (atomo di Idrogeno) 27

01.4 - Effetto Zeeman 31

01.5 - Introduzione dello spin elettronico 38

01.6 - Interazione spin - orbita 49

02 - Atomo di Elio 55

02.1 - Campo autoconsistente di Hartree 62

02.2 - Metodo di Hartree - Fock 67

02.3 - Stati Para- e Orto- 73

02.4 - Notazione Spettroscopica 86

02.5 - Spin - orbita ed Effetto Zeeman anomalo 88

03 - Atomi multielettronici 94

03.1 - La tavola periodica 99

03.2 - Regole di Hund 113

04 - Molecole 135

04.1 - H_2^+ 136

04.2 - H_2 154

04.3 - orbitali 2s 156

04.4 - orbitali 2p 158

04.5 - He_2 163

04.6 - Li_2 164

04.7 - Be_2 165
04.8 - B_2 166
04.9 - C_2 168
04.10 - N_2 169
04.11 - O_2 170
04.12 - F_2 171
04.13 - Ne_2 172
05 - (VEDI "APPUNTI - STRUTTURA DEI SOLIDI") /
05 - STRUTTURA DEI SOLIDI /
05.1 - LEGAME CHIMICO NEI SOLIDI /
05.2 - STRUTTURA DEI SOLIDI /
05.2.1 - STRUTTURA CRISTALLINA DEL GRAFENE /
05.3 - CRISTALLOGRAFIA: GLI INDICI DI MILLER /
05.4 - DIFFRAZIONE DA CRISTALLI /
06 - VIBRAZIONI RETICOLARI 174
07 - STATISTICA DI BOSE-EINSTEIN 187
07.1 - DERIVAZIONE STATISTICA CLASSICA 200
07.2 - APPLICAZIONE: SISTEMA A 2 LIVELLI 203
07.3 - CAPACITÀ TERMICA 204
07.4 - GAS DI FOTONI, LEGGE DI PLANK 210
07.5 - LEGGE DI WIENN 225
07.6 - LEGGE DI STEFAN-BOLTZMANN 230
07.7 - EMISSIONE STIMOLATA E LASER 235
08 - (VEDI "APPUNTI - SPETTROSCOPIA RAMAN") /

09 - Statistica di Fermi - Dirac 252
09.1 - Gas di elettroni 259
09.2 - Modello di Drude 270
09.2.1 - Nota sulla relazione di Dispersione 279
09.2.2 - Nota sul tempo di rilassamento 281
10 - Bande elettroniche nei solidi 282
10.1 - Teorema di Block 283
10.2 - Modello di Kroning - Penney 287
10.3 - Metalli, isolanti, semiconduttori 297

Ultima modifica: 11/06/2024

Statistica di Fermi - Dirac

Vogliamo caratterizzare una statistica per N particelle fermioniche quantistiche e indistinguibili.

Mimeremo esattamente quello fatto per Bose Einstein per arrivare a:

$$\frac{dn}{dE} = \frac{dn_s}{dE} f(E) = g(E)\, f_{FD}(E)$$

Densità di stati

$[g] = J^{-1} m^{-3}$

$[f] = 1$

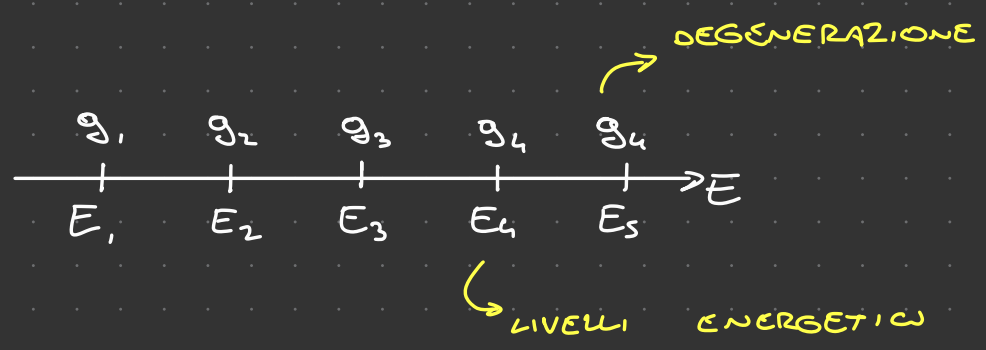
Ma dobbiamo tornare un attimo al caso discreto.

Abbiamo: s livelli energetici $\{E_i\}$ ciascuno caratterizzato da una degenerazione g_i (= # stati disponibili corrispondenti alla energia E_i).

Come l'altra volta vogliamo vedere come si distribuiscono le N particelle tra gli s stati.

In ogni livello abbiamo n_i particelle come nel caso bosonico, il sistema si configuri nel macrostato $\{n_i\}$ che si può ottenere con il maggior numero di micro-configurazioni.

$$n_i = g_i f(E_i)$$



Seguiamo lo stesso approccio combinatoriale fatto nella statistica bosonica:

Cerchiamo $\{n_i\}$ tc $d \ln P = 0$

DOVE $P = \prod_i P_i$ CON P_i = # MICROSTATI CON CUI IO POSSO SISTEMARE m_i PARTICELLE AD E_i

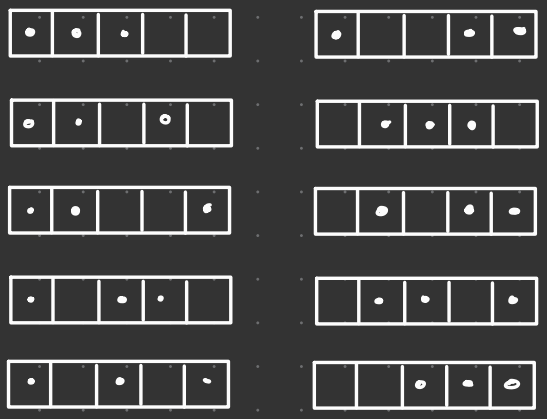
RICORDANDOCI DI IMPORRE I VINCOLI

$$\sum_{i=1}^{s} m_i = N$$

$$\sum_{i=1}^{s} m_i E_i = U$$

L'UNICA DIFFERENZA CHE TROVIAMO CON LA STATISTICA BOSONICA È NEL CALCOLO DI P_i, POICHÈ DEVO TENERE CONTO DEL PRINCIPIO DI PAULI.

INTUIAMO LA FORMA DI P_i CON UN ESEMPIO:



$m = 3$ FERMIONI

$g = 5$ STATI

AVREMO $P = g_i (g_i - 1)(g_i - 2) \_\_ (g_i - m_i + 1)$

$= 5 \cdot 4 \cdot 3$

$= 60$

PARTICELLA 1: HO g_i POSSIBILITÀ.
PARTICELLA 2: HO $g_i - 1$ POSSIBILITÀ PERCHÈ UNO È GIÀ OCCUPATO.
...

DEVO DIVIDERE PER LA MOLTEPLICITÀ

$$P = \frac{g_i (g_i - 1) \_\_ (g_i - m_i + 1)}{m_i !}$$

$$= \frac{60}{3!} = 10 \quad \checkmark$$

POSSO COMPATTARE L'ESPRESSIONE PER P

$$P = \frac{\overbrace{g_i(g_i-1)\cdots(g_i-m_i+1)\cdot(g_i-m_i)\cdot(g_i-m_i-1)\cdots 1}^{g_i!}}{m_i!\,(g_i-m_i)!}$$

$$= \frac{g_i!}{m_i!\,(g_i-m_i)!}$$

COMINCIAMO I CONTI (ALCUNI VELOCI PERCHÈ UGUALI A BE):

$$\ln P_i = \ln g_i! - \ln m_i! - \ln\left((g_i-m_i)!\right)$$

$$\ln P = \sum_j \ln P_j$$

$$= \sum_j \left[\ln g_j! - \ln m_j! - \ln(g_j-m_j)!\right]$$

STIRLING

$$= \sum_j \Big[g_j \ln g_j - \cancel{g_j} - m_j \ln m_j + \cancel{m_j} - (g_j-m_j)\ln(g_j-m_j) + \cancel{+(g_j-m_j)} \Big]$$

DIFFERENZIAMO E IMPONIAMO $d\ln P = 0$

$$d\ln P = \sum_i \frac{\partial}{\partial m_i}(\ln P)\, dm_i$$

VEDIAMO

$$\frac{\partial}{\partial m_i}\ln P = \sum_j \frac{\partial}{\partial m_i}\ln P_j = \frac{\partial}{\partial m_i}\ln P_i$$

$$= -\ln m_i - m_i\frac{1}{m_i} + \ln(g_i-m_i) + \cancel{+(g_i-m_i)\frac{1}{g_i-m_i}}$$

$i = j$

$$= \ln(g_i - n_i) - \ln(n_i)$$

DUNQUE

$$d\ln P = \sum_i \frac{\partial}{\partial n_i} \ln P \, dn_i = \sum_i \left\{ \ln(g_i - n_i) - \ln n_i \right\} dn_i$$

COME SAPPIAMO I dn_i NON SONO SCORRELATI TRA LORO PER VIA DEI VINCOLI

$$\sum_i n_i = N \Rightarrow dN = \sum_i dn_i = 0$$

$$\sum_i n_i E_i = U \Rightarrow dU = \sum_i E_i \, dn_i = 0$$

E USIAMO IL METODO DEI MOLTIPLICATORI DI LAGRANGE (α LEGATO AL VINCOLO SU N E β SU U), DUNQUE ABBIAMO

$$d\ln P = 0$$

$$\Rightarrow d\ln P - \alpha dN - \beta dU = 0$$

$$\Rightarrow \sum_i \left\{ \ln(g_i - n_i) - \ln n_i \right\} dn_i - \alpha \sum_i dn_i - \beta \sum_i E_i \, dn_i = 0$$

$$\Rightarrow \sum_i \left\{ \ln(g_i - n_i) - \ln n_i - \alpha - \beta E_i \right\} dn_i = 0$$

$$\Rightarrow \ln(g_i - n_i) - \ln n_i - \alpha - \beta E_i = 0 \qquad \forall i$$

$$\ln \frac{g_i - n_i}{n_i} = \alpha + \beta E_i$$

$$\frac{g_i - n_i}{n_i} = \exp(\alpha + \beta E_i)$$

$$g_i - n_i = n_i \exp(\alpha + \beta E_i)$$

$$g_i = n_i \left[\exp(\alpha + \beta E_i) + 1 \right]$$

$$\Rightarrow \quad n_i = g_i \frac{1}{\exp(\alpha+\beta E_i) + 1}$$

DUNQUE LA STATISTICA DI FERMI DIRAC È:

$$f_{FD}(E_i) = \frac{1}{e^{\alpha+\beta E_i} + 1}$$

ANCHE IN QUESTO CASO SI RIPARAMETRIZZANO I PARAMETRI

$$\alpha = -\frac{E_F}{kT} \qquad \beta = \frac{1}{k_B T}$$

NOTA E_F = ENERGIA DI FERMI. α È LEGATA ANCHE ORA A β.

DUNQUE SI HA

$$\boxed{f_{FD}(E_i) = \frac{1}{\exp\left(\frac{E_i - E_F}{k_B T}\right) + 1}}$$

PROVIAMO A VEDERE P_i NEL LIMITE DELLE ALTE DILUIZIONI (MI ASPETTO LA CONVERGENZA ALLA DISTRIBUZIONE CLASSICA):

$$P_i = \frac{g_i!}{n_i!\,(g_i - n_i)!} = \frac{\overbrace{g_i(g_i-1)\cdots(g_i-n_i+1)}^{n_i \text{ TERMINI}}}{n_i!}$$

LIMITE: $g_i \gg n_i \gg 1$

$$P_i \sim \frac{g_i \cdot g_i \cdots g_i}{n_i!} = \frac{g_i^{n_i}}{n_i!}$$

CHE È LA STESSA COSA CHE AVEVAMO

OTTENUTO IN BE. PER VELOCITÀ NON SI RIPORTANO I PASSAGGI VISTO CHE SONO UGUALI.

TORNIAMO A NOI:

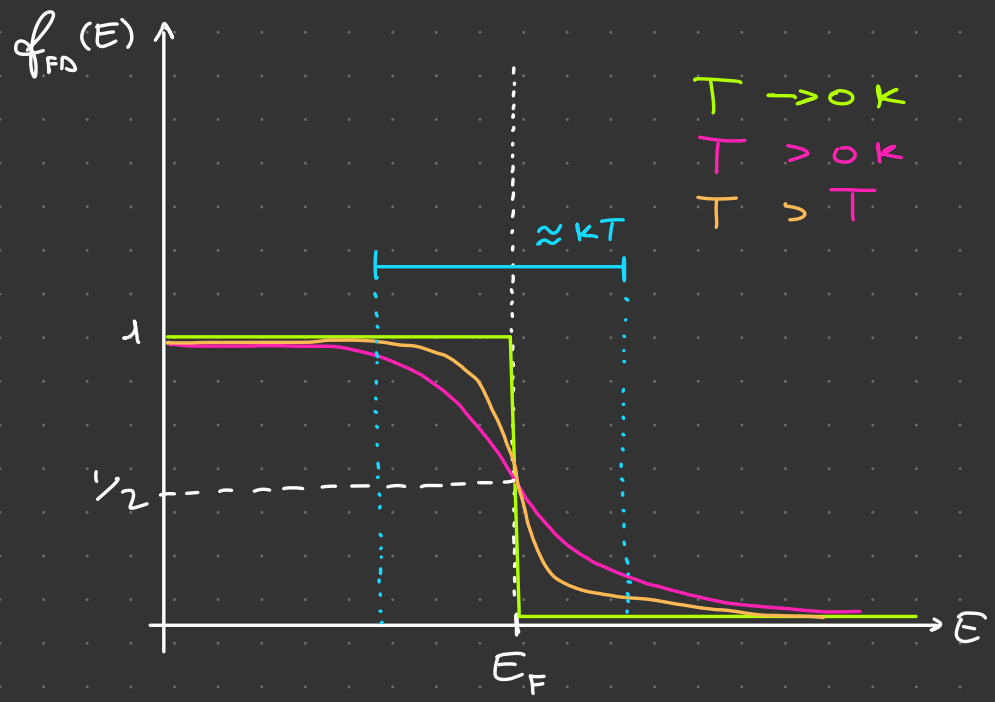
ABBIAMO $m_i = g_i f_{FD}(E_i)$

FACCIAMO IL PASSAGGIO AL CONTINUO

$$\frac{dn}{dE} = g(E) f_{FD}(E) = g(E) \frac{1}{e^{\frac{E-E_F}{kT}} + 1}$$

POTENZIALMENTE È MENO PERICOLOSA PER QUELLA DI BE POICHÈ IL DENOMINATORE NON SI ANNULLA MAI.
INFATTI SI VEDE CHE $f_{FD}(E)$ È POSITIVA SIA PER $E < E_F$ CHE PER $E > E_F$ $\Rightarrow$ A DIFFERENZA DALLA STATISTICA BE, E_F NON È VINCOLATA AD ESSERE < DEL PIÙ PICCOLO VALORE DI E.

GRAFICANDO PER LE DIVERSE TEMPERATURE



OSSERVAZIONI:

⊕ CON $T = 0$ K SI VEDE SUBITO CHE C'È UNA DISCONTINUITÀ PER $E = E_F$, MA NELLA PRATICA NON LA VEDREMO MAI POICHÈ $T = 0$ K NON È RAGGIUNGIBILE.

⊕ VEDIAMO CHE IN $T \to 0$ K LA PROBABILITÀ DI OCCUPARE LIVELLI AD ENERGIA SUPERIORE

AD E_F È NULLA.

⊕ VEDIAMO I LIMITI DI $f_{FD}(E)$ PER $T \to 0\ K$:

- $E > E_F \Rightarrow \dfrac{E - E_F}{kT} \to +\infty \Rightarrow \dfrac{1}{\exp(+\infty)+1} \to 0$
- $E < E_F \Rightarrow \dfrac{E - E_F}{kT} \to -\infty \Rightarrow \dfrac{1}{\exp(-\infty)+1} \to 1$

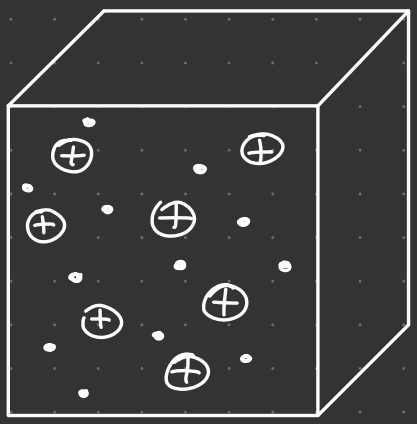
⊕ $\forall T \neq 0$ ABBIAMO : $E = E_F \Rightarrow \dfrac{1}{\exp(0)+1} = \dfrac{1}{2}$

NOTA PIÙ SALGO DI T E PIÙ LA REGIONE DI SMUSSAMENTO È GRANDE ED È CIRCA DELL'ORDINE $\approx kT$

OSS UNA DIFFERENZA RISPETTO BE CON $T \to 0\ K$ È CHE PRIMA AVEVAMO IL CONDENSATO DI BOSE-EINSTEIN, OSSIA TUTTO COLLASSAVA IN UN SINGOLO LIVELLO E_1, ORA QUESTO NON SUCCEDE (I FERMIONI NON COLLASSANO TUTTI AD UN'ENERGIA, PER VIA DI PAULI) E ANCHE A $T = 0$ TROVIAMO UN SISTEMA CHE HA UN CERTO CONTENUTO ENERGETICO.

GAS DI e^- LIBERI

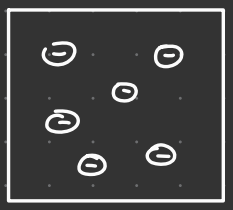
MODELLIZZIAMO UN CRISTALLO COME:



ATOMI IONIZZATI I CUI e^- DI VALENZA FORMANO UN GAS DIFFUSO, VINCOLATO NEL VOLUME, POICHÈ OGNI IONE È UNA BUCA DI POTENZIALE (COULOMBIANO) CHE GLI e^- SENTONO.

IL GAS DI e^- LIBERI È UGUALE MA TOGLIAMO GLI IONI POSITIVI E TENIAMO LA BUCA DI POTENZIALE.

È UN GAS LIBERO, IL CUI UNICO VINCOLO CHE IMPORREMO SARÀ LA STAZIONARIETÀ, NEL VOLUME V



$$V = L^3$$

ABBIAMO DUNQUE UN GAS DI PARTICELLE IN CUI TRASCURIAMO TUTTE LE INTERAZIONI POSSIBILI. IL VINCOLO DI STAZIONARIETÀ, COME GIÀ VISTO PER IL GAS DI FOTONI, CI PORTA A

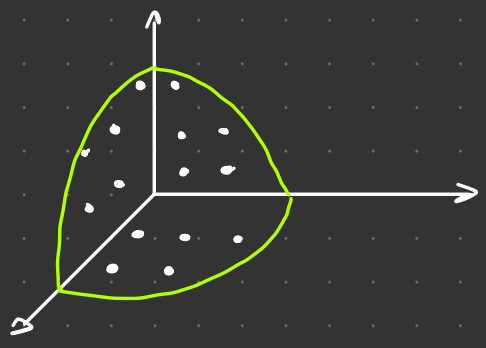
$$\frac{\partial M_s}{\partial k_x \partial k_y \partial k_z} = \frac{2}{\pi^3}$$

CHE È LA DENSITÀ NELLO SPAZIO k PER UNITÀ DI VOLUME FISICO. CON GLI STESSI RAGIONAMENTI VISTI NEL CASO DI FOTONI POSSIAMO CALCOLARE IL NUMERO DI STATI IN UN CERTO VOLUME NELLO SPAZIO k:

VOLUME DEL OTTANTE DI SFERA — DENSITÀ

$$M_s = \frac{1}{8}\frac{4}{3}\pi k^3 \frac{2}{\pi^3} = \frac{k^3}{3\pi^2}$$

$$\frac{\partial M_s}{\partial k} = \frac{k^2}{\pi^2}$$



DALLA RELAZIONE DI DISPERSIONE $E = E(k)$ POSSIAMO SCRIVERE

$$\frac{\partial n_s}{\partial E} = \frac{\partial n_s}{\partial k}\frac{\partial k}{\partial E}$$

MA È PROPRIO IN $E(k)$ CHE TROVIAMO LA DIFFERENZA (DOVUTA AL FATTO CHE L'e^- HA MASSA) RISPETTO AI FOTONI:

$$\text{FOTONI} \rightarrow E = pc = \hbar c \cdot k$$

$$e^- \rightarrow E = \frac{1}{2m}p^2 = \frac{\hbar^2}{2m}k^2$$

VEDIAMO ANCHE CHE

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

COSÌ

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

DUNQUE ABBIAMO CHE

$$g(E) = \frac{\partial n_s}{\partial E} = \frac{\partial n_s}{\partial k}\frac{\partial k}{\partial E}$$

$$= \frac{k^2}{\pi^2}\frac{m}{\hbar^2}\frac{1}{k}$$

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

$$= \frac{m}{\pi^2\hbar^2}\frac{\sqrt{2m}}{\hbar}\sqrt{E}$$

$$= \frac{m\sqrt{2m}}{\pi^2\hbar^3}\sqrt{E}$$

$g(E)$ = DENSITÀ DI STATI ACCESSIBILI PER UNITÀ DI VOLUME ED ENERGIA

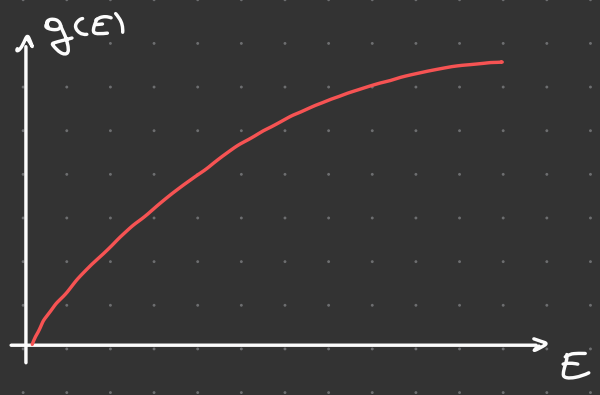
DI SOLITO SI SCRIVE IN UN ALTRO MODO:

$$g(E) = \frac{2\, m\, \sqrt{2m}}{2\pi^2 \hbar^2 \cdot \hbar} \sqrt{E}$$

$$= \frac{(2m)^{3/2}\, 8\pi^3}{2\pi^2 \cdot h^3} \sqrt{E}$$

$$= 4\pi \left(\frac{2m}{h^2} \right)^{3/2} \sqrt{E}$$

GRAFICATA:



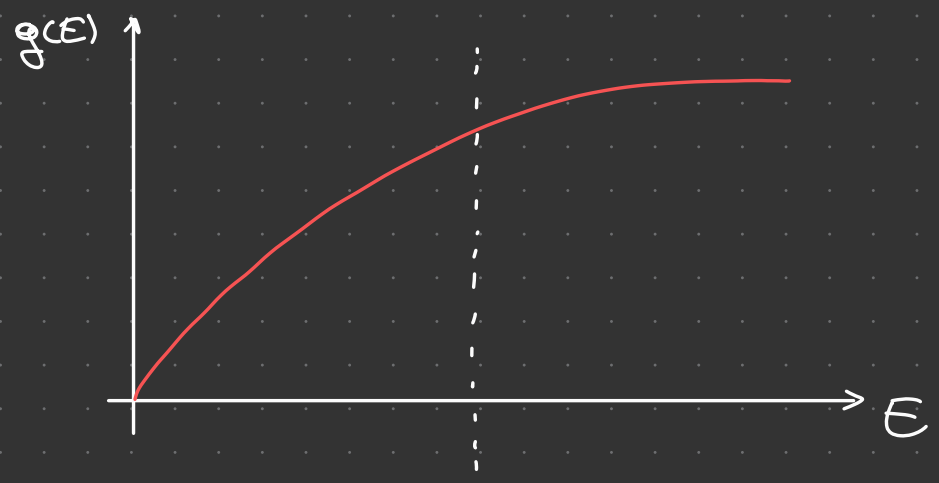
VERIFICA DIMENSIONALE:

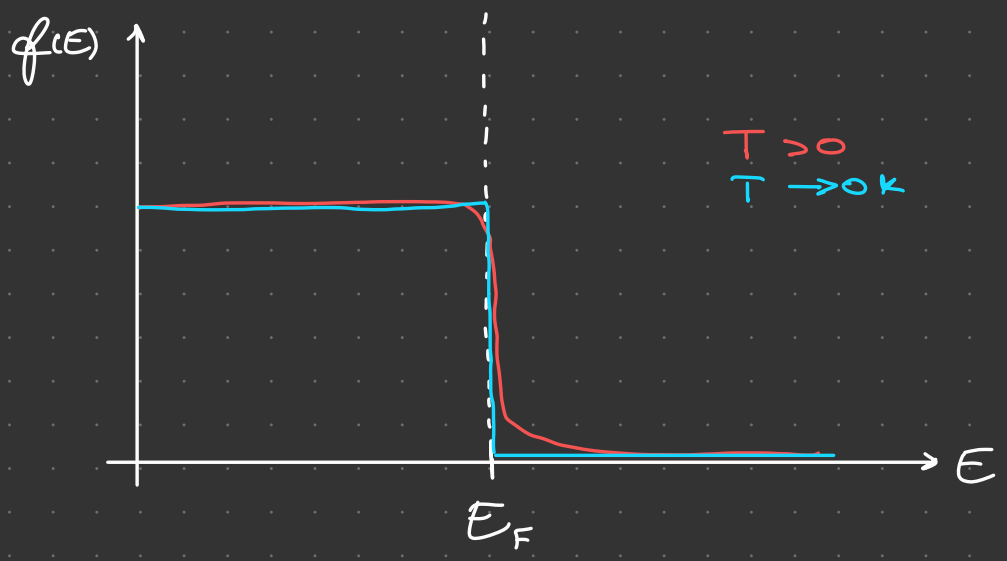
$$[g(E)] = \frac{Kg^{3/2}}{J^3 \, \delta^3} J^{1/2} = \frac{Kg^{3/2}\, Kg^{1/2}\, m\, \delta^{-1}}{J\, Kg^2\, m^4\, \delta^{-4}\, \delta^3}$$

$J = Kg\, m^2\, \delta^{-2}$

$$= J^{-1}\, m^{-3} \quad \checkmark$$

QUINDI SIAMO ARRIVATI A

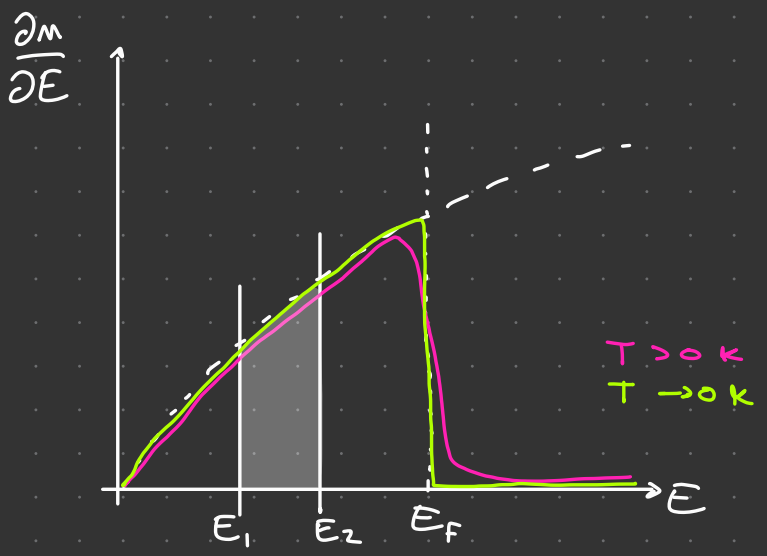




MOLTIPLICANDO PUNTO PER PUNTO PER OGNI VALORE DI E LE DUE FUNZIONI SOPRA, TROVIAMO:

$$\frac{\partial n}{\partial E} = \frac{\partial n_s}{\partial E} f_{FD}(E)$$

$$= g(E) f_{FD}(E)$$



PRESO UN INTERVALLO $[E_1, E_2]$, INTEGRANDO POSSIAMO OTTENERE LA DENSITÀ VOLUMICA Δ È CHE HANNO ENERGIA COMPRESA TRA E_1 ED E_2.

CERCHIAMO LA DENSITÀ TOTALE DI $\bar{e}$ (INTEGRO SU TUTTE LE E) NEL LIMITE $T \to 0$ K

$$n = \int_0^\infty \frac{\partial n}{\partial E} dE = \int_0^\infty g(E) f_{FD}(E) dE$$

$$= \int_0^{E_F} g(E) dE \longrightarrow \text{OLTRE } E_F \text{ È NULLA}$$

$$= 4\pi \left(\frac{2m}{h^2}\right)^{3/2} \int_0^{E_F} E^{1/2} dE$$

$$= 4\pi \left(\frac{2m}{h^2}\right)^{3/2} \frac{2}{3} E_F^{3/2}$$

$$= \frac{8\pi}{3} \left(\frac{2m}{h^2}\right)^{3/2} E_F^{3/2}$$

QUINDI C'È UNA RELAZIONE TRA # PARTICELLE ED ENERGIA DI FERMI (NON SORPRENDE PERCHÈ E_F È LEGATO AL COEFFICIENTE DI LAGRANGE α CHE ERA LEGATO AL # DI PARTICELLE), OSSIA FISSATA UNA HO FISSATO ANCHE L'ALTRA.

È UTILE ANCHE SCRIVERE LA RELAZIONE INVERSA

$$E_F^{3/2} = \frac{3}{8\pi} \left(\frac{h^2}{2m}\right)^{3/2} n$$

$$\Rightarrow E_F = \left(\frac{3}{8\pi}\right)^{2/3} \frac{h^2}{2m} n^{2/3}$$

$$= \frac{h^2}{2m} \left[\left(\frac{3n}{8\pi}\right)^{1/3}\right]^2$$

$$= \frac{4\pi^2 \hbar^2}{2m} \left[\left(\frac{3n}{8\pi}\right)^{1/3}\right]^2$$

$$= \frac{\hbar^2}{2m} \left[2\pi \left(\frac{3n}{8\pi}\right)^{1/3}\right]^2$$

MA RICORDO $E = \frac{\hbar^2}{2m} k^2$ E VARRÀ ANCHE

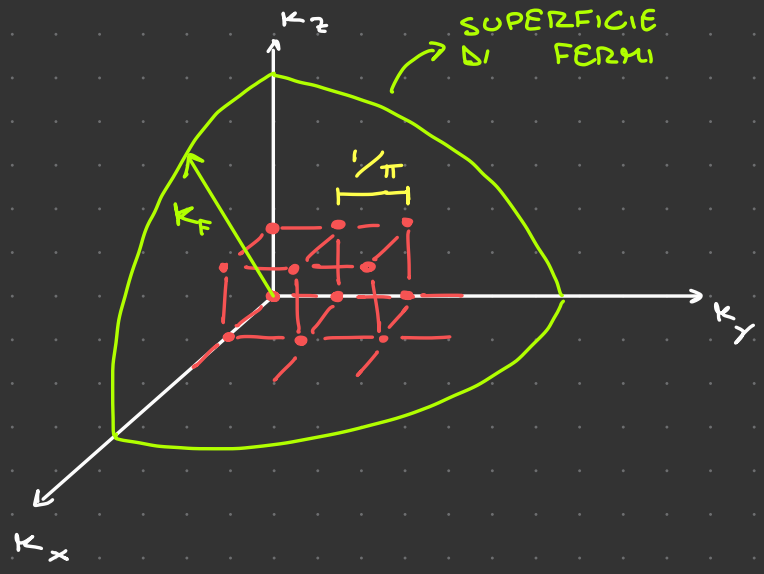
$$E_F = \frac{\hbar^2}{2m} k_F^2$$

→ GLI e^- CHE STANNO AD E_F HANNO NUMERO D'ONDA k_F

QUINDI HO TROVATO IL NUMERO D'ONDA CARATTERISTICO DI FERMI

$$k_F = 2\pi \left(\frac{3n}{8\pi}\right)^{1/3} = \left(8\pi^3 \frac{3n}{8\pi}\right)^{1/3} = \left(3\pi^2 n\right)^{1/3}$$

POSSIAMO CONTARE GLI e^- NON SOLO NELLO SPAZIO DELLE ENERGIE MA ANCHE NELLO SPAZIO DEGLI IMPULSI, IN CUI ABBIAMO:



NELLO SPAZIO K HO UN CERTO k_F (CHE CORRISPONDE A E_F) CHE MI DEFINISCE UN OTTANTE DI SFERA, E GLI STATI CHE STANNO SULLA SUPERFICIE SONO GLI STATI CON ENERGIA E_F. A BASSE T, IL RETICOLO DI PUNTI È UN INSIEME DI PUNTINI E OGNI PUNTINO È UNO STATO (UNA COPPIA DI STATI PER VIA DELLA DEGENERAZIONE) <u>OCCUPATO</u>.

IO CONOSCO LA DENSITÀ DI STATI: $\frac{\partial n_s}{\partial k} = \frac{2}{\pi^3}$

E IL NUMERO DI e^- DENTRO LA SFERA (CHE ESSENDO TUTTI OCCUPATI) SONO GLI e^- DEL SISTEMA:

$$n = \frac{1}{8}\,\frac{4}{3}\,\pi k_F^3\,\frac{2}{\pi^3} = \frac{1}{3\pi^2}\,k_F^3 \Rightarrow k_F = (3\pi^2 n)^{1/3}$$

UN OTTANTE · VOL SFERA · DENSITÀ

COME GIÀ TROVATO.

RIASSUMENDO

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

$$E_F = \frac{\hbar^2}{2m}(3\pi^2 n)^{2/3}$$

SONO DUE PARAMETRIZZAZIONI DEL BORDO A CUI ARRIVO AD OCCUPARE STATI (IN ENERGIA O NUMERO D'ONDA).

POSSIAMO TROVARNE ALTRE:

$$p_F = \hbar k_F = \hbar (3\pi^2 n)^{1/3}$$

È LA LUNGHEZZA D'ONDA DEGLI e^- CHE STANNO SULLA SFERA DI FERMI

$$\lambda_F = \frac{2\pi}{k_F} = 2\pi (3\pi^2 n)^{-1/3}$$

NOTA CHE ANCHE A $T=0K$ NON È TUTTO FERMO. PER VIA SEMPRE DI PAULI.

(NO RR) $$v_F = \frac{p_F}{m} = \frac{\hbar}{m}(3\pi^2 n)^{1/3}$$ → È LA VELOCITÀ DI UN e^- CHE SI TROVA SUL BORDO DELLA SUPERFICIE DI FERMI

$$T_F = \frac{1}{k_B} E_F = \frac{1}{k_B}\frac{\hbar^2}{2m}(3\pi^2 n)^{2/3}$$

MA TUTTO CIÒ LO ABBIAMO VISTO NEL LIMITE DELLE BASSE T. SE AUMENTIAMO LA T DIVENTA TUTTO UN PO' PIÙ SFUMATO.

DAL PUNTO DI VISTA DI E IL GRADINO SI SMUSSA E PER LA SFERA IL BORDO SI SFUMA

MA SIAMO SICURI CHE IL TUTTO FUNZIONI?

PRENDIAMO IL POTASSIO $\underline{\underline{K}}$

COME GIÀ VISTO K È MONOVALENTE (1 e^- DI VALENZA)

CI METTIAMO $T \to 0$

$M_{mol} = 39\ g\ mol^{-1}$ (A)

$\rho_K = 0,856\ g\ cm^{-3}$

IL CRISTALLO È: CUBICO A CORPO CENTRATO (bcc) E HA BASE BANALE

$$\rho_{ATOMICA} = \frac{\rho_K N_A}{M_{mol}} = \frac{0.856\ g\ cm^{-3} \cdot 6\cdot 10^{23}\ mol^{-1}}{39\ g\ mol^{-1}}$$

$$= 0,13 \cdot 10^{23}\ cm^{-3} = 1,3 \cdot 10^{22}\ cm^{-3}$$

PER CALCOLARE LE NOSTRE GRANDEZZE CI SERVE n.

QUELLO CHE STIAMO FACENDO INTERESSA SOLO GLI e^- DI VALENZA (LIBERI), QUELLI DI CORE NON "VEDONO" NULLA DI QUELLO CHE FA K (ISOLATO, IN UNA MOLECOLA ECC) IL GAS DI e^- SONO GLI e^- DI VALENZA.

K È MONOVALENTE $\Rightarrow n = \rho_{AT}$

QUINDI ABBIAMO

$$k_F = \left(3\pi^2 \cdot 1{,}3 \cdot 10^{22}\ \text{cm}^{-3}\right)^{\frac{1}{3}} = 7.3 \cdot 10^{7}\ \text{cm}^{-1} = 7\ \text{mm}^{-1}$$

$$\lambda_F = 2\pi \frac{10}{7} \cdot 10^{-8}\ \text{cm} \approx 10\ \text{Å}$$

$$\rho_{AT} = \frac{2}{a^3} \Rightarrow a = \sqrt[3]{\frac{2}{\rho_{AT}}} = 5{,}4\ \text{Å}$$

LA LUNGHEZZA D'ONDA È ~ IL DOPPIO DELLA SPAZIATURA

$$E_F = \frac{\hbar^2}{2m} k_F^2 = \frac{h^2 c^2}{2mc^2} \frac{k_F^2}{4\pi^2} = \frac{1}{8\pi^2} \frac{(1240\ \text{eV mm})^2}{(0{,}5 \cdot 10^6\ \text{eV})} \cdot 49\ \text{mm}^{-2}$$

$$= 2{,}1\ \text{eV}$$

$$p_F = \hbar k_F = 7.3815 \cdot 10^{-25}\ \text{J m s}$$

$$T_F = \frac{E_F}{k_B T_{AMB}} T_{AMB} = \frac{2\ \text{eV}}{26\ \text{meV}} 300\text{K} = 2{,}4 \cdot 10^4\ \text{K}$$

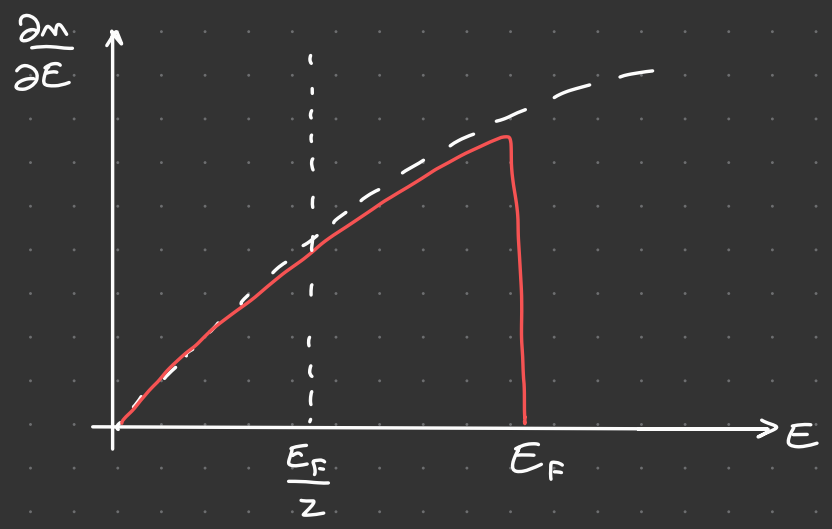
È PENSABILE COME LA T A CUI DOBBIAMO ARRIVARE PRIMA DI POTER PENSARE AL SISTEMA COME DILUITO IN SENSO CLASSICO.
ABBIAMO VISTO CHE IL METALLO MOSTRA UNA NATURA QUANTISTICA A BASSE T, MA BASSA T RISPETTO UNA TEMPERATURA CARATTERISTICA $\rightarrow T_F$.
IL FATTO CHE SIA ENORME CI DICE CHE IN UN METALLO ABBIAMO SEMPRE UN COMPORTAMENTO QUANTISTICO DOGLI e^- GOVERNATI DAL PRINCIPIO DI PAULI.

$$v_F = \frac{p_F}{m} = \frac{\hbar k_F}{m} = \frac{hc\, k_F}{2\pi mc^2} c$$

$$= \frac{1240\ \text{eV mm}\ 7\ \text{mm}^{-1}}{2\pi\ 0{,}5 \cdot 10^6\ \text{eV}} c = 8.6 \cdot 10^5\ \text{m s}^{-1}$$

QUINDI (PER FORTUNA) NON ABBIAMO e^- RELATIVISTICI, MA COMUNQUE TUTT'ALTRO CHE FERMI.

ABBIAMO UNA DISTRIBUZIONE STATISTICA IN ENERGIA, POSSIAMO CALCOLARE IL VALOR MEDIO DEL ENERGIA



IN ASPETTO CHE $\langle E \rangle \in \left[\frac{E_F}{2}, E_F\right]$.

HO

$$\langle E \rangle = \frac{U}{N} = \frac{U/V}{N/V}$$

→ ENERGIA PER UNITÀ DI VOLUME

$$= \frac{\int_0^\infty \frac{\partial n}{\partial E} E\, dE}{\int_0^\infty \frac{\partial n}{\partial E}\, dE}$$

$$= \frac{\int_0^\infty g(E) f_{FD}(E) E\, dE}{\int_0^\infty g(E) f_{FD}(E)\, dE}$$

NEL LIMITE DI BASSE T $\quad f_{FD}(E) = \begin{cases} 1 & E < E_F \\ 0 & E > E_F \end{cases}$

$$= \frac{\int_0^{E_F} g(E) E\, dE}{\int_0^{E_F} g(E)\, dE}$$

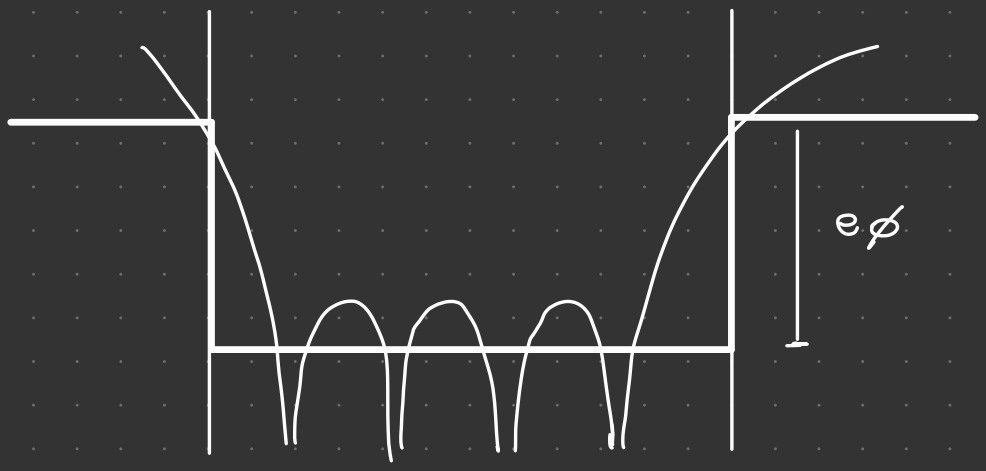
$$= \frac{4\pi \left(\frac{2m}{h^2}\right)^{3/2} \int_0^{E_F} E^{3/2}\, dE}{4\pi \left(\frac{2m}{h^2}\right)^{3/2} \int_0^{E_F} E^{1/2}\, dE}$$

$$= \frac{\frac{2}{5} E_F^{5/2}}{\frac{2}{3} E_F^{3/2}}$$

$$= \frac{3}{5} E_F$$

COME CI SI POTEVA ASPETTARE.

NEL MODELLO CHE ABBIAMO COSTRUITO PERÒ CI SIAMO DIMENTICATI DEGLI IONI ⊕, DI TUTTE LE BUCHE DI POTENZIALE E DELLE INTERAZIONI DEGLI e^- TRA LORO.



LE BUCHE DI POTENZIALE LA VEDIAMO COME UN' UNICA BUCA DI PROFONDITÀ $e\phi$ = FUNZIONE LAVORO.

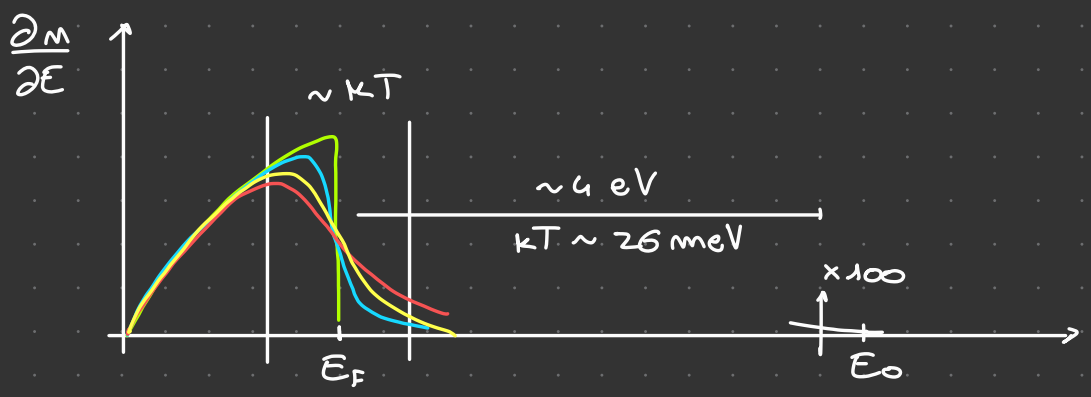
$e\phi$ = ENERGIA CHE MI SERVE MEDIAMENTE PER ESTRARRE UN e^- DAL METALLO (SPESSO ~ 4 eV)

↓

EFFETTO FOTOELETTRICO

GLI e^- NON ESCONO DAL METALLO, A MENO CHE NON VENGA FORNITA ENERGIA ALMENO PARI ALLA PROFONDITÀ DELLA BUCA IN CUI È CONFINATO. $e\phi$ È LA DIFFERENZA DI ENERGIA TRA E_F E IL LIVELLO DI VUOTO E_0 (CHE RICORDA, PER DEFINIZIONE È IL LIVELLO ELETTRONICO DI UN e^- "ESTRATTO" A "GRANDE" DISTANZA DALLA BUCA

DI POTENZIALE RAPPRESENTATA DAL METALLO).



A $T = 0\ K$ SI VEDE CHE OLTRE E_F NON C'È NULLA E GLI e^- NON POSSONO USCIRE. MA SE $T > 0\ K$ LA CURVA $\frac{\partial N}{\partial E}$ SI COMINCIA A SMUSSARE E POSSO RAGGIUNGERE UNA T TC NON NULLA LA CODA AD E_0, IL CHE VUOL DIRE CHE C'È PROBABILITÀ NON NULLA A E_0.

NOTA ANCHE A T_{AMB} C'È PROBABILITÀ $\neq 0$ CHE L'ELETTRONE ESCA (MA È BASSISSIMA).

EFFETTO TERMOELETTRICO = EFFETTO PER CUI IN FUNZIONE DELLA TEMPERATURA UNA FRAZIONE DEGLI e^- EVAPORA DAL METALLO.

GRAZIE A QUESTO EFFETTO POSSIAMO IN QUALCHE MODO AUMENTARE LA TEMPERATURA DEL METALLO

FILAMENTO CON CORRENTE

COSÌ CHE LA CURVA $\frac{\partial N}{\partial E}$ SI SMUSSA MOLTO E LA CODA AD E_0 SI ALZA SEMPRE UN PÒ DI PIÙ RENDENDO NON NULLA LA PROBABILITÀ CHE GLI e^- ESCANO DAL METALLO. QUESTO È IL MODO DI COSTRUIRE SORGENTI DI e^-.

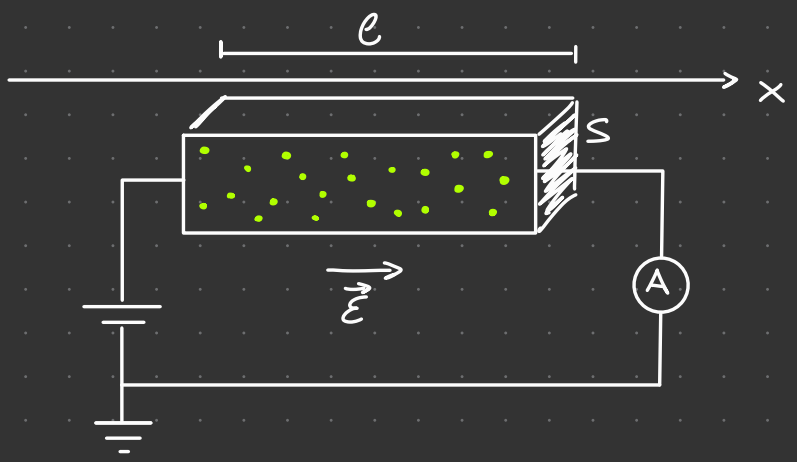
OSS INTEGRANDO DA E_0 AD ∞ GLI e^- CHE POSSONO USCIRE DAL METALLO OTTENGO UN EQUAZIONE PER LA CORRENTE TERMOELETTRICA.

Modello di Drude

Il modello di Drude conduce al concetto di semiconduttore e bande energetiche.

NOTA è un modello semiclassico!

Il gas di e^- liberi ora sappiamo come si comportano, ma li pensiamo interagenti con l'ambiente e tra loro, vincolati in un certo volume di un metallo (lo vediamo dopo, ora studiamo il caso libero).



Il gas di e^- liberi possono mediare un trasporto di carica.

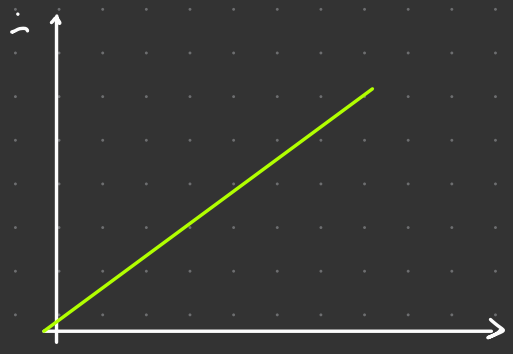
Applichiamo ai capi del metallo una ddp e quindi un campo elettrico $\vec{\mathcal{E}}$.

Gli e^- nel metallo sentono:

$$\vec{F} = -e\vec{\mathcal{E}}$$

Impostando $\vec{F} = m\vec{a}$ $\Rightarrow$ la forza è costante $\Rightarrow$ moto uniformemente accelerato

Mi aspetto che la v, che chiamo velocità di deriva, cresca linearmente con il tempo.



Posso calcolare la densità di corrente (corrente per unità di sup.):

$$\vec{J} = \rho \vec{v}$$

($\vec{v}$ delle cariche)

$$[J] = C\,m^{-2}\,s^{-1}$$

DOVE ρ = DENSITÀ DI CARICA = $n(-e)$

↳ DENSITÀ VOLUMICA DI $\bar{e}$ DI CONDUZIONE

COSÌ

$$\vec{j} = -ne\vec{v}$$

E QUINDI LA CORRENTE

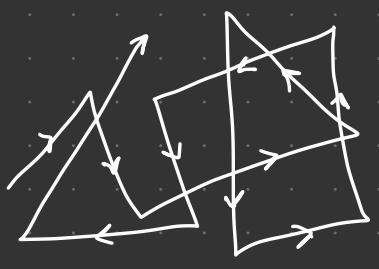
$$i = S \cdot j = -neSv$$

E SE v CRESCE LINEARMENTE IN t, ALLORA ANCHE LA i LO FARÀ, MA SE A QUESTO PUNTO FACCIAMO L'ESPERIMENTO, VEDIAMO CHE LA i NON CRESCE LINEARMENTE. QUESTO PERCHÉ GLI $\bar{e}$ NON SONO MODELLIZZABILI COME UN GAS LIBERO.

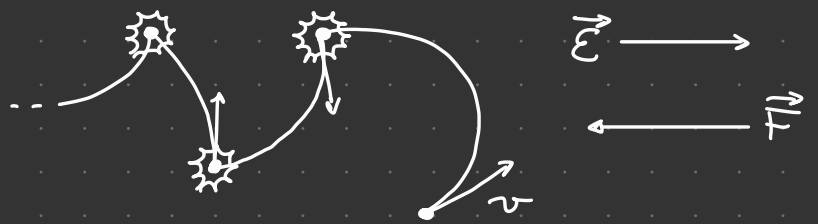
TROVIAMO INVECE CHE LA CORRENTE SI STABILIZZA AD UN VALORE COSTANTE PROPORZIONALE AD E.

INTERPRETAZIONE: L'$\bar{e}$ NON È LIBERO E NON ACCELERA INDEFINITIVAMENTE CON E, MA IL SUO MOTO È CONTINUAMENTE "FRUSTRATO" DA URTI CON ALTRI $\bar{e}$, IMPURITÀ O DIFETTI E ATOMI DEL CRISTALLO.

IN ASSENZA DI E POSSIAMO IMMAGINARE CHE PUNTO PER PUNTO L'$\bar{e}$ HA UNA CERTA VELOCITÀ IN UNA CERTA DIREZIONE CHE QUANDO URTA CON UN ELEMENTO SOPRACITATO CAMBIA.



ACCENDIAMO $\vec{E}$ E TRA UN URTO E L'ALTRO SUCCEDE QUELLO CHE ABBIAMO DETTO, OSSIA, L'$\bar{e}$ SENTE LA FORZA E ACCELERA ⇝ HA UNA TRAIETTORIA BALISTICA.



CHIAMIAMO

τ = TEMPO DI RILASSAMENTO
(TEMPO TRA UN URTO E L'ALTRO)

QUINDI QUELLO CHE SUCCEDE (NEL DISEGNO) È:

- UN e^- FA UN URTO E OTTIENE UNA $\vec{v}$ GENERICA

VELOCITÀ ISTANTANEA

- ORA, SENTE $\vec{E} \neq 0$ E SI MUOVE VENENDO ACCELERATO

- DOPO UN TEMPO τ SCATTERÀ DI NUOVO, "RESETTA" LA SUA VELOCITÀ AD UN VALORE CASUALE E FA ANCORA LA STESSA COSA...

POSSIAMO IMMAGINARE LA VELOCITÀ DI DERIVA COME LA VELOCITÀ CON CUI SI MUOVE LA "POSIZIONE MEDIA" DELL'e^- CAMBIA E SI SPOSTA (NEL DISEGNO VA A SINISTRA).

→ INTERPRETAZIONE QUALITATIVA.

NOTA QUELLO CHE CONTA È LA VELOCITÀ DI DERIVA v_d E NON QUELLA ISTANTANEA.

INDICHIAMO $v_d \equiv v$ PER SEMPLICITÀ DI SCRITTURA.

QUESTO COMPORTAMENTO DEGLI e^- È PENSABILE COME SE CI FOSSE UNA FORZA D'ATTRITO

$$\vec{F} \propto -\vec{v}$$

LA CUI COSTANTE DI PROPORZIONALITÀ RISULTA ESSERE

$$\vec{F} = -\frac{m}{\tau}\vec{v} \qquad m = \text{MASSA DELL'}e^-$$

QUINDI SULL'e^- AGISCE UNA FORZA TOTALE

$$\vec{F}_{TOT} = -e\vec{\mathcal{E}} - \frac{m}{\tau}\vec{v} \equiv m\vec{a}$$

MA IN CONDIZIONI DI STAZIONARIETÀ $\frac{d\vec{v}}{dt} = 0 \Rightarrow v = \text{cost}$

$\Rightarrow$ MOTO UNIFORME $\Rightarrow \vec{F}_{TOT} = m\frac{d\vec{v}}{dt} = \vec{0}$

$\Rightarrow$ FORZA ELETTRICA E DI ATTRITO SI BILANCIANO,

$$\Rightarrow -\frac{m}{\tau}\vec{v} = +e\vec{\mathcal{E}}$$

$$\Rightarrow \vec{v} = -\frac{e\tau}{m}\vec{\mathcal{E}} = -\mu\vec{\mathcal{E}}$$

LA PROPORZIONALITÀ TRA $\vec{v}$ ED $\vec{\mathcal{E}}$ È LA MOBILITÀ. MATERIALI DIVERSI HANNO DIVERSE PROPENSIONI AD AVERE E' CHE "DERIVANO" E QUINDI DIVERSA MOBILITÀ DELLE CARICHE. IL PARAMETRO CHE CAMBIA DA UN MATERIALE ALL'ALTRO È τ.

NOTA AD ESEMPIO IN UN MATERIALE MOLTO DIFETTIVO, CON MOLTE IMPUREZZE GLI e^- POSSONO FARE MOLTI URTI E τ È MOLTO BREVE. INVECE IN UN MATERIALE ESTREMAMENTE PURO GLI e^- SCATTERANO MENO, τ SI ALLUNGA E HO UNA CONDUCIBILITÀ MAGGIORE RISPETTO AL MATERIALE CON IMPUREZZE.
QUESTO SPIEGA PERCHÈ IN UN METALLO SE FACCIO SALIRE T ALLORA LA CONDUCIBILITÀ DIMINUISCE. PIÙ È ALTA T, PIÙ SALE L'AGITAZIONE TERMICA E IL # FONONI PRESENTI E QUINDI GLI URTI DEGLI e^-.

VEDIAMO LE DIMENSIONI:

$$[\mu] = \left[\frac{v}{\mathcal{E}}\right] = \frac{m\,s^{-1}}{V\,m^{-1}} = m^2 V^{-1} s^{-1}$$

CONFERMA

$J = Kg\, m^2 s^{-2}$, $JC^{-1} = V$

$$[\mu] = \left[\frac{e\tau}{m}\right] = \frac{Cs}{Kg} = \frac{Cs}{J\, m^{-2} s^2} = V^{-1} m^2 s^{-1}$$

POSSIAMO RISCRIVERE LA DENSITÀ DI CORRENTE:

$$\vec{J} = -ne(-\mu\vec{\mathcal{E}})$$

$$= +ne\mu\vec{\mathcal{E}} \longrightarrow \text{NOTA } \vec{J} \parallel \vec{\mathcal{E}}$$

RICORDIAMO LA LEGGE DI OHM MICROSCOPICA

$$\vec{J} = \sigma\vec{\mathcal{E}}$$

E TROVIAMO DUNQUE

$$\sigma = ne\mu \qquad \text{CONDUCIBILITÀ}$$

SAPPIAMO $\sigma = \frac{1}{\rho}$ ρ = RESISTIVITÀ

$$R = \frac{\rho l}{S} \Rightarrow \rho = \frac{RS}{l}$$

DUNQUE

$$[\rho] = \Omega m \Rightarrow [\sigma] = \Omega^{-1} m^{-1}$$

VERIFICA

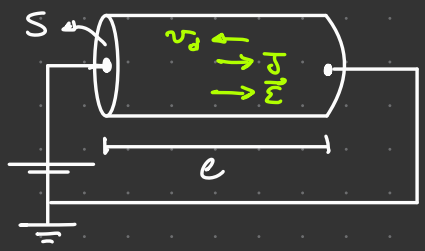
$$[\sigma] = [ne\mu] = m^{-3}\, e\, C\, m^2 V^{-1} s^{-1}$$

$CS^{-1} = A$, $AV^{-1} = \Omega^{-1}$

$$= \Omega^{-1} m^{-1}$$

QUINDI CON IL MODELLO DI DRUDE SI RIESCE AD ESPRIMERE LA CONDUCIBILITÀ ELETTRICA E LA RESISTIVITÀ IN TERMINI DI GRANDEZZE MICROSCOPICHE.

RITROVIAMO UN ATTIMO LA LEGGE DI OHM CLASSICA (IN MODULO):

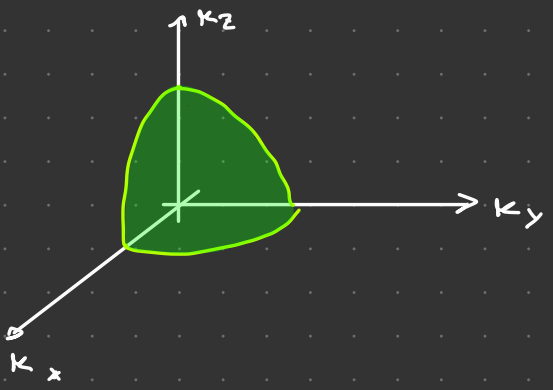


$$J = \sigma \mathcal{E}$$

$$\Rightarrow \frac{i}{S} = \sigma \frac{V}{\ell}$$

$$\Rightarrow V = \frac{\ell}{\sigma \ell} i = \frac{\ell \rho}{S} i = R i \quad \checkmark$$

POSSIAMO RIFORMULARE IL TUTTO CON UN APPROCCIO QUANTISTICO. RIPENSIAMO A DOVE SONO GLI e^- LIBERI DEL SISTEMA NELLO SPAZIO RECIPROCO.



GLI e^- STANNO NELLA SFERA DI FERMI (AD UNA CERTA T).

E POSSO VEDERE COSA SUCCEDE QUANDO APPLICO $\mathcal{E}$.

PER FARLO DOBBIAMO TORNARE ALLA DISCRETIZZAZIONE DELLO SPAZIO K, CHE DERIVAVA DALLA CONDIZIONE DI STAZIONARIETÀ:

$$L = m \frac{\lambda}{2} \Rightarrow \lambda_m = \frac{2L}{m} \Rightarrow k_m = \frac{2\pi}{\lambda_m} \Rightarrow \Delta k = \frac{\pi}{L}$$

E QUINDI

$$g = \frac{2}{\Delta k} = \frac{2}{\pi} \xrightarrow{2d} \frac{2}{\pi^2} \xrightarrow{3d} \frac{2}{\pi^3}$$

PERÒ ORA GLI e^- IN UN METALLO SU CUI C'È APPLICATO $\vec{\mathcal{E}}$ NON SONO PIÙ DESCRIVIBILI CON FUNZIONI D'ONDA CHE SONO ONDE STAZIONARIE, MA HO ONDE CHE SI PROPAGANO IN UNA CERTA DIREZIONE → RIPARTIAMO DA ONDE PIANE

$$\psi_k(x) = A e^{i(\vec{k}\vec{r} - \omega t)}$$

IN CUI $\vec{k}$ DEFINISCE LA DIREZIONE DI PROPAGAZIONE DELL'ONDA, OVVERO IL VETTORE D'ONDA DI COMPONENTI (k_x, k_y, k_z) NON PIÙ DEFINITE POSITIVE

⇓

LA SFERA DI FERMI NON È PIÙ COSTRETTA A STARE NELL'OTTANTE POSITIVO, MA È UNA SFERA "COMPLETA".

ORA, NON IMPONIAMO LE CONDIZIONI DI STAZIONARIETÀ MA CONDIZIONI PERIODICHE AL CONTORNO:

$$\psi(0) = \psi(L)$$

CHE SE $\psi(x) = A e^{ikx}$ VUOL DIRE

$$A = A e^{ikL}$$

$$\Rightarrow kL = m 2\pi \Rightarrow k_m = m \frac{2\pi}{L} \qquad m \in \mathbb{Z}$$

OTTENGO QUINDI UNA CONDIZIONE DI QUANTIZZAZIONE DEL NUMERO D'ONDA.

RISPETTO AL CASO STAZIONARIO È SBUCATO UN FATTORE 2 DI DIFFERENZA. CHE È USCITO PERCHÈ DOVE PRIMA CONTAVO 1 ONDA STAZIONARIA, ORA NE CONTO 2 (1 CON PROPAGAZIONE IN "AVANTI" E 1 IN "INDIETRO").

SI HA LA DENSITÀ DI STATI:

$$g = \frac{2}{\Delta k} = \frac{2}{2\pi}$$

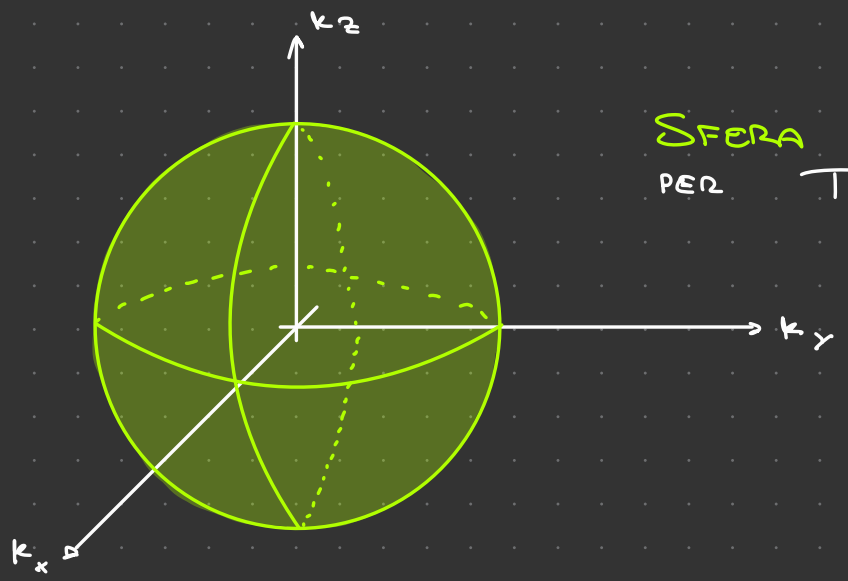
CHE IN 3 DIMENSIONI È:

$$g = \frac{2}{(2\pi)^3} = \frac{1}{4\pi^3}$$

QUINDI

$$\frac{\partial m_s}{\partial k_x \partial k_y \partial k_z} \begin{cases} \frac{2}{\pi^3} & \text{STATI STAZIONARI} \\ \frac{1}{4\pi^3} & \text{ONDE CHE SI PROPAGANO} \end{cases}$$

È DUNQUE CAMBIATA LA SPAZIATURA TRA I PUNTINI (È CAMBIATA LA DENSITÀ DI STATI IN $\vec{k}$) DI UN FATTORE $1/8$, MA NON È NULLA DI SBAGLIATO O PREOCCUPANTE POICHÈ IL # DI STATI DISPONIBILI COMUNQUE NON CAMBIA (LOGICO POICHÈ GLI STATI CHE HO NON DIPENDONO DAL FATTO CHE IO APPLICHI O MENO IL CAMPO $\vec{\mathcal{E}}$), PERCHÈ ORA, COME GIÀ DETTO, DEVO CONSIDERARE VALORI DI $k_{x,y,z}$ SIA POSITIVI CHE NEGATIVI E QUINDI L'INTERA SFERA.



SFERA DI FERMI PER $T \to 0\,K$ CON BORDO BEN DEFINITO.

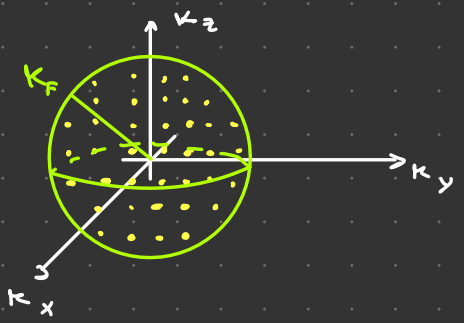
TUTTI GLI OTTANTI CONTENGONO STATI SIGNIFICATIVAMENTE DIVERSI E INFATTI SE CALCOLO

$$\frac{dm_s}{dk} = \frac{d}{dk}\left\{\frac{4}{3}\pi k^3 \cdot g\right\} = \begin{cases} \frac{d}{dk}\left\{\frac{4}{3}\pi k^3 \cdot \frac{1}{8}\frac{2}{\pi^3}\right\} = \frac{k^2}{\pi^2} \\ \frac{d}{dk}\left\{\frac{4}{3}\pi k^3 \frac{1}{4\pi^3}\right\} = \frac{k^2}{\pi^2} \end{cases}$$

ORA DUNQUE ABBIAMO

$$k_m = \frac{2\pi}{L} m$$

E DUNQUE $\Delta k = \frac{2\pi}{L}$ = SPAZIATURA DEI PUNTINI NELLA SFERA DI FERMI.



NEL LIMITE $T \to 0\,K$ IL BORDO DELLA SFERA DELIMITA DOVE STANNO GLI STATO OCCUPATI RISPETTO GLI STATI NON OCCUPATI. IL RAGGIO È k_F UGUALE A QUELLO GIÀ CALCOLATO (È UGUALE ANCHE E_F).

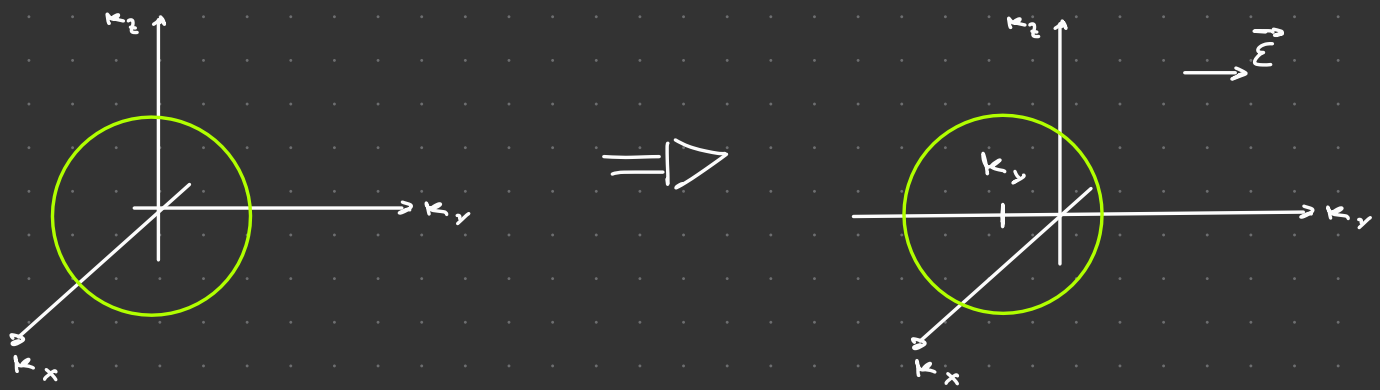
NON APPLICANDO UN $\mathcal{E}$ PICCOLO SI HA

$$\frac{1}{N}\sum k_i = 0 \Rightarrow$$

LA SOMMA DI TUTTE LE VELOCITÀ DELLE PARTICELLE È 0

→ k HA SIGNIFICATO DI IMPULSO E QUINDI VELOCITÀ

MA SE APPLICO UN $\vec{\mathcal{E}} \neq \vec{0}$ ALLORA LA SFERA DI FERMI TRASLA NELLE k_y NEGATIVE (SE $\vec{\mathcal{E}} = \mathcal{E}_y$, ALTRIMENTI È UNA TRASLAZIONE GENERICA) E SI CENTRA SU UN CERTO $\vec{k_0}$



E QUINDI ORA ABBIAMO

$$\langle k \rangle = \frac{1}{N}\sum k_i = k_y$$

MA UN CERTO k È LEGATO AD UN IMPULSO E QUINDI AD UNA VELOCITÀ, CHE È PROPRIO LA VELOCITÀ DI DERIVA.

NOTA SULLA RELAZIONE DI DISPERSIONE

ABBIAMO LA SFERA DI FERMI CON K POSITIVI E NEGATIVI.

$$E = E(\vec{k}) = E(k_x, k_y, k_z)$$

CI LIMITIAMO A FARE UN GRAFICO MONODIMENSIONALE.

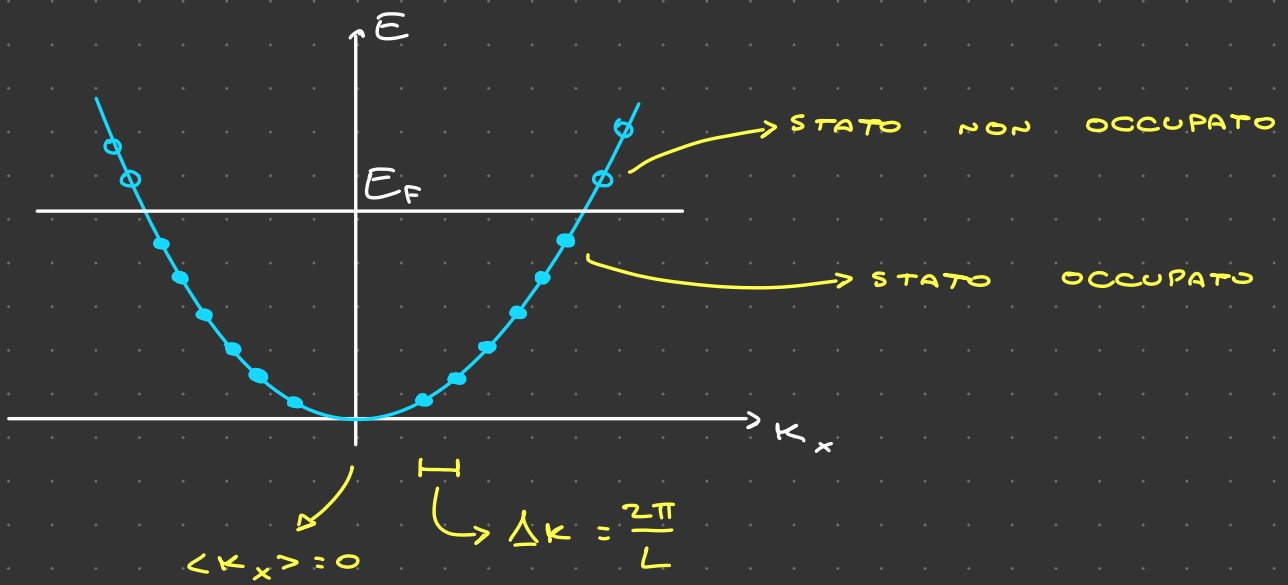
$$E = E(k_x)$$

NOTA $\hat{x}$ SARÀ ANCHE LA DIREZIONE LUNGO CUI APPLICHEREMO $\vec{\mathcal{E}}$.

CONOSCIAMO BENE:

$$E = \frac{1}{2m} p^2 = \frac{\hbar^2}{2m} k_x^2$$

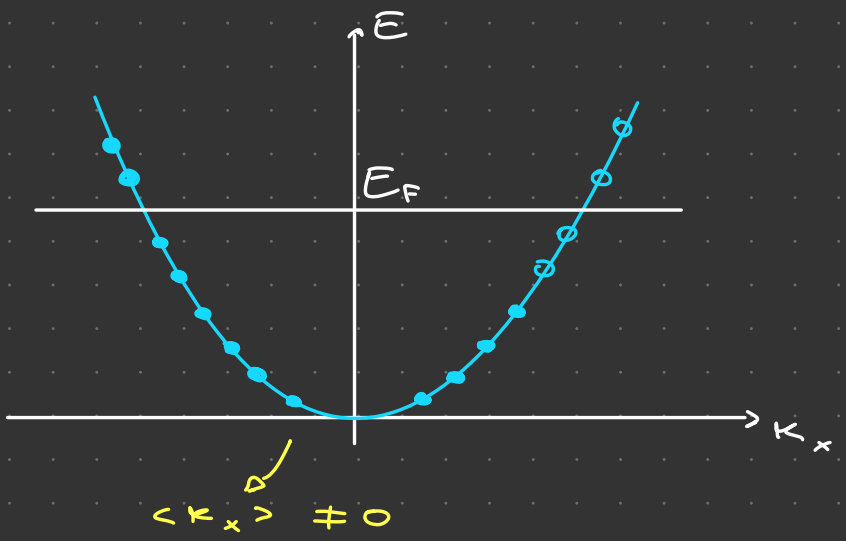
DUNQUE POSSIAMO GRAFICARE $E = E(k_x)$



QUESTA È LA RAPPRESENTAZIONE DELLA SFERA DI FERMI PER $T \to 0\,K$ E CON $\vec{\mathcal{E}} = \vec{0}$.

APPLICANDO UN $\vec{\mathcal{E}}$ HO UNA TRASLAZIONE DELLA SFERA DI FERMI CHE NELLA RAPPRESENTAZIONE SOPRA VUOL DIRE:

METTIAMO $\vec{\mathcal{E}} = \mathcal{E}\,\hat{x}$



OTTENIAMO DUNQUE UNA DISTRIBUZIONE NON PIÙ SIMMETRICA DEI VALORI DI k_x CORRISPONDENTI A STATI OCCUPATI.

NOTA SUL TEMPO DI RILASSAMENTO

TORNIAMO AL CONCETTO DI TEMPO DI RILASSAMENTO τ.

ABBIAMO DETTO:

τ = TEMPO MEDIO TRA DUE COLLISIONI SUCCESSIVE

MA QUALI SONO QUESTI URTI?

GLI e^- POSSONO URTARE CON ALTRI e^- O CON FONONI (ATOMI CHE VIBRANO), MA IN UN CRISTALLO CI SONO SEMPRE DIFETTI (ATOMI MANCANTI) E IMPUREZZE (ATOMI DIVERSI NEL POSTO IN CUI MI ASPETTO UNA SPECIFICA SPECIE) E SONO ANCHESSI OGGETTI SU CUI L'e^- PUÒ URTARE. QUINDI IN REALTÀ HO

$$\tau = \tau_e + \tau_{FON} + \tau_{DIF} + \tau_{IMP}$$

E IN GENERE SI HA $\tau_{FON}, \tau_{DIF}, \tau_{IMP} \gg \tau_e$ E VALE:

PROBABILITÀ DI COLLISIONE P $\propto$ FREQUENZA TEMPORALE DI COLLISIONE $1/\tau$

QUINDI LA PROBABILITÀ DI COLLISIONE COMPLESSIVA È:

$$P = P_e + P_{FON} + P_{DIF} + P_{IMP}$$

$$= \frac{1}{\tau_e} + \frac{1}{\tau_{FON}} + \frac{1}{\tau_{DIF}} + \frac{1}{\tau_{IMP}}$$

E IL TERMINE DOMINANTE È IL PIÙ PICCOLO.

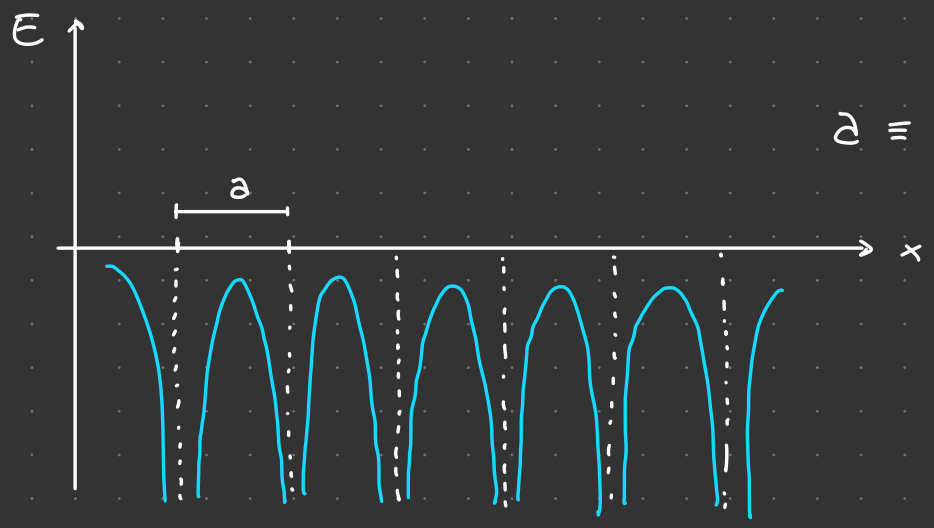
OSS L'UNICO TEMPO DIPENDENTE DALLA TEMPERATURA È τ_{FON}. SE AUMENTO T, I FOTONI AUMENTANO, τ_{FON} DIVENTA PIÙ PICCOLO E DIVENTA IL TERMINE DOMINANTE.

BANDE ELETTRONICHE NEI SOLIDI

QUANDO ABBIAMO UN SEMICONDUTTORE NON SUCCEDE NULLA DI QUELLO PREDETTO DAL MODELLO AD e^- LIBERI O DAL MODELLO DI DRUDE.

e^- LIBERI $\longrightarrow$ e^- INTERAGENTI CON IL CRISTALLO

E ABBIAMO GIÀ VISTO CHE UN CRISTALLO È MODELLIZZABILE COME UN RETICOLO PERIODICO DI BUCHE DI POTENZIALE.



$a \equiv$ PASSO RETICOLARE

SI HA DUNQUE

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

E GLI e^- SONO DESCRITTI DA $\psi(x)$ CHE PER TROVARLA DOBBIAMO RISOLVERE

$$\hat{H}\psi(x) = E\psi(x)$$

È NOTA IMPORTANTE: IL PEZZO DI ENERGIA POTENZIALE IN $\hat{H}$ È INVARIANTE PER TRASLAZIONI DISCRETE (È PERIODICO)

$$\hat{U}(x + ma) = U(x) \quad , \quad \forall x \quad \forall m \in \mathbb{N}$$

E IN GENERALE:

$$\hat{U}(\vec{r} + T) = \hat{U}(\vec{r})$$

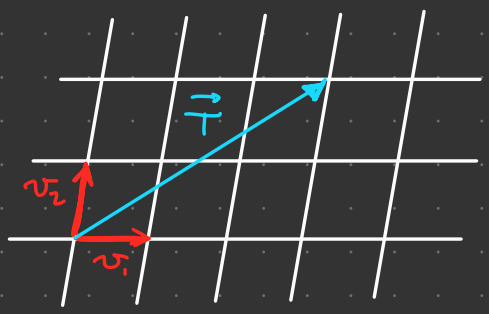
Il Teorema di Bloch

Il Teorema di Bloch (importante in cristallografia tanto quanto l'equazione di Newton nella dinamica) non ci dice chi è la funzione d'onda, ma ci da un indicazione su che forma deve avere affinchè venga rispettata la simmetria del problema.

Generalizzo tutto al caso tri-dimensionale con

$$\vec{T} = n_1\vec{v}_1 + n_2\vec{v}_2 + n_3\vec{v}_3$$

in cui $\{\vec{v}_1, \vec{v}_2, \vec{v}_3\}$ sono i vettori che generano la struttura cristallina



e $\vec{T}$ dunque è un qualunque vettore che va da un nodo del reticolo a qualunque altro.

La soluzione dovrà sicuramente avere probabilità periodica

$$|\psi(\vec{r}+\vec{T})|^2 = |\psi(\vec{r})|^2$$

vuol dire che preso un qualunque $\vec{r}$, ho stessa probabilità sia in $\vec{r}$ che in $\vec{r}$ traslato di $\vec{T}$

Questa proprietà ci sta in realtà dicendo

$$\psi(\vec{r}+\vec{T}) = e^{i\vec{k}\vec{T}}\psi(\vec{r})$$

e abbiamo dunque le funzioni d'onda etichettate da $\vec{k}$

$$\psi(\vec{r}) = \psi_{\vec{k}}(\vec{r})$$

L'ENUNCIATO DEL TEOREMA È:

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\vec{r}}\, u(\vec{r})$$

DOVE $u(\vec{r})$ DEV'ESSERE UNA FUNZIONE PERIODICA

$$u(\vec{r}) = u(\vec{r} + T)$$

IN 1 DIMENSIONE:

$$\psi_k(x) = e^{ikx}\, u(x)$$

CON $u(x) = u(x + ma)$

VERIFICHIAMO

$$P(x) = |\psi_k(x)|^2 = |u(x)|^2$$

$$P(x+ma) = |\psi_k(x+ma)|^2 = |u(x+ma)|^2 = |u(x)|^2$$

$$\Rightarrow P(x) = P(x+ma) \quad \checkmark$$

POSSIAMO ANCHE VEDERE CHE FUNZIONI IDENTIFICATE DA

$$k \quad \text{e} \quad k' = k + \frac{2\pi}{a} m$$

IDENTIFICANO LA STESSA FUNZIONE D'ONDA.
ABBIAMO

$$\psi_k(x) = e^{ikx}\, u(x)$$

$$\psi_{k+\frac{2\pi}{a}m}(x) = e^{i(k+\frac{2\pi}{a}m)x}\, u(x)$$

È IMMEDIATO CHE

$$|\psi_k(x)|^2 = |\psi_{k+\frac{2\pi}{a}m}(x)|^2 \qquad \forall x$$

MA SE FACCIAMO UNO SHIFT DI FASE TRA x E $x+a$, COME CAMBIANO?

$$\psi_k(x+a) = e^{ik(x+a)} u(x+a) = e^{ika} e^{ikx} u(x)$$
$$= e^{ika} \psi_k(x+a)$$

$$\psi_{k'}(x+a) = e^{i\left(k + \frac{2\pi}{a} m\right)(x+a)} u(x+a)$$
$$= e^{i(ka + 2\pi m)} e^{i\left(k + \frac{2\pi}{a} m\right)x} u(x)$$
$$= e^{ika} \psi_{k'}(x)$$

DUNQUE SE $x \longrightarrow x+a$ ENTRAMBE LE ψ ACQUISISCONO UNA FASE e^{ika}. QUESTO SUCCEDE OGNI VOLTA CHE FACCIO UNA TRASLAZIONE $x \longrightarrow x + ma$.

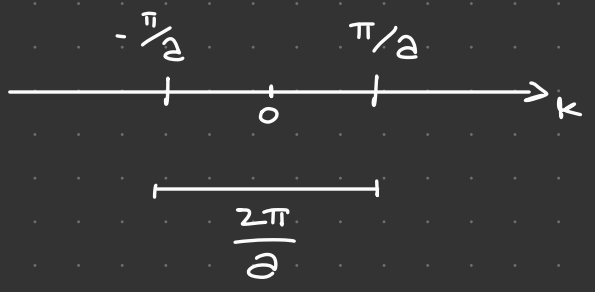
QUINDI SUCCEDE CHE SE $x \to x+ma$:

- I MODULI DI ψ_k E $\psi_{k+\frac{2\pi}{a}m}$ NON CAMBIANO E SONO UGUALI TRA LORO
- ENTRAMBE LE ψ HANNO LO STESSO SHIFT DI FASE e^{ikma}.

$\Rightarrow$ k E k' IDENTIFICANO LA STESSA FUNZIONE D'ONDA.

DUNQUE È FISICAMENTE SIGNIFICATIVO DISTINGUERE DIVERSI VALORI DI k SOLO ALL'INTERNO DI UN INTERVALLO DI AMPIEZZA $\frac{2\pi}{a}$ E NON TRA $(-\infty, +\infty)$.

SI PUÒ PRENDERE AD ESEMPIO:



$\left[-\frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a}\right) = 1^{\text{a}}$ ZONA DI BRILLOUIN

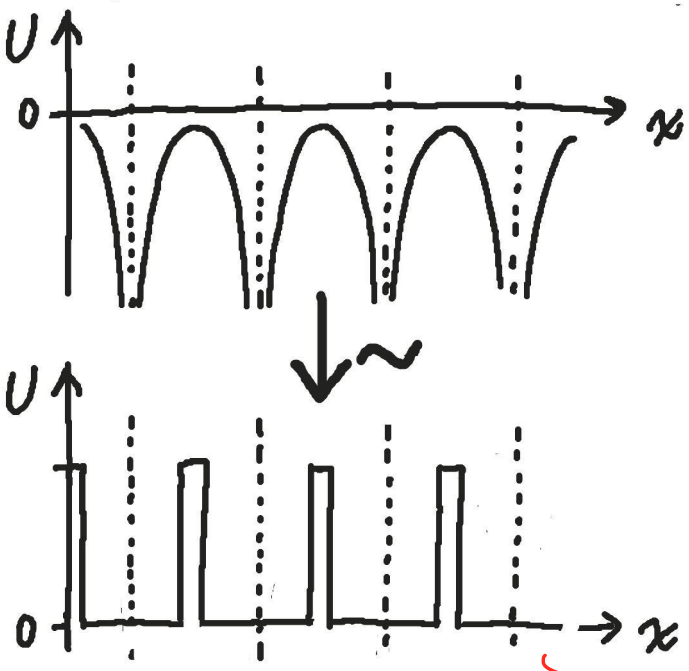
E ABBIAMO CHE SOLO ALL'INTERNO DELLA 1^{a}

ZB : DIVERSI VALORI DI k IDENTIFICANO FUNZIONI D'ONDA CHE SONO TRA LORO SIGNIFICATIVAMENTE (FISICAMENTE) DIVERSE TRA LORO : AL DI FUORI IDENTIFICANO "REPLICHE" DEGLI STESSI STATI.

QUINDI TUTTE LE RELAZIONI FISICHE CHE COINVOLGONO k (AD ESEMPIO $E = E(k)$) SONO PERIODICHE (CON PERIODO $2\pi/a$) IN k.

Modello di Kronig-Penney

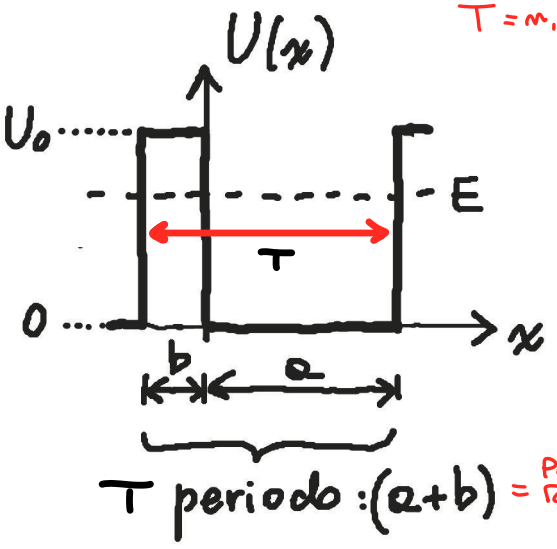
Semplifichiamo drasticamente l'andamento di $U(x)$:



COSÌ DA RIUSCIRE A RISOLVERE $H\psi = E\psi$ CON $H = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + U(\vec{r})$

DOVE $U(\vec{r}) = U(\vec{r} + \vec{T})$

$T = m_1\vec{v}_1 + m_2\vec{v}_2 + m_3\vec{v}_3$



T periodo : $(a+b)$ = PASSO DEL RETICOLO

LA SEMPLIFICAZIONE DEL POTENZIALE PERIODICO MOSTRA CHE BASTA L'INVARIANZA TRASLAZIONALE PER OTTENERE LA STRUTTURA A BANDE.

$$U(x) = \begin{cases} U_0 & \text{per } -b < x < 0 \quad \leftarrow \text{(regione II)} \\ 0 & \text{per } 0 < x < a \quad \leftarrow \text{(regione I)} \end{cases}$$

... e periodicamente con periodo $(a+b)$

assumiamo inoltre $0 < E < U_0$: soluzioni "legate" relativamente alle buche di potenziale di "profondità" U_0, larghezza a e spaziatura b

SE $E \gg U_0$ ABBIAMO IL CASO DI e^- LIBERO

Soluzione dell'eq. di Schroedinger:

$$\begin{cases} \text{(I)}\ (0 < x < a): & -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2}\psi(x) + 0\cdot\psi(x) = E\psi(x) \\ \text{(II)}\ (-b < x < 0): & -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2}\psi(x) + U_0\psi(x) = E\psi(x) \end{cases}$$

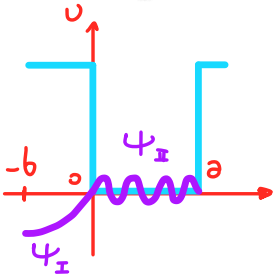
Eq. (I): $\frac{\partial^2}{\partial x^2}\psi(x) = -\frac{2mE}{\hbar^2}\psi(x) = -\alpha^2\psi(x)$

con $\alpha = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar^2} > 0$ $\left([\alpha] = m^{-1}\right)$

$\psi_I(x) = Ae^{+i\alpha x} + Be^{-i\alpha x}$: soluzione "ondulatoria"

Eq. (II): $\frac{\partial^2}{\partial x^2}\psi(x) = +\frac{2m(U_0-E)}{\hbar^2}\psi(x) = +\beta^2\psi(x)$

con $\beta = \frac{\sqrt{2m(U_0-E)}}{\hbar} > 0$ $\left([\beta] = m^{-1}\right)$



$\psi_{II}(x) = Ce^{+\beta x} + De^{-\beta x}$: soluzione "evanescente"

Quindi:

$$\psi(x) = \begin{cases} Ae^{+i\alpha x} + Be^{-i\alpha x} & \left(\alpha = \frac{1}{\hbar}\sqrt{2mE}\right) \quad (I) \\ Ce^{+\beta x} + De^{-\beta x} & \left(\beta = \frac{1}{\hbar}\sqrt{2m(U_0-E)}\right) \quad (II) \end{cases}$$

Applichiamo il teorema di Bloch: POICHÈ LA FUNZIONE D'ONDA VA DA $-\infty$ A $+\infty$ E NOI ABBIAMO SOLO $\psi(x)$ IN I E II.

$\psi(x) = \underbrace{e^{ikx}}_{\text{SHIFT DI FASE}} \cdot u(x) \rightarrow u(x) = e^{-ikx}\cdot\psi(x)$ CERCHIAMO L'ESPRESSIONE DI $u(x)$

Quindi

$$u(x) = \begin{cases} e^{-ikx}\left[Ae^{+i\alpha x} + Be^{-i\alpha x}\right] & (I) \quad \left(\alpha = \frac{1}{\hbar}\sqrt{2mE}\right) \\ e^{-ikx}\left[Ce^{+\beta x} + De^{-\beta x}\right] & (II) \quad \left(\beta = \frac{1}{\hbar}\sqrt{2m(U_0-E)}\right) \end{cases}$$

La funzione $u(x)$ deve essere periodica (nel suo valore e nella sua derivata), quindi:

$$\begin{cases} u(0^+) = u(0^-) \\ u'(0^+) = u'(0^-) \\ u(a^-) = u(a^+) = u(-b^+) \\ u'(a^-) = u'(a^+) = u'(-b^+) \end{cases}$$

PER LA PERIODICITÀ DI $u(x)$

↑ da queste condizioni di continuità possiamo derivare i termini A, B, C, D

NOTA LA STRUTTURA A BANDE DEGLI AUTOVALORI EMERGERÀ DALLA RELAZIONE TRA u E GLI AUTOVALORI.

CONTI :

$$u(0^+) = u_I(0) = e^{-ik0}\left[A e^{+i\alpha 0} + B e^{-i\alpha 0}\right] = A+B$$

$$u(0^-) = u_{II}(0) = e^{-ik0}\left[C e^{+\beta 0} + D e^{-\beta 0}\right] = C+D$$

$$u(a^-) = u_I(a) = e^{-ika}\left[A e^{+i\alpha a} + B e^{-i\alpha a}\right]$$

$$u(-b^+) = u_{II}(-b) = e^{+ikb}\left[C e^{-\beta b} + D e^{+\beta b}\right]$$

$$u'_I(x) = -ik\, e^{-ikx}\left[A e^{+i\alpha x} + B e^{-i\alpha x}\right] + e^{-ik}\left[+i\alpha A e^{+i\alpha x} - i\alpha B e^{-i\alpha x}\right] =$$

$$= -ik\, e^{-ikx}\left[A e^{+i\alpha x} + B e^{-i\alpha x}\right] + i\alpha\, e^{-ikx}\left[A e^{+i\alpha x} - B e^{-i\alpha x}\right]$$

$$u'(0^+) = u'_I(0) = -ik\, e^{-ik0}\left[A e^{+i\alpha 0} + B e^{-i\alpha 0}\right] + i\alpha\, e^{-ik0}\left[A e^{+i\alpha 0} - B e^{-i\alpha 0}\right] =$$

$$= -ik\left[A+B\right] + i\alpha\left[A-B\right]$$

$$u'(a^-) = u'_I(a) = -ik\, e^{-ika}\left[A e^{+i\alpha a} + B e^{-i\alpha a}\right] + i\alpha\, e^{-ik0}\left[A e^{+i\alpha a} - B e^{-i\alpha a}\right]$$

$$u'_{II}(x) = -ik\, e^{-ikx}\left[C e^{+\beta x} + D e^{-\beta x}\right] + e^{-ikx}\left[+\beta C e^{+\beta x} - \beta D e^{-\beta x}\right] =$$

$$= -ik\, e^{-ikx}\left[C e^{+\beta x} + D e^{-\beta x}\right] + \beta\, e^{-ikx}\left[C e^{+\beta x} - D e^{-\beta x}\right]$$

$$u'(0^-) = u'_{II}(0) = -ik\, e^{-ik0}\left[C e^{+\beta 0} + D e^{-\beta 0}\right] + \beta\, e^{-ik0}\left[C e^{+\beta 0} - D e^{-\beta 0}\right] =$$

$$= -ik\left[C+D\right] + \beta\left[C-D\right]$$

$$u'(-b^+) = u'_{II}(-b) = -ik\, e^{+ikb}\left[C e^{-\beta b} - D e^{+\beta b}\right] + \beta\, e^{+ikb}\left[C e^{-\beta b} - D e^{+\beta b}\right]$$

CONDIZIONI:

$$u(0^+) = u(0^-)$$

$$\hookrightarrow A + B = C + D$$

$$u'(0^+) = u'(0^-)$$

$$\hookrightarrow -ik[A+B] + i\alpha[A-B] = -ik[C+D] + \beta[C-D]$$

$$u(a^-) = u(-b^+)$$

$$\hookrightarrow e^{-ika}\left[Ae^{+i\alpha a} + Be^{-i\alpha a}\right] = e^{+ikb}\left[Ce^{-\beta b} + De^{+\beta b}\right]$$

$$u'(a^-) = u'(-b^+)$$

$$\hookrightarrow -ike^{-ika}\left[Ae^{+i\alpha a} + Be^{-i\alpha a}\right] + i\alpha e^{-ika}\left[Ae^{+i\alpha a} - Be^{-i\alpha a}\right] =$$
$$= -ike^{+ikb}\left[Ce^{-\beta b} - De^{+\beta b}\right] + \beta e^{+ikb}\left[Ce^{-\beta b} - De^{+\beta b}\right]$$

Ri-scriviamo le 4 equazioni raccogliendo i termini moltiplicativi di A, B, C, D:

$$\begin{cases} +1\cdot A + 1\cdot B - 1\cdot C - 1\cdot D = 0 \\ +i(k-\alpha)\cdot A + i(k+\alpha)\cdot B + (\beta - ik)C - (\beta + ik)D = 0 \\ +e^{+i(\alpha-k)a}\cdot A + e^{-i(\alpha+k)a}\cdot B - e^{-(\beta-ik)b}\cdot C - e^{+(\beta+ik)b}\cdot D = 0 \\ +i(\alpha-k)e^{+i(\alpha-k)a}\cdot A - i(\alpha+k)e^{-i(\alpha+k)a}\cdot B - \\ \quad -(\beta-ik)e^{-(\beta-ik)b}C + (\beta+ik)e^{+(\beta+ik)b}\cdot D = 0 \end{cases}$$

SISTEMA OMOGENEO

In forma matriciale: $\hat{M}\begin{pmatrix} A \\ B \\ C \\ D \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$, con $\hat{M}$ definita:

$$\hat{M} = \begin{pmatrix} [+1] & [+1] & [-1] & [-1] \\ [+i(k-\alpha)] & [+i(k+\alpha)] & [+(\beta-ik)] & [-(\beta+ik)] \\ [+e^{+i(\alpha-k)a}] & [e^{-i(\alpha+k)a}] & [-e^{-(\beta-ik)b}] & [-e^{+(\beta+ik)b}] \\ [+i(\alpha-k)e^{+i(\alpha-k)a}] & [-i(\alpha+k)e^{-i(\alpha+k)a}] & [-(\beta-ik)e^{-(\beta-ik)b}] & [+(\beta+ik)e^{+(\beta+ik)b}] \end{pmatrix}$$

(a VUOTO)

$$\begin{pmatrix} \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \hat{M} & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A \\ B \\ C \\ D \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$$

soluzione (banale):

$$A = B = C = D = 0$$

per identificare soluzioni non-banali, imponiamo

$$\begin{vmatrix} \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \end{vmatrix} = \det(\hat{M}) = 0 \leftarrow \text{determinante secolare}$$

↳ IN MODO ANALOGO AL CALCOLO FATTO PER IL LEGAME MOLECOLARE (AVEVAMO TROVATO UNA SOLUZIONE SIMMETRICA E ANTISIMMETRICA

calcolo del determinante della matrice 4×4 (che non svolgiamo esplicitamente):

$$\det(\hat{M}) = [\ldots] = 0$$

RICORDA: $a \sim$ VOLUME ATOMICO IN CUI È CONFINATO L'ATOMO

$b \sim$ DISTANZA TRA ATOMI

VISUALMENTE:

$$\Downarrow$$

$$\frac{\beta^2 - \alpha^2}{2\alpha\beta} \cdot \sinh(\beta b) \cdot \sin(\alpha a) + \cosh(\beta b) \cos(\alpha a) = \cos[k(a+b)]$$

con: $\alpha = \frac{1}{\hbar}\sqrt{2mE}$; $\beta = \frac{1}{\hbar}\sqrt{2m(U_0 - E)}$; sinh, cosh: funzioni iperboliche

L'equazione può essere semplificata sotto diverse approssimazioni fisicamente significative:

- le buche di potenziale sono tra loro "molto vicine", i.e. il tunnel quantistico tra di esse ha una probabilità significativa (nota: la soluzione per atomi tra loro "isolati" non è interessante in questo contesto): $\underline{b \to 0}$

  ↳ È UNA SOLUZIONE INTERESSANTE CHE RAPPRESENTA EFFETTIVAMENTE UN CRISTALLO. (SE $b \gg a$ HO ATOMI DISTANTI, NON INTERAGENTI ⇒ NON UN CRISTALLO)

- le buche di potenziale sono "molto profonde" rispetto all'energia degli elettroni (nota: la soluzione per "elettroni liberi" dalle buche di potenziale non è interessante in questo contesto): $\underline{U_0 \to \infty}$ (ovvero $U_0 \gg E$)

  ↳ = È MOLTO LEGATO

$$b \to 0 \Rightarrow \begin{cases} \sinh(\beta b) \simeq \beta b \\ \cosh(\beta b) \simeq 1 \\ a + b \simeq a \end{cases}$$

$$V_0 \to \infty \Rightarrow \begin{cases} \beta^2 = \frac{2m}{\hbar^2}(V_0 - E) \simeq \frac{2m}{\hbar^2} V_0 \\ \beta^2 - \alpha^2 \simeq \beta^2 \simeq \frac{2m}{\hbar^2} V_0 \end{cases}$$

L'eq. si semplifica di conseguenza:

$$\frac{\beta^2 - \alpha^2}{2\alpha\beta} \cdot \sinh(\beta b) \cdot \sin(\alpha a) + \cosh(\beta b) \cos(\alpha a) = \cos[k(a+b)]$$

$$\downarrow$$

$$\frac{\frac{2m}{\hbar^2} V_0}{2\alpha\beta} \cdot \beta b \cdot \sin(\alpha a) + \cos(\alpha a) = \cos(ka)$$

$$\frac{m V_0}{\hbar^2} b \, \frac{\sin(\alpha a)}{\alpha} + \cos(\alpha a) = \cos(ka)$$

$$\underbrace{\left(\frac{m V_0 a b}{\hbar^2}\right)}_{\text{def } P} \cdot \frac{\sin(\alpha a)}{(\alpha a)} + \cos(\alpha a) = \cos(ka)$$

→ det SECOLARE CON LE NOSTRE APPROSSIMAZIONI

$$\text{def } P \leftarrow P = \frac{m V_0 a b}{\hbar^2} \qquad [P] = \frac{kg \cdot J \cdot m^2}{J^2 \cdot s^2} = 1$$

inoltre: $V_0 \to \infty \Rightarrow P \gg 1$

$$\underbrace{P \cdot \frac{\sin(\alpha a)}{(\alpha a)} + \cos(\alpha a)}_{\text{def } f(\alpha a)} = \cos(ka)$$

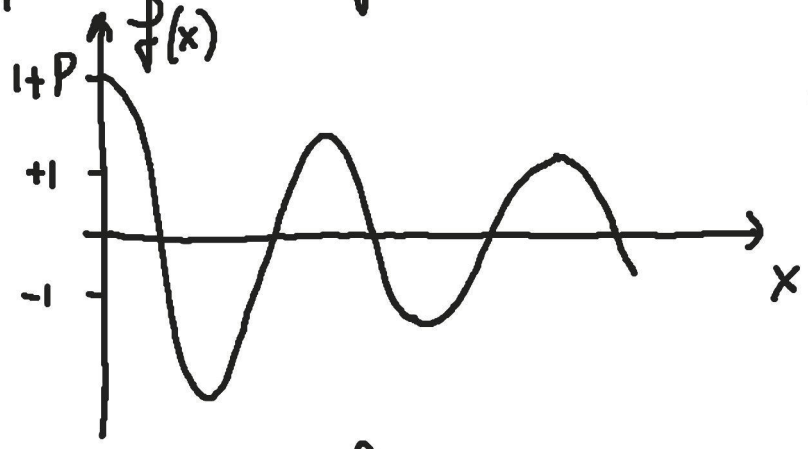
$\Rightarrow f(x) = \cos(ka)$ È LA RELAZIONE DI DISPERSIONE POICHÈ IN α ($x = \alpha a$) C'È L'ENERGIA.

$$\text{def } f(\alpha a) \leftarrow f(x) = P \cdot \frac{\sin(x)}{x} + \cos(x)$$

$[x] = [\alpha a] = m^{-1} \cdot m = 1 \quad , \quad x > 0$

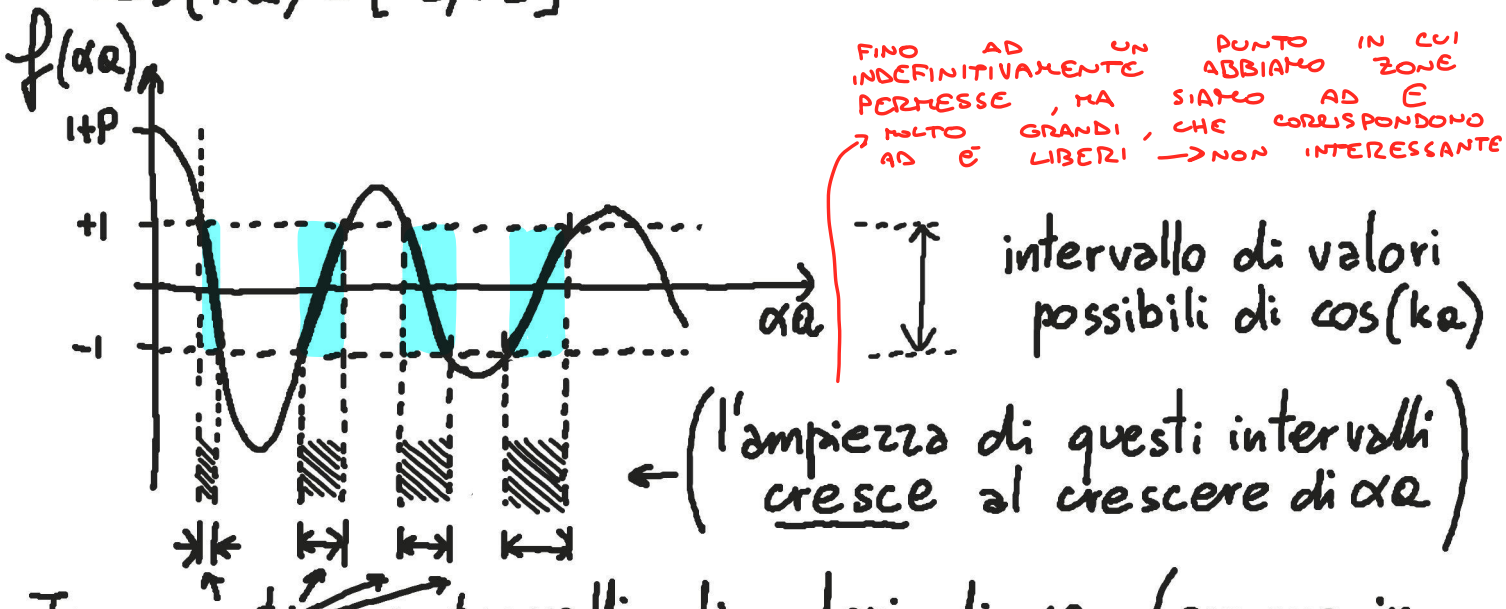
nota: $\lim_{x \to 0} f(x) = P + 1 \quad , \quad f(x) \simeq \cos(x)$ per $x \to \infty$

Grafichiamo $f(x)$:



← qualitativamente: funzione oscillante e "smorzata"

Grafichiamo $f(\alpha a)$ e teniamo conto del fatto che $\cos(ka) \in [-1,+1]$:



← (l'ampiezza di questi intervalli cresce al crescere di αa)

In questi intervalli di valori di αa (ovvero intervalli di valori di $\frac{a}{\hbar}\sqrt{2mE}$, ovvero ancora intervalli di valori di E!) è possibile trovare soluzioni all'eq. $\det(\hat{M})=0$, che consente l'esistenza di soluzioni "non banali" della eq. di Schroedinger)

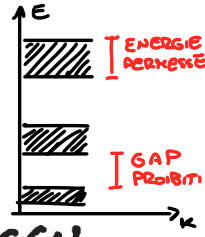
Fuori da questi intervalli di αa (→ intervalli sui valori di E) non esistono soluzioni della eq. di Schroedinger, se non la soluzione "banale".

Intervalli di energia in cui l'eq. di Schrodinger ha possibili soluzioni

↓

Bande di energia degli elettroni nei cristalli

QUESTO È UN ASPETTO DAL MOMENTO PERIODICITÀ RICONDUCIBILE ALLA DEL POTENZIALE ED È PURAMENTE QUANTISTICO CHE LO VEDIAMO RISOLVENDO SCHRODINGER.

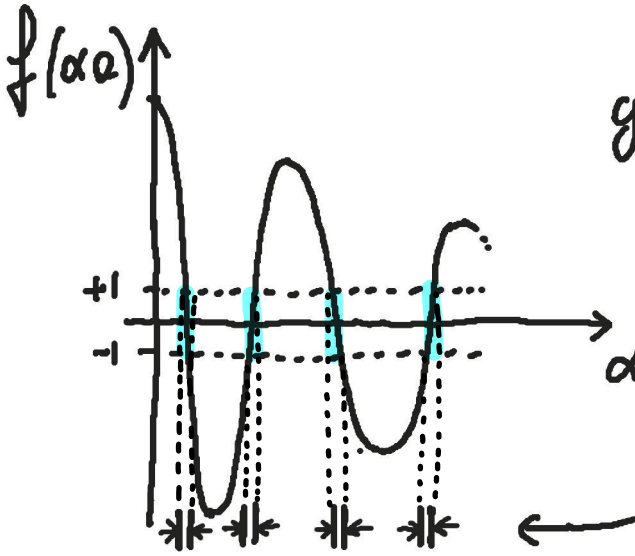


(!) "Teoria delle Bande" → descrizione accurata delle proprietà elettriche di materiali isolanti e semiconduttori (non possibile con il modello a elettroni liberi)

È SEMPRE PIÙ VINCOLATO A STARE NEL SUO ATOMO E STIAMO ISOLANDO SEMPRE DI PIÙ I VARI ATOMI E STIAMO UCCIDENDO IL TUNNELING TRA GLI STESSI

Nota: nel limite $U_0 \to \infty \to P \to \infty \to$ la funzione $f(\alpha a)$ assume un andamento sempre più "scosceso":

LA BUCA È SEMPRO PIÙ PROFONDA



gli intervalli di αa ($\to E$) in cui troviamo le soluzioni si fanno sempre più stretti e distanziati!

Per $U_0 \to \infty$: questi intervalli corrispondono a

$$\sin(\alpha a) \simeq 0 \to \alpha a = n\pi \to \frac{a}{\hbar}\sqrt{2mE} = n\pi \quad (n \in \mathbb{N})$$

$$\sqrt{2mE} = n\frac{\pi}{a}\hbar$$

$$2mE = \hbar^2\left(n\frac{\pi}{a}\right)^2$$

$$E = \frac{\hbar^2}{2m}k_n^2 \text{ con } k_n = n\frac{\pi}{a} \to \frac{2\pi}{\lambda_n} = n\frac{\pi}{a} \to n\frac{\lambda_n}{2} = a$$

onde stazionarie nelle buche di potenziale "infinite"

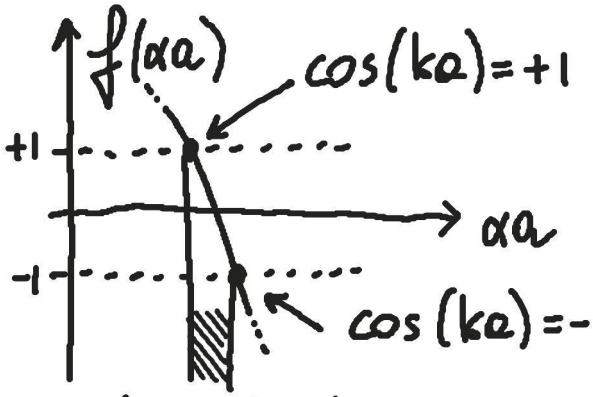
QUINDI NON ABBIAMO PIÙ UN CRISTALLO, MA UNA SERIE DI BUCHE INFINITE SEPARATE TRA LORO

All'interno delle "bande" di soluzioni consentite:

$f(\alpha a) = \cos(ka)$ $\quad \alpha = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}$

$f\left(\frac{a}{\hbar}\sqrt{2mE}\right) = \cos(ka) \longrightarrow$ relazione $\underline{E = E(k)}$

relazione di dispersione (IN OGNI BANDA!)



$\cos(ka) = +1 \rightarrow ka = \pi \cdot 2n$

$\cos(ka) = -1 \rightarrow ka = \pi \cdot (2n \pm 1)$

(n-esima banda)

$\downarrow$

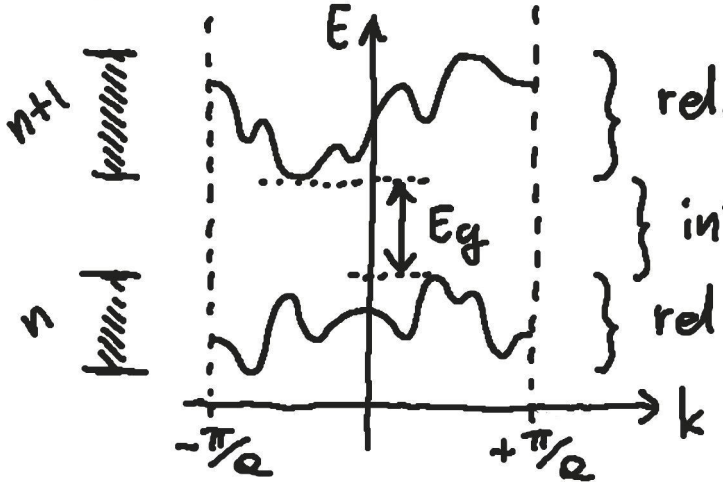
$\frac{\pi}{a}(2n-1) < k < \frac{\pi}{a}(2n+1)$

$\downarrow$

$\Delta k = \frac{2\pi}{a}$

La relazione di dispersione $E = E_n(k)$ è definita su un intervallo di valori di k di ampiezza $\Delta k = \frac{2\pi}{a}$ → posso scegliere l'intervallo $\left]-\frac{\pi}{a}, +\frac{\pi}{a}\right]$, ovvero la $\underline{1^a \text{ zona di Brillouin}}$

Quindi: Struttura "a bande" degli stati elettronici

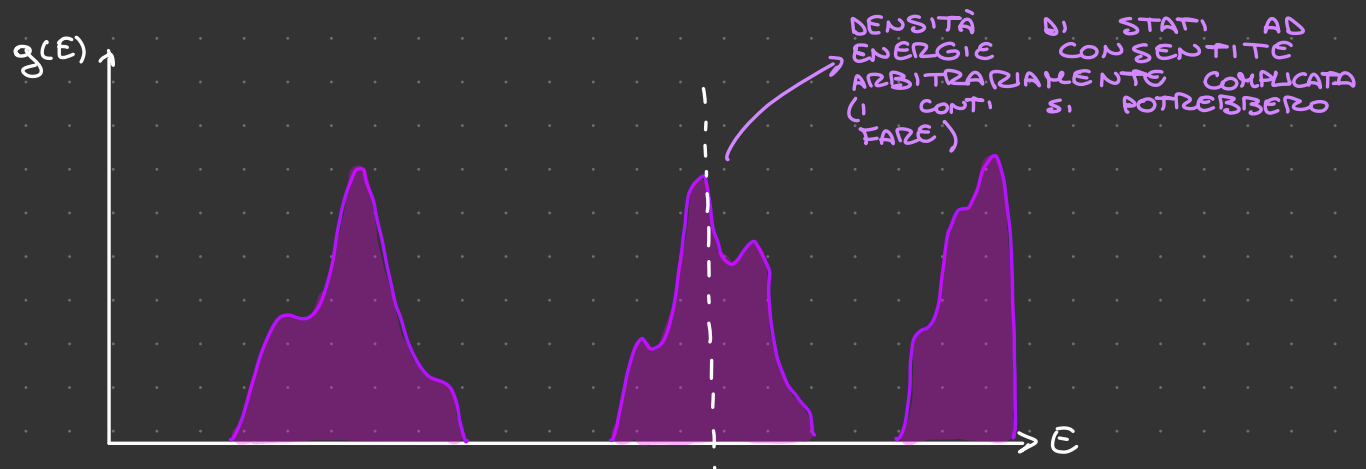


} rel. di dispersione $E = E_{n+1}(k)$

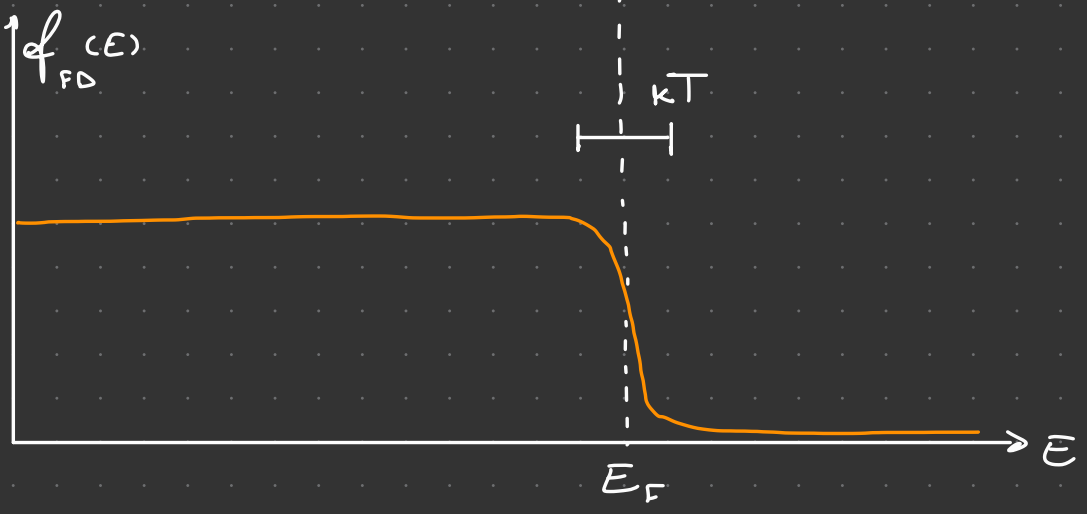
} intervallo energetico "proibito" ("gap")

} rel. di dispersione $E = E_n(k)$

COME ERAVAMO PASSATI DA

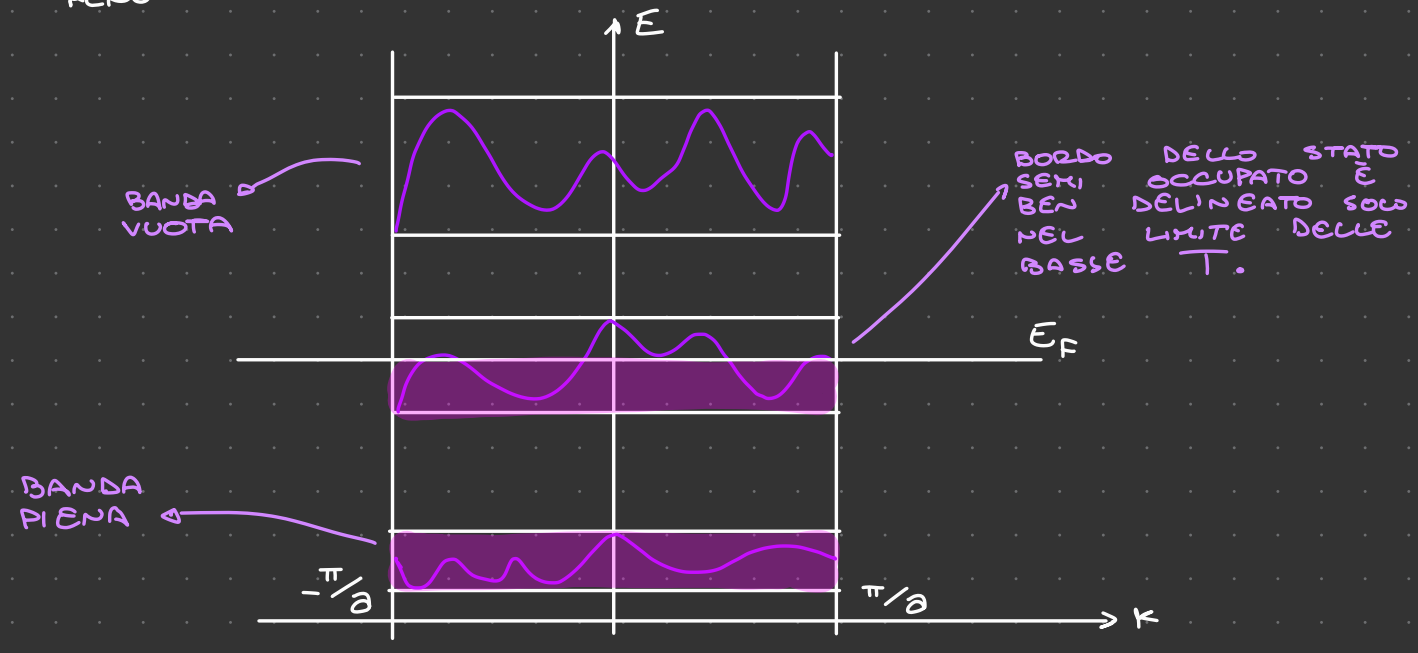


LA COMBINIAMO CON LA STATISTICA DI FERMI-DIRAC CHE DA QUALCHE PARTE HA UN LIVELLO DI FERMI



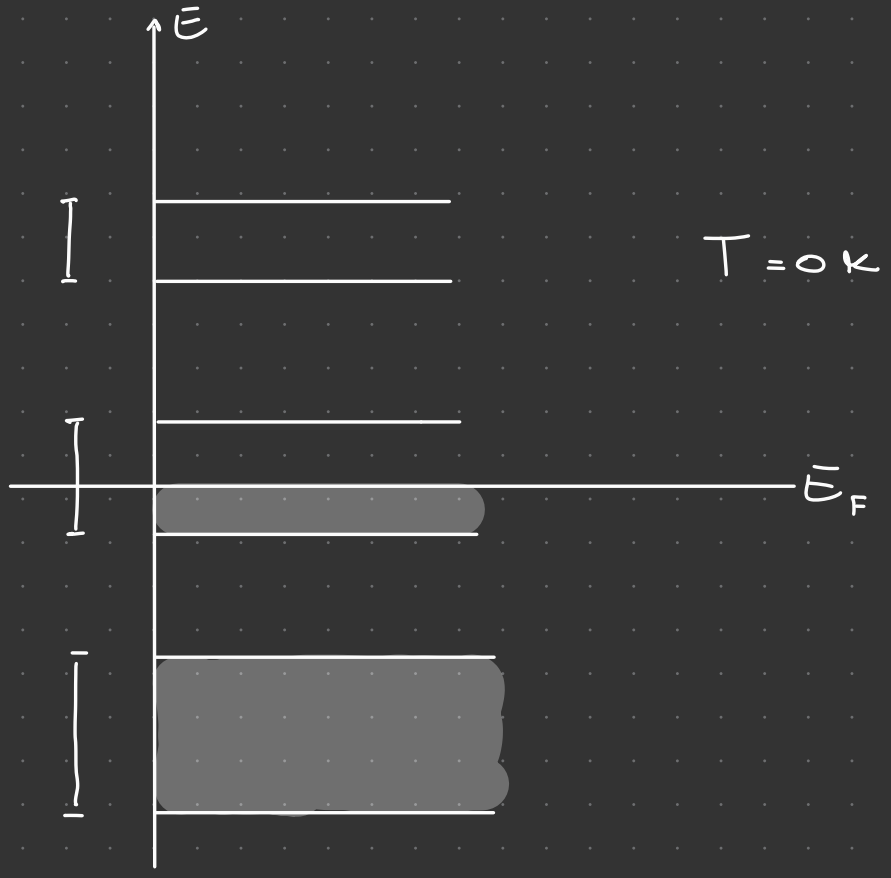
NOTA NON È SCONTATO CHE E_F CADA DENTRO UNA BANDA.

FISSARE E_F VUOL DIRE FISSARE GLI É DEL SISTEMA CHE POI ANDRANNO ALLOCATI. INFATTI GUARDANDO DOV'È E_F VEDO LE BANDE OCCUPATE O MENO



QUESTO MODELLO CI PERMETTE DI SPIEGARE LE DIFFERENZE TRA METALLI, ISOLANTI E SEMICONDUTTORI.

PER I METALLI ABBIAMO E_F CHE CADE PROPRIO IN UNA BANDA, E ABBIAMO UNA COSA DEL TIPO



AVEVAMO MODELLIZZATO LA CONDUZIONE CON IL MODELLO SEMICLASSICO DI DRUDE A CUI ASSEGNAVAMO ALL'$\bar{e}$ UNA CERTA v DI DERIVA. AVENDO RISOLTO L'EQUAZIONE DI SCHRODINGER ORA A DIFFERENZA DEL MODELLO DI DRUDE ABBIAMO GLI $\bar{e}$ DESCRITTI DA FUNZIONI D'ONDA CHE SI ESTENDONO A TUTTO IL CRISTALLO.

SE IN DRUDE GLI $\bar{e}$ AVEVANO UNA CERTA v ORA CORRISPONDE AD UN $\bar{e}$ CON UN CERTO k.

SE PRIMA CLASSICAMENTE CAMBIAVAMO LA VELOCITÀ DELLA PARTICELLA, ORA CAMBIA IL SUO NUMERO D'ONDA.

GLI STATI NELLA BANDA COMPLETAMENTE RIEMPITA CORRISPONDONO AD UN $\bar{e}$ CON UN CERTO k. SE APPLICO UN CAMPO $\bar{E}$

ESTERNO QUEGLI È NON CAMBIANO IL LORO STATO, POICHÈ TUTTI GLI STATO SONO OCCUPATI E DEVE VALERE L'ESCLUSIONE DI PAULI. QUESTI È SONO "CONGELATI" E NON CONTRIBUISCONO ALLA CONDUZIONE ELETTRICA.

IN PROSSIMITÀ PERÒ DELLA SUPERFICIE DI FERMI LA SITUAZIONE È LEGGERMENTE DIVERSA. SE APPLICO UN CAMPO ESTERNO GLI È VICINI AL LIVELLO DI FERMI POSSONO FARE UN SALTO E CAMBIARE IL LORO K. È DUNQUE QUESTA LA REGIONE FUNZIONALE ALLA CONDUZIONE.

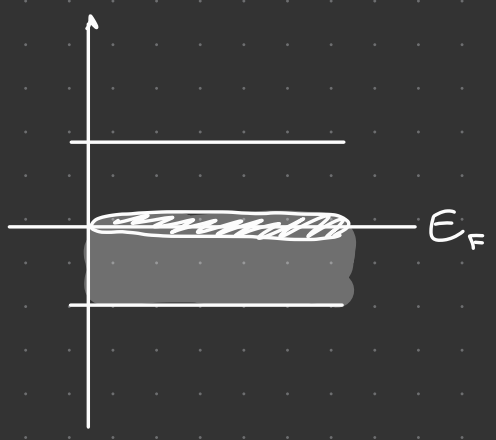
GRAZIE ALL'ECCITAZIONE ENERGETICA DOVUTA AL CAMPO ELETTRICO

GLI È NELLA BANDA SEMIPIENA, MA LONTANI DA E_F NON CONTRIBUISCONO COMUNQUE ALLA CONDUZIONE.

NEL MODELLO DI DRUDE ABBIAMO VISTO CHE INCIDEVANO NELLA CONDUZIONE

$$m \qquad \mu$$

MA GIÀ LÌ ABBIAMO VISTO CHE m = DENSITÀ DI È NON ERA UGUALE AL N° DI ATOMI NEL METALLO, MA SOLTANTO UN LORO SOTTOINSIEME (QUELLO PIÙ PROSSIMO AL LIVELLO DI FERMI) È QUELLO CHE INCIDE SULLA CONDUZIONE.



MA IN GENERALE IL SISTEMA DIPENDE DA T? m NE DIPENDE PERCHÈ LA ZONA ATTIVA SI AMPLIA (SI SFUMA LA SUPERFICIE), MA È UN EFFETTO CHE SCALA LINEARMENTE E TENDEREBBE AD AUMENTARE LA CONDUCIBILITÀ.

C'È DA CONSIDERARE ANCHE LA MOBILITÀ μ PERÒ, CHE CONTIENE IL TEMPO DI RILASSAMENTO, CHE CROLLA ALL'AUMENTARE DI T. CROLLANDO μ AUMENTA LA RESISTENZA ED È UN CONTIBUTO DOMINANTE RISPETTO

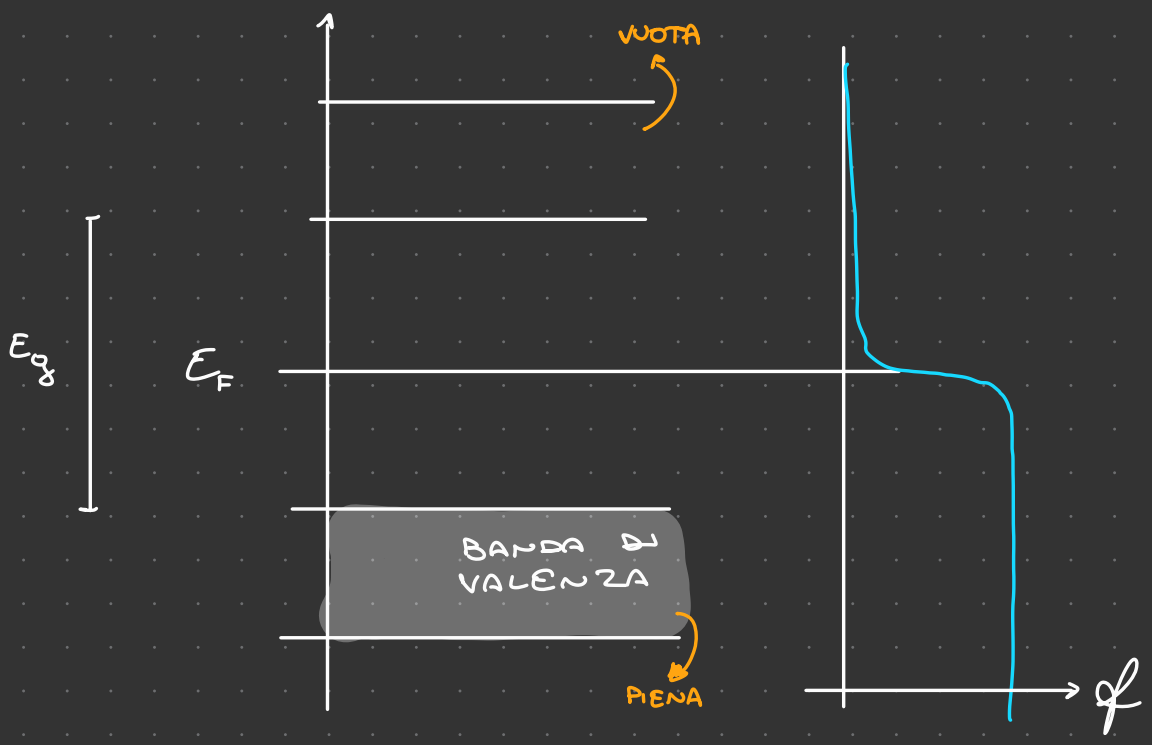
L'AUMENTO DI CONDUCIBILITÀ DATO DA M.

TORNANDO UN PO' INDIETRO CON LE LEZIONI SUI CRISTALLI AVEVAMO DISTINTO CRISTALLI CON LEGAME IONICO, COVALENTE, METALLICO ETC, MA NON HA SENSO FARE DISTINZIONI DI QUESTO TIPO PERCHÈ TANTO GLI e^- SONO DESCRITTI DA FUNZIONI D'ONDA CHE SONO "SPALMATE" SU TUTTO IL METALLO.

MA ALLORA COME DISTINGUIAMO MATERIALI CONDUTTORI DA MATERIALI ISOLANTI?

IN BASE A DOVE STA L'ENERGIA DI FERMI.

PER MATERIALI ISOLANTI E_F STA IN UNA BANDA PROIBITA.



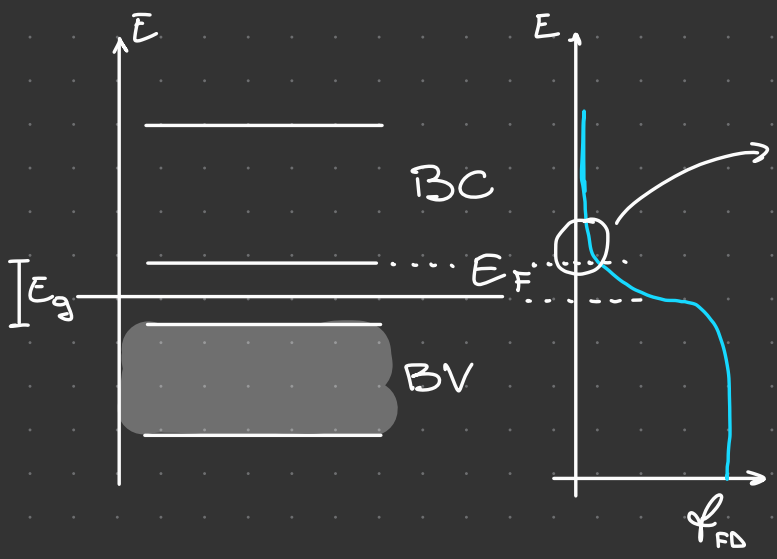
DEFINIZIONE: ENERGY GAP = GAP CHE SEPARA L'ULTIMA BANDA OCCUPATA DALLA PRIMA NON OCCUPATA.

ANCHE AUMENTANDO LA T SAPPIAMO CHE LA f_{FD} SI SPOSTA UN PO' E POTENZIALMENTE POTREMMO AVERE PROBABILITÀ NON NULLA DI TOGLIERE e^- DALLA BANDA DI VALENZA E MANDARLI NELLA BANDA SUCCESSIVA, PERÒ PER GLI

ISOLANTI VALE $E_g >> kT$ PER CUI IL GAP È MOLTO MAGGIORE DELLA ZONA IN CUI CI POTREBBE DARE PROBABILITÀ NON NULLA DI AVERE f_{FD} È CHE VANNO IN BANDA DI CONDUZIONE E NON SI HA CONDUZIONE.

SEMICONDUTTORI

QUALITATIVAMENTE SONO ISOLANTI → E_F È IN E_g, SOLO CHE E_g È PIÙ PICCOLA



QUINDI C'È PROBABILITÀ NON NULLA DI OSSERVARE É IN BANDA DI CONDUZIONE E QUINDI DI MISURARE LA CONDUCIBILITÀ ELETTRICA

NOTA LA CODA DI PROBABILITÀ DI f_{FD} È COMUNQUE PICCOLA.

QUELLO CHE DISTINGUE UN ISOLANTE DA UN SEMICONDUTTORE È SE RIESCO A MISURARE UNA CONDUCIBILITÀ $\neq 0$ A $T = T_{AMB}$.

QUINDI IN QUESTI MATERIALI CI ASPETTIAMO UNA FORTE DIPENDENZA DALLA TEMPERATURA POICHÉ LA PROBABILITÀ SEGUE UNA LEGGE DI TIPO ESPONENZIALE. AUMENTANDO T LA PROBABILITÀ DI SPOSTARE UN È AUMENTA ESPONENZIALMENTE.

CI SI ASPETTA ANCHE CHE AUMENTANDO T L'EFFETTO DOMINANTE È DATO DA m E NON DA μ, PER CUI OSSERVIAMO MAGGIOR CONDUZIONE POICHÉ LA RESISTENZA IN REALTÀ DIMINUISCE.

m AUMENTA ESPONENZIALMENTE
μ AUMENTA IN MODO POLINOMIALE

ORA NOTIAMO L'ASPETTO CRUCIALE CHE SE ABBIAMO e^- IN BC ALLORA CI SONO LACUNE IN BV. IL FATTO CHE CI SIANO STATI DISPONIBILI IN BV RENDE MENO "CONGELATI" GLI e^- IN BV CHE POSSONO MUOVERSI E DARE CONTRIBUTO ALLA CONDUZIONE.

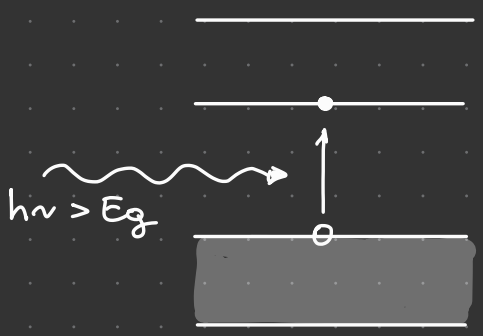
LE LACUNE SONO PARTICELLE EFFICACI DI CARICA POSITIVA.

LE LACUNE IN BV SONO TALMENTE POCHE CHE È PIÙ COMODO DESCRIVERE I CAMBIAMENTI DEGLI STATI VACANTI PIUTTOSTO CHE I MOVIMENTI DEGLI e^-.

ANCHE L'ILLUMINAMENTO DEL MATERIALE PUÒ INCREMENTARE LA CONDUCIBILITÀ ELETTRICA (FOTOCONDUCIBILITÀ').

OSS ANCHE PER ISOLANTI.

TANTO L'IMPORTANTE È ASSORBIRE UN FOTONE AD ENERGIA MAGGIORE DELLA GAP ENERGETICA CHE ECCITERÀ UN e^-, LO PORTA IN BC, UNA LACUNA SI CREA IN BV E HO CONDUZIONE.

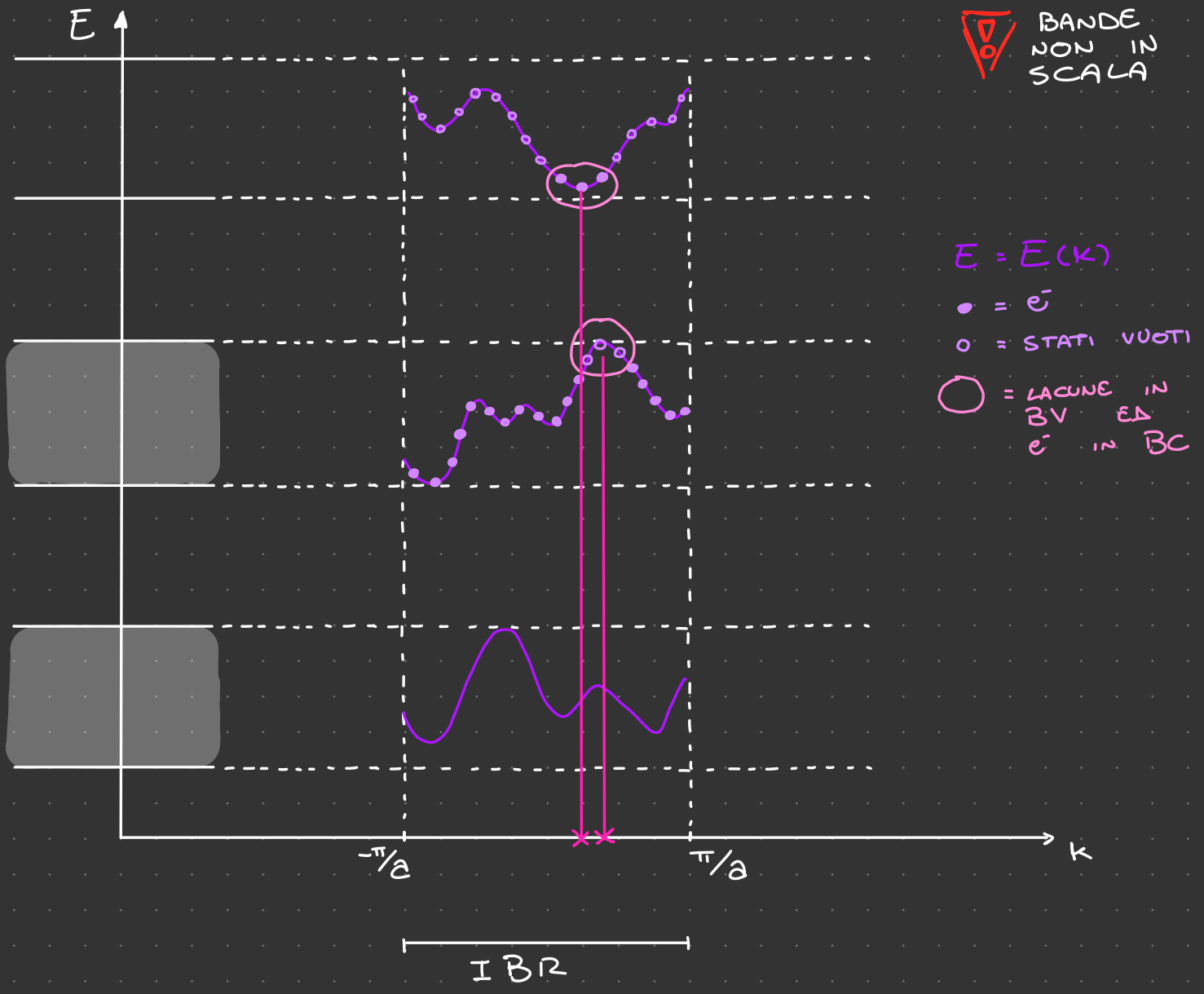


NOTA SOLITAMENTE POSSIAMO MANDARE e^- NON NELLO STRATO PIÙ BASSO DELLA BC MA PIÙ ALTO, MA QUESTI e^- RILASSANO MOLTO VELOCEMENTE ALLO STATO ENERGETICO A PIÙ BASSA ENERGIA E RILASSA IN MODO NON RADIATIVO (L'ENERGIA VA AI FONONI).

È STATO FATTO UN DISCORSO SUL DROGAGGIO, IDENTICO A QUELLO FATTO NELLA PARTE DI LABORATORIO, VEDI QUELLA.

NOTA GLI STATI DROGANTI STANNO NELLA GAP PERCHÈ ROMPONO LA SIMMETRIA DEL CRISTALLO E VENGONO TRATTATI DIVERSAMENTE.

ABBIAMO DETTO CHE ABBIAMO UNA RELAZIONE DI DISPERSIONE $E = E(\vec{k})$ ALL'INTERNO DI CIASCUNA BANDA.
POSSIAMO RAPPRESENTARE IN MODO COMPLETO UN SEMICONDUTTORE



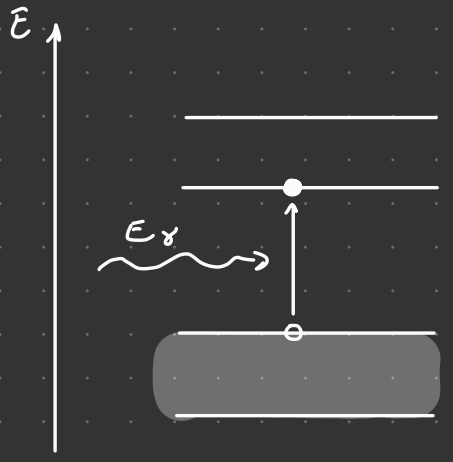
QUINDI SI HANNO, IN PROSSIMITÀ DELLA MASSIMA ENERGIA IN BV E DI MINIMA ENERGIA IN BC, DEGLI e^- CHE VANNO "SU" E DELLE LACUNE CHE SI CREANO IN BV.

PERÒ CONSIDERANDO ANCHE k POSSIAMO NOTARE CHE QUESTI STATI OCCUPATI - NON OCCUPATI POSSONO O MENO DIFFERIRE DI UN CERTO VALORE DI k (LINEE).

SEMICONDUTTORE A GAP DIRETTA = I VALORI DI k COINCIDONO

SEMICONDUTTORE A GAP INDIRETTA = I VALORI DI k NON COINCIDONO

LA TRANSIZIONE DI $\vec{e}$ DA BV A BC MEDIATA DA UN FOTONE DIPENDE DAL FATTO CHE IL SEMICONDUTTORE SIA A GAP DIRETTA O INDIRETTA.



SE NON GUARDASSI k QUANDO ASSORBO UN γ SO CHE L'ENERGIA SI DEVE CONSERVARE E L'UNICA CONDIZIONE CHE HO PER LA TRANSIZIONE È

$$E_\gamma \geq E_g$$

MA TIRANDO IN GIOCO k, ANCHE L'IMPULSO DEVE CONSERVARSI.

IN UNA TRANSIZIONE COME NEL DIAGRAMMA SOPRA L'$\vec{e}$ NEL SALTO BV → BC NON CAMBIA SOLO L'ENERGIA, MA ANCHE IMPULSO. LA VARIAZIONE DELL'$\vec{e}$ È DATA DALL'IMPULSO TRASFERITO DEL γ. PER CUI AFFINCHÈ LA TRANSIZIONE AVVENGA OLTRE A DOVER FORNIRE L'ENERGIA NECESSARIA, IL γ DEVE TRASFERIRE SUFFICIENTE IMPULSO AL e^- IN MODO CHE POSSA ANDARE NELLO STATO DI MINIMA ENERGIA IN BC.

IL PROBLEMA È CHE LA QUANTITÀ DI k TRASPORTATA DAL FOTONE È INFINITESIMA RISPETTO LA SCALA DELLA IBR. PER CUI LE UNICHE TRANSIZIONI PERMESSE SONO QUELLE CHE HANNO UN Δk TRA STATO IN BV E BC SOSTANZIALMENTE NULLO. QUINDI GLI UNICI SEMICONDUTTORI CHE RIESCONO AD ASSORBIRE LUCE SONO I SEMICONDUTTORI A GAP DIRETTA.

NOTA SE DOVESSE PASSARE UN FONONE DURANTE L'ASSORBIMENTO DI UN γ PORTANDO UN k SUFFICIENTE, ALLORA LA TRANSIZIONE SAREBBE POSSIBILE.
PERÒ È UN PROCESSO POCO PROBABILE.