

Metalli

Sulla scorta della teoria delle bande affrontiamo lo studio della teoria de

Vogliamo portare avanti in maniera 'parallela' sia l'approccio classico che l'approccio quantistico, in modo da evidenziare le differenze.

In particolare 'affiancheremo' i risultati pervisti dall'una teoria e dall'altra (conducibilità elettrica, conducibilità termica, calori specifici, etc.).

Dunque spesso salteremo da un contesto classico ad un contesto quantistico importante capire subito in quale contesto ci si trova!

Partiamo con un approccio classico.

- Conduzione elettrica

Abbiamo già studiato le proprietà elettromagnetiche dei metalli nello stato solido in campi esterni.

In particolare abbiamo trovato un'espressione esplicita per la conducibilità per la funzione dielettrica (vedi).

In quel caso per descrivere il moto delle cariche abbiamo detto che il moto degli elettroni in un metallo è assimilabile al moto di una particella in un mezzo. Già un secolo fa Drude aveva proposto questo modello. Tuttavia Drude all'epoca pensava che gli elettroni urtassero contro gli ioni del reticolo. Con i nostri strumenti sofisticati noi invece abbiamo già visto che la forza viscosa è dovuta agli elettroni con i fononi

Procediamo su questo modello.

* approccio classico (Drude)

L'equazione del moto è

$$\frac{d\vec{p}(t)}{dt} = -\frac{\vec{p}(t)}{\tau} - e\vec{E}.$$

Se il campo è costante siamo in un caso 'alla Fisica II', e possiamo subito trovare la conducibilità elettrica. Infatti le soluzioni del moto sono del tipo

$$\vec{p}(t) = \vec{p}_0 e^{-t/\tau} - e\vec{E}\tau.$$

(molto rapidamente, qui si risolve l'equazione omogenea associata, e poi si somma una soluzione dell'inomogenea. Si suppone che questa sol. dell'inomogenea sia una costante, da cui

$$0 = -\frac{\text{cost}}{\tau} - e\vec{E}; \text{cost} = -e\vec{E}\tau.$$

notiamo anche che nello studio dei solidi in campi esterni applicato ai metalli abbiamo trattato lo stesso modellino classico, ma abbiamo risolto le cose "in trasformata", e dunque i conti erano un pò diversi.)

Questo è il momento lineare (impulso, cioè la velocità per la massa) dell'elettrone nel metallo. Notiamo che il primo termine è un 'transiente', che va rapidamente a zero.

D'altra parte la densità di corrente è per definizione

$$\vec{j}(t) = - n e \frac{\vec{p}(t)}{m}$$

e dunque, se non teniamo conto del termine transiente, si ha

$$\vec{j} = \frac{n e^2}{m} \vec{E} \quad (\text{legge di Ohm})$$

da cui la conducibilità elettrica è

$$\boxed{= \frac{n e^2}{m}} \quad (\text{conducibilità elettrica "classica"(Drude)})$$

che è una costante che dipende dal materiale tramite due cose : n che è il numero di elettroni per unità di volume, e τ che è un 'tempo caratteristico'.

Osserviamo che quando abbiamo considerato un'equazione dinamica con una sola particella è come se avessimo preso come momento dell'elettrone un 'momento medio' facendo la media su tutti gli elettroni.

Ma se vogliamo essere più pignoli e considerare che quella è l'equazione per un solo elettrone (aggiungiamo un indice) :

$$\vec{p}_i(t) = \vec{p}_{0i} e^{-t/\tau} - e \vec{E}$$

quando scriviamo la corrente dobbiamo sommare su tutti gli elettroni presenti nel volume unitario :

$$\vec{j} = - e \sum_i \frac{\vec{p}_i(t)}{m} = - e \sum_i \frac{\vec{p}_{0i}}{m} e^{-t/\tau} + \frac{n e^2 \vec{E}}{m}.$$

(nota mia : forse qui il prof ha "arronzato" un pò, e al primo membro e nel primo termine ha dimenticato la densità di elettroni (numero di elettroni per unità di volume n))

D'altra parte se osserviamo che prima di mettere il campo esterno gli elettroni in complesso non si muovono (corrente nulla) ne deduciamo che i momenti 'a riposo' sono diretti casualmente, e dunque la loro somma (primo termine) è nulla. Quindi riotteniamo lo stesso risultato :

$$= \frac{n e^2}{m}.$$

Dunque questo è il risultato della teoria classica per la conducibilità elettrica (statica).

* approccio quantistico

Partiamo adesso con un approccio quantistico per la stessa conducibilità.

+ introduzione

Un approccio quantistico prevedrebbe di usare un metodo di Hartree - Fock (è un problema a molti elettroni) includendo 'a priori' un campo elettrico tra le forze che agiscono sugli elettroni. Tuttavia questa strada è difficile : già senza campo elettrico è richiesto un processo iterativo per determinare il potenziale autoconsistente. Col campo elettrico la cosa si complica perché le funzioni di prova devono essere tali da descrivere la corrente di cariche.

Allora, per semplificare, facciamo delle osservazioni.

Le forze che agiscono sugli elettroni sono :

- a) le forze dovute agli altri elettroni
- b) le forze dovute agli ioni
- c) la forza dovuta al campo elettrico.

Di queste, le prime due sono fortemente variabili spazialmente, perché variano su un intervallo dell'ordine del parametro reticolare.

Invece, se siamo nella situazione in cui si vuole 'sperimentare' la legge di Ohm, tipicamente si prende un campione del materiale e gli si applica una ddp. Se si fanno i conti, sulla cella elementare il campo elettrico è sostanzialmente costante.

Dunque la terza interazione ha questa differenza sostanziale con le prime due.

+ teorema di Ehrenfest (e principio di corrispondenza)

Su questa base si fa allora un'altra considerazione.

Come visto ad Istituzioni, il **teorema di Ehrenfest** (vedi) dice, in via del tutto generale, che i valori medi della posizione e del momento evolvono seguendo le equazioni di Hamilton, e dunque "si comportano classicamente". Questo è un teorema che vale del tutto in generale.

Esiste poi un'«approssimazione quasi classica della meccanica quantistica», espressa dal **principio di corrispondenza**, che dice qualcosa di più : dice che se il potenziale varia poco rispetto alle dimensioni del pacchetto d'onda (ovvero se \hbar è piccola rispetto alla lunghezza d'onda di de Broglie), si può approssimare tutto il pacchetto d'onda (e non solo i valori medi di velocità e impulso) ad una particella classica.

Vagamente, la dimostrazione di questo sta nel fatto che il propagatore è un esponenziale immaginario al cui argomento compare al denominatore \hbar . Se è 'piccola', la funzione d'onda oscilla troppo rapidamente e non riesce a fare interferenza costruttiva...

Dunque, se le forze sono lentamente variabili spazialmente, nel senso che sono all'incirca costanti su tutta l'estensione di un pacchetto d'onda (il pacchetto rappresenta la descrizione quantistica della particella), possiamo invocare il principio di corrispondenza e dire che non solo le evoluzioni nel tempo dei valori medi di posizione e impulso sono date dalle equazioni classiche (equazioni di

Hamilton), ma in più è lecito trattare tutto il pacchetto d'onda come una particella classica (teorema di Ehrenfest).

(A.C.)

Quindi l'idea è di applicare questo schema al nostro caso.

Tuttavia nel nostro caso ci sono le prime due forze (altri elettroni e ioni) che sono fortemente variabili e dunque non soddisfano le ipotesi, e solo il campo elettrico le soddisfa.

Ma se le cose stanno così si possono considerare le prime due interazioni su basi quantistiche, e una volta fatta tutta la trattazione, aggiungere il campo elettrico e trattarlo in questa approssimazione quasi-classica (col teorema di Ehrenfest).

+ la funzione d'onda dell'elettrone ('dinamica')

Dunque dobbiamo risolvere il problema quantistico del moto dell'elettrone nel *potenziale periodico* dovuto all'interazione col reticolo degli ioni e all'effetto medio dell'interazione con gli altri elettroni.

Osserviamo che quando abbiamo sviluppato la teoria delle bande ci siamo limitati a trovare lo spettro del sistema 'elettroni nel reticolo'.

Qui vogliamo risolvere il problema del moto!

Come primo approccio trascuriamo le vibrazioni reticolari, e cioè consideriamo gli ioni fissi nelle posizioni di equilibrio.

Dunque, come detto, il sistema è quello già studiato "in generale" per i cristalli, e in quello studio abbiamo sviluppato la teoria delle bande e abbiamo visto che gli autostati del sistema sono le funzioni di Bloch.

Per ottenere l'evoluzione dello stato di un'elettrone dobbiamo risolvere l'equazione di Schrödinger dipendente dal tempo.

Possiamo dire che le funzioni di Bloch descrivono gli stati stazionari (autostati dell'hamiltoniano) e dunque sono soluzioni particolari dell'equazione di Schrödinger dipendente dal tempo (equazione differenziale).

Per trovare l'evoluzione dinamica (soluzione dell'equazione di Schrödinger dipendente dal tempo) dobbiamo trovare un'opportuna combinazione lineare delle soluzioni stazionarie, 'con le fasi opportune' (fattore di Bloch).

In altre parole bisogna scrivere lo stato :

$$(\vec{r}, t) = \sum_n \int_{B.Z.} d\vec{k} g_n(\vec{k}) \psi_n(\vec{k}, \vec{r}) e^{-i \frac{E_n(\vec{k})}{\hbar} t}$$

dove abbiamo nell'ordine :

una somma su tutte le bande

un'integrazione sulla zona di Brillouin di :

- ° una funzione 'peso' (pacchetto d'onda)
- ° le funzioni di Bloch
- ° la fase che determina l'evoluzione temporale.

Questa è la soluzione più generale.

In pratica abbiamo fatto la 'somma' su tutti gli stati elettronici (tutte le bande e tutti i \vec{k} nella B.z.).

+ ipotesi di campi deboli => una sola banda

Consideriamo la funzione peso $g_n(\vec{k})$.

La dipendenza da n mi dice che al pacchetto d'onda non contribuiscono gli stati di una sola banda, ma di più bande, e questo diventa interessante quando l'elettrone, sottoposto al campo esterno possa fare delle transizioni da una banda ad un'altra (come abbiamo visto con la radiazione elettromagnetica).

Ma molte volte i campi che applichiamo (anche se per il momento non li abbiamo ancora introdotti) sono campi deboli, tali da non fornire l'energia sufficiente all'elettrone per superare la gap tra una banda e l'altra.

Attenzione che qui non si parla di energia in termini di frequenza, perché qui si sta pensando a campi statici (ricordiamo che vogliamo ricavare la legge di Ohm).

Dunque si deve pensare all'energia in termini di intensità del campo.

Allora una delle approssimazioni che possiamo fare è quella di supporre appunto che il campo sia abbastanza debole da considerare un pacchetto formato da elettroni appartenenti ad una sola banda.

In altre parole togliamo la somma su n .

(parentesi : ionizzazione a freddo dell'atomo. Se applichiamo un campo statico ad un atomo, questo si polarizza. Se il campo elettrico è abbastanza intenso, si riesce a ionizzare l'atomo. Questo significa che l'elettrone passa da uno stato atomico ad uno stato di particella libera. In questo modo si distrugge la struttura dell'atomo. Per fare un parallelo col nostro discorso, noi stiamo dicendo che il campo è debole, e dunque non è possibile per l'elettrone passare da una banda all'altra. Questo fenomeno fu studiato da Frantz e Keldish. Il secondo era un fisico sovietico, attivo negli anni trenta, (accademia sovietica delle scienze, persona di un certo spessore politico e scientifico)).

In definitiva scriviamo :

$$(\vec{r}, t) = \int_{B.z.} d\vec{k} g_n(\vec{k}) \psi_n(\vec{k}, \vec{r}) e^{-i \frac{E_n(\vec{k})}{\hbar} t}$$

+ momento cristallino dell'elettrone

Teniamo presente che quando introdurremo anche il campo elettrico, il nostro scopo sarà di 'andare a parare' ad una descrizione classica del moto del pacchetto d'onda.

Dunque dobbiamo essere in grado di associare al pacchetto d'onda, se non proprio il momento, almeno un *momento cristallino* medio dell'elettrone, che sia 'ben definito'.

Infatti il teorema di Ehrenfest è basato proprio sul dare significato al momento medio (e alla posizione media).

Dunque dobbiamo 'dare' all'elettrone un momento (almeno 'momento cristallino') ben definito.

La funzione $g_n(\vec{k})$, pur avendo fissato la banda, è comunque per il momento una funzione arbitraria. Allora, per dare un momento cristallino 'definito' all'elettrone dobbiamo scegliere questa

funzione 'molto piccata' all'interno della zona di Brillouin, cioè non nulla solo in una zona dello spazio \vec{k} piccola rispetto alla zona di Brillouin.

In questo modo il momento cristallino medio è ben definito.

+ estensione del pacchetto d'onda (dimensioni dell'elettrone)

Vogliamo capire che cosa comporta questa cosa nello spazio 'diretto'.

Chiamiamo k il raggio della zona (che supponiamo sferica) su cui la $g_n(\vec{k})$ è non nulla (il prof dice 'dispersione') e chiamiamo k_{BZ} la dimensione lineare della zona di Brillouin (una sorta di raggio medio della zona di Brillouin).

Se approssimiamo la zona di Brillouin con un a sfera la nostra ipotesi di momento cristallino 'ben definito' si esprime richiedendo che

$$k \ll k_{BZ}.$$

Adesso valutiamo la nostra funzione d'onda soluzione dell'equazione dinamica in due punti che distano tra loro per un vettore del reticolo diretto, cioè passiamo da

$$(\vec{r}, t) = \int_{B.Z.} d\vec{k} g_n(\vec{k}) \psi_n(\vec{k}, \vec{r}) e^{-i \frac{E_n(\vec{k})}{\hbar} t}$$

a

$$(\vec{r} + \vec{R}, t) = \int_{B.Z.} d\vec{k} g_n(\vec{k}) \psi_n(\vec{k}, \vec{r} + \vec{R}) e^{-i \frac{E_n(\vec{k})}{\hbar} t};$$

applicando il teorema di Bloch si ha, per la singola funzione di Bloch :

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

e dunque per tutta la funzione d'onda (pacchetto d'onda) :

$$(\vec{r} + \vec{R}, t) = \int_{B.Z.} d\vec{k} g_n(\vec{k}) \psi_n(\vec{k}, \vec{r}) e^{i \left[\vec{k} \cdot \vec{R} - \frac{E_n(\vec{k})}{\hbar} t \right]}.$$

Ora, se consideriamo la funzione $(\vec{r} + \vec{R}, t)$ come funzione di \vec{R} , possiamo dire che questa è la trasformata di Fourier della $g_n(\vec{k})$ (moltiplicata per la funzione di Bloch e per 'il propagatore').

Questo non è del tutto corretto perché la \vec{R} è una variabile discreta (reticolo diretto) (e anche perché c'è la funzione di Bloch e il propagatore, o no?).

Comunque possiamo almeno trarne delle conclusioni sull'ordine di grandezza della zona dello 'spazio diretto' in cui la $(\vec{r} + \vec{R}, t)$ è non nulla.

Infatti sappiamo che se una funzione è non nulla su un intervallo k la sua trasformata è non nulla

su un intervallo $r \approx 1/k$.

Allora si ha

$$r \approx \frac{1}{k} \gg \frac{1}{k_{Bz}} \approx 10^{-8} \text{ cm.}$$

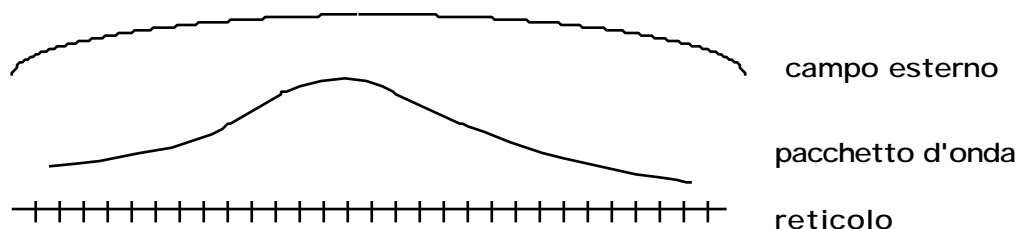
Questo significa che il pacchetto d'onda, cioè la funzione d'onda dell'elettrone che evolve nel tempo, ha una larghezza (nello spazio 'diretto') che è 'grande' rispetto all'inverso della zona di Brillouin.

In altre parole il pacchetto d'onda ha un'estensione che è *grande rispetto al parametro reticolare*.

Consideriamo adesso il campo esterno costante. Se vogliamo rientrare nelle ipotesi del teorema di Ehrenfest dobbiamo richiedere che il campo sia essenzialmente costante rispetto a questo pacchetto d'onda.

Dunque la 'gerarchia' delle dimensioni lineari deve essere :
 variazione del campo
 dimensione del pacchetto d'onda
 parametro reticolare.

Graficamente :



Ricapitolando le informazioni che abbiamo su dimensione e momento dell'elettrone nel reticolo sono le seguenti :

- il pacchetto d'onda (che descrive l'elettrone) ha un momento cristallino ben definito se la $g_n(\vec{k})$ è opportunamente piccata
- l'estensione nello spazio 'reale' (spazio diretto) è molto più grande di una cella elementare.

Osserviamo che il secondo fatto significa che se mi sposto da una cella a quella vicina, il valore della funzione d'onda (pacchetto d'onda) non cambia di molto. Questo allora giustifica il fatto che prima abbiamo confuso la variabile \vec{R} (vettore del reticolo) con una variabile continua, ai fini del 'calcolo della trasformata del pacchetto'.

+ velocità di gruppo del pacchetto d'onda

Fatte queste premesse, possiamo affrontare il problema della dinamica dell'elettrone.

La velocità di gruppo di un pacchetto d'onda è data in generale dal gradiente della relazione di dispersione :

$$\vec{v}_g = \vec{\nabla}_{\vec{k}} \epsilon(\vec{k}).$$

Utilizzando la relazione tra energia e frequenza (pulsazione) $E = \hbar \omega$ si ha :

$$\vec{V}_{g,n} = \frac{1}{\hbar} \nabla_{\vec{k}} E_n(\vec{k}) \quad (\text{velocità di gruppo})$$

(questo fatto è stato trattato ad istituzioni studiando la particella libera (vedi), mentre già a Fisica Generale I nella trattazione classica delle onde si è visto che la velocità di gruppo di un pacchetto d'onda è uguale al gradiente della relazione di dispersione (vedi)).

+ equazioni dinamiche

Per adesso abbiamo detto che l'elettrone ha un momento cristallino definito, per come abbiamo scelto la funzione $g_n(\vec{k})$. Tuttavia noi siamo interessati allo studio del moto degli elettroni (nel campo esterno), e dunque ci interessa l'equazione di moto.

(il prof qui dice «l'equazione di moto del momento cristallino», ma credo che si sia confuso : voleva dire «equazione di moto dell'elettrone», credo)

Tuttavia dobbiamo ricordare che il momento cristallino non è un momento (non ha il significato fisico di momento lineare)!

Inoltre adesso è venuto il momento di invocare il teorema di Ehrenfest e il principio di corrispondenza : affronteremo il problema del moto in formalismo classico, usando come variabili dinamiche i valori di aspettazione che escono fuori dal modello quantistico. Le variabili dinamiche che utilizzeremo sono la velocità di gruppo e il momento cristallino. Anche se il momento cristallino non è il momento lineare dell'elettrone, questa è comunque una buona coppia di variabili per la dinamica Hamiltoniana.

Supponiamo di avere un campo elettrico, che per semplicità prendiamo statico. Questo campo elettrico agisce sull'elettrone con una forza, e dunque fa un lavoro. Il lavoro che il campo elettrico compie sull'elettrone nell'intervallo infinitesimo dt lo possiamo scrivere come il prodotto della forza (campo per carica) per lo spostamento. Lo spostamento a sua volta lo scriviamo come prodotto di velocità di gruppo per il tempo dt in questione. In definitiva :

$$-e \vec{E} \cdot \vec{V}_{g,n} dt \quad (\text{lavoro del campo elettrico sull'elettrone})$$

ma che fine fa questo lavoro? Questo lavoro si traduce in una variazione di energia dell'elettrone nel cristallo :

$$-e \vec{E} \cdot \vec{V}_{g,n} dt = dE_n(\vec{k})$$

adesso scriviamo il differenziale dell'energia come gradiente rispetto a \vec{k} per il differenziale di \vec{k} :

$$-e \vec{E} \cdot \vec{V}_{g,n} dt = \nabla_{\vec{k}} E_n(\vec{k}) \cdot d\vec{k}$$

e, utilizzando l'espressione trovata per la velocità di gruppo : $\vec{V}_{g,n} = \frac{1}{\hbar} \nabla_{\vec{k}} E_n(\vec{k})$, possiamo

scrivere

$$-e \vec{E} \cdot \vec{V}_{g,n} dt = \hbar \vec{V}_{g,n} \cdot d\vec{k}$$

$$(\hbar d\vec{k} - e \vec{E} dt) \cdot \vec{V}_{g,n} = 0.$$

Questa equazione, insieme all'espressione della velocità di gruppo come gradiente della $E(\mathbf{k})$, rappresentano due relazioni che legano la velocità di gruppo al momento cristallino, e dunque saranno le due equazioni della dinamica :

$$\begin{cases} \vec{V}_{g,n} = \frac{1}{\hbar} \nabla_{\vec{k}} E_n(\vec{k}) \\ (\hbar d\vec{k} - e \vec{E} dt) \cdot \vec{V}_{g,n} = 0 \end{cases} \quad (\text{equazioni dinamiche (1^a versione)})$$

Per soddisfare la seconda equazione ci sono due possibilità : o il primo fattore è identicamente nullo, o è sempre perpendicolare alla velocità di gruppo. Non è invece possibile che sia identicamente nulla la velocità di gruppo, (infatti è nulla solo nei punti critici (ricordiamo che i punti critici sono per definizione i punti dello spazio \mathbf{k} in cui è nullo il gradiente della $E(\mathbf{k})$).

Il prof non porta avanti questi conti, che pare siano lunghi e impicciosi. L'esito è che si riesce a dimostrare che :

- se il campo magnetico è nullo, il primo fattore è identicamente nullo :

$$\hbar d\vec{k} - e \vec{E} dt = 0$$

e quindi

$$\hbar \frac{d\vec{k}}{dt} = e \vec{E}$$

- se è presente un campo magnetico si ha il secondo caso : i due fattori sono sempre perpendicolari

$$(\hbar d\vec{k} - e \vec{E} dt) \perp \vec{V}_{g,n}.$$

E' possibile esprimere entrambi i risultati con un'unica relazione :

$$\hbar \frac{d\vec{k}}{dt} = e \left(\vec{E} + \frac{1}{c} \vec{V}_{g,n} \times \vec{B} \right).$$

In definitiva le equazioni dinamiche per il sistema sono

$$\left\{ \begin{array}{l} \vec{V}_{g,n} = \frac{1}{\hbar} \nabla_{\vec{k}} E_n(\vec{k}) \\ \hbar \frac{d\vec{k}}{dt} = -e \left(\vec{E} + \frac{1}{c} \vec{V}_{g,n} \times \vec{B} \right) \end{array} \right. \quad (\text{equazioni dinamiche})$$

dove ricordiamo che la prima è la 'definizione' di velocità di gruppo del pacchetto d'onda, mentre la seconda l'abbiamo ottenuta imponendo che il lavoro fatto dai campi esterni è uguale alla variazione di energia dell'elettrone, ottenendo un'altra relazione tra velocità di gruppo e momento cristallino \vec{k} .

Nonostante \vec{k} non sia il momento lineare dell'elettrone, questo sistema di equazioni permette di determinare completamente la traiettoria (nello spazio diretto, o spazio 'reale') dell'elettrone.

(commento mio fatto a lezione, approvato dal prof. : queste sono le equazioni dinamiche nel formalismo hamiltoniano; anche se \vec{k} non è il momento lineare, insieme alla velocità di gruppo costituiscono comunque una coppia di variabili hamiltoniane 'buone' (non mi ricordo l'aggettivo giusto)).

+ commenti sulla seconda equazione dinamica

- Guardando la seconda equazione dinamica potremmo concludere che è l'equazione dinamica di Newton per l'elettrone.

Infatti a sinistra abbiamo \hbar per la massa per l'accelerazione, mentre a destra abbiamo le forze agenti sull'elettrone.

Questo sembrerebbe dirci che $\hbar \vec{k}$ ha il significato fisico di momento, contrariamente a quanto sappiamo!

Tuttavia, a ben vedere, il membro di destra non rappresenta tutte le forze agenti sull'elettrone, perché non tiene conto delle forze dovute al reticolo. Si tratta solo delle **forze dovute ai campi esterni** :

$$\hbar \frac{d\vec{k}}{dt} = \vec{F}_{\text{ext}}.$$

Dunque in realtà questa non è l'equazione dinamica di Newton, e 'non ci stupisce' che il primo membro non è il momento lineare dell'elettrone!.

- Osserviamo che la seconda equazione dinamica è un'equazione differenziale del prim'ordine in forma normale per \vec{k} , in quanto $\vec{V}_{g,n}$ dipende solo da \vec{k} e non dalle derivate di \vec{k} .

Quindi da questa seconda equazione, assegnato un valore iniziale, è possibile determinare una funzione $\vec{k}(t)$ (momento cristallino in funzione del tempo).

Sostituendo questa funzione nella prima equazione, è possibile ottenere la velocità di gruppo dell'elettrone (nello spazio reale) in funzione del tempo.

Dunque a quel punto, integrando, è possibile risalire alla legge oraria dell'elettrone!

(a meno di una posizione iniziale).

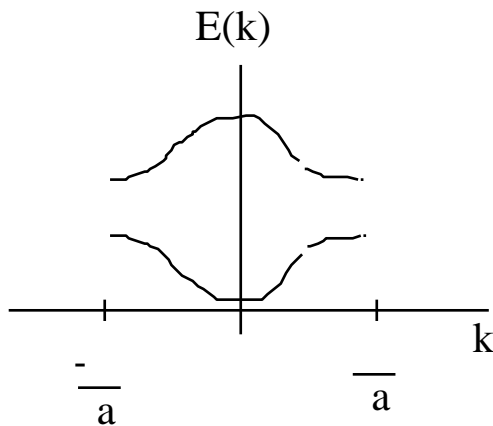
(Notare che il reticolo non è invariante per traslazione, in quanto è presente un campo. Sebbene il campo sia (quasi) costante lungo il reticolo, il potenziale ad esso associato non lo è affatto, e dunque questo rompe l'invarianza per traslazione originaria del reticolo. Dunque la posizione iniziale è un dato necessario per conoscere la legge oraria!)

- Osserviamo infine che apparentemente è scomparsa qualunque 'informazione sul reticolo'. In altre parole queste equazioni sembrano non tenere conto dell'esistenza del reticolo, cioè l'esistenza del reticolo sembrerebbe non avere effetti sul sistema.

+ primo tentativo di equazione per $k(t)$ (modello unidimensionale)

Per 'rintracciare' gli effetti del reticolo, studiamo un modellino unidimensionale.

A suo tempo abbiamo già studiato le bande di un reticolo unidimensionale :



Per semplicità supponiamo che il campo magnetico sia nullo e che il campo elettrico sia costante.

La seconda equazione dinamica per k diventa

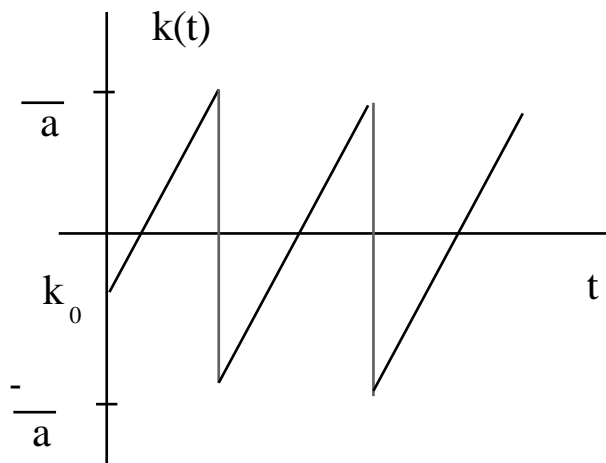
$$\boxed{\hbar \frac{dk}{dt} = - e E} \quad (\text{primo tentativo di equazione per } k(t)).$$

Risolvendo per semplice integrazione quest'equazione differenziale otteniamo la seguente espressione della $k(t)$:

$$k(t) = k_0 - \frac{e E}{\hbar} t.$$

A questo punto interviene il fatto che (a causa dell'invarianza per traslazione del reticolo, cioè del fatto che i punti reticolari devono per definizione essere equivalenti) il momento cristallino deve essere periodico, cioè assumere gli stessi valori nelle celle di Brillouin contigue (riduzione alla prima zona di Brillouin).

Allora questo andamento lineare deve essere 'periodicizzato' del modo seguente :



Dunque $k(t)$ è una funzione periodica (tra un pò ne calcoliamo anche il periodo).

+ velocità di gruppo e legge di Ohm

A questo punto possiamo finalmente vedere a quale descrizione fisica riguardo alla conduzione porta questo primo tentativo.

Vedremo che ancora siamo lontani dalla legge di Ohm!

Sostituiamo questa espressione di $k(t)$ nella prima equazione dinamica :

$$V_{g, n} = \frac{1}{\hbar} \frac{d E_n(k)}{d k}.$$

Se $k(t)$ è una funzione periodica, lo è anche la velocità di gruppo.

$$V_{g, n} = \frac{1}{\hbar} \frac{d E_n(k)}{d k}.$$

(A me quest'ultima affermazione non mi sembra 'immediata'. Comunque osserviamo che la $E[k(t)]$ è una 'funzione di funzione', se $k(t)$ è periodica, allora anche $E[k(t)]$ è periodica rispetto a t . Tuttavia la derivata è rispetto a $k...$)

In definitiva questi conti prevedono una **corrente periodica**, e dunque una situazione molto diversa dalla legge di Ohm.

Tra l'altro la velocità di gruppo è a media nulla, in quanto la $E_n(k)$ è simmetrica, come sappiamo già da quando abbiamo sviluppato la teoria delle bande (vedi oltre per un grafico).

Ricapitolando, se applichiamo al metallo un campo costante, istante per istante abbiamo una corrente non nulla, periodica nel tempo; se osserviamo un valore medio nel tempo avremo una corrente nulla.

Poiché il periodo (come calcoliamo tra poco) è molto piccolo, a meno di avere un apparato di misura molto pronto, secondo questi conti a campo costante corrisponde corrente nulla!

Per calcolare il periodo osserviamo che l'ampiezza dell'oscillazione del momento cristallino k nello 'spazio reciproco' è :

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

e dunque, utilizzando la funzione

$$k(t) = k_0 - \frac{eE}{\hbar} t$$

si ha

$$k = k(T) - k(0)$$

$$\frac{2}{a} = k_0 - \frac{eE}{\hbar} T - k_0$$

$$\frac{2}{a} = - \frac{eE}{\hbar} T$$

$$T = - \frac{2}{a} \frac{\hbar}{eE}$$

da cui, per campi elettrici "ordinari" si ha la seguente stima del periodo :

$$T = \frac{2}{a} \frac{\hbar}{eE} \approx 10^{-9} \text{ sec} \quad (\text{periodo della corrente periodica}).$$

Comunque, anche se per il momento non abbiamo ancora ritrovato la legge di Ohm, abbiamo risposto in qualche modo alla domanda 'dove sono gli effetti del reticolo'.

In altre parole abbiamo visto in che modo, tramite la struttura a bande dell'energia, che a sua volta scaturisce dalle proprietà del reticolo, gli ioni 'influenzano' il moto degli elettroni nel metallo.

Comunque per il momento non siamo riusciti a far venire fuori nessun 'termine viscoso'.

Senza 'viscosità' tra l'altro, avremmo anche quest'anomalia : se togliamo il campo, la $k(t)$ rimane costante

$$k(t) = k_0$$

e questo significa che, a meno che k_0 è un punto critico, la velocità di gruppo $V_{g,n} = \frac{1}{\hbar} \frac{dE_n(k)}{dk}$ è

non nulla : campo nullo, velocità di gruppo (corrente) non nulla!

Evidentemente non abbiamo considerato tutti gli effetti degli ioni sul moto degli elettroni; in particolare non forniscono (ancora) un meccanismo di urto.

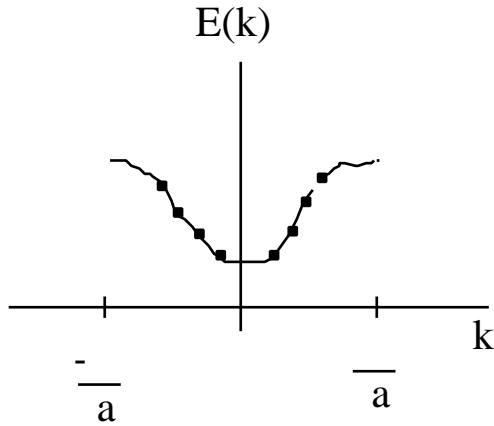
+ modello a più elettroni

Un primo miglioramento del modello può essere quello di non considerare un elettrone isolato, ma di tenere conto della presenza di molti elettroni.

Cominciamo col domandarci come si dispongono (in energia) gli elettroni quando ancora non abbiamo applicato il campo.

Il criterio è che la disposizione minimizzi l'energia (supponiamo di stare allo zero assoluto di temperatura, e dunque col sistema nello stato fondamentale).

Allora la disposizione deve essere simmetrica nella banda (seguendo un criterio di 'riempimento' analogo agli orbitali atomici, perché vige il principio di esclusione di Pauli) :



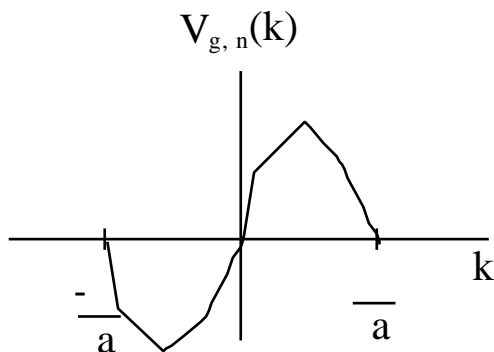
Dunque abbiamo tanti elettroni nella regione a k negativo quanti nella regione a k positivo.

Se il campo elettrico è nullo, il momento cristallino di ogni elettrone è costante.

D'altra parte la velocità (velocità di gruppo), ricordando la relazione (prima equazione dinamica) :

$$V_{g, n}(k) = \frac{1}{\hbar} \frac{d E_n(k)}{d k},$$

ha un andamento del tipo



cioè tale che le velocità per i due elettroni che hanno rispettivamente momento cristallino k e $-k$ sono uguali e opposte.

Dunque, senza campo elettrico, la corrente totale è nulla.

Applichiamo il campo elettrico.

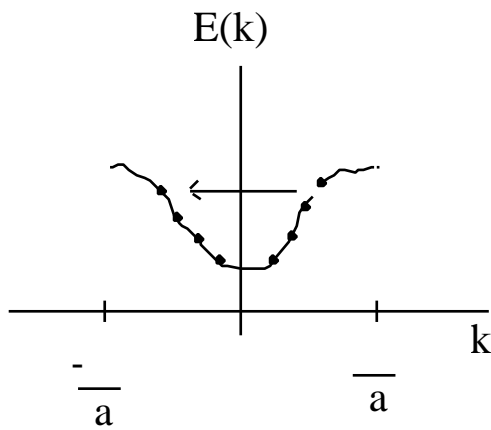
La legge oraria avrà per ogni elettrone la stessa espressione che abbiamo trovato prima per un solo elettrone :

$$k_i(t) = k_{0i} - \frac{eE}{\hbar} t.$$

Questo significa che tutti gli elettroni hanno la stessa evoluzione temporale, a parte la 'posizione' (sul grafico dell'energia) iniziale, che abbiamo visto è diversa per ognuno : nello stesso intervallo di tempo la variazione di k è la stessa per ogni elettrone

$$k_i(t) - k_{0i} = - \frac{eE}{\hbar} t.$$

Questo significa che l'evoluzione nel tempo della configurazione degli elettroni (in energia) è tale che tutti si spostano 'in paranza' :



e non si verifica mai che due elettroni hanno lo stesso valore di k (principio di esclusione di Pauli). Ogni elettrone 'spazza' tutta la banda.

Dunque ogni elettrone dà origine ad una corrente periodica a media nulla.

Sommando tutte queste correnti ottengo una corrente complessiva che sarà anch'essa una **corrente periodica e a media nulla**.

Insomma, anche avendo introdotto più elettroni, continuiamo a non ottenere la legge di Ohm.

C'è un'unica novità : se il numero di elettroni è tale che la banda è completamente piena, quando andiamo ad applicare il campo elettrico, tutti gli elettroni si spostano, ma la configurazione in pratica non cambia.

Dunque nel caso di banda piena si ha **corrente nulla**.

Il prof ci dice che questa osservazione è molto importante, perché si vedrà che la differenza tra isolanti e metalli viene proprio da questa circostanza.

+ modello a tre dimensioni

Proviamo a guardare un pò un modello a tre dimensioni.

Purtroppo a tre dimensioni non cambia sostanzialmente niente.

Le equazioni a tre dimensioni sono le stesse, salvo considerare grandezze vettoriali :

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

e dunque

$$\vec{k}_i(t) = \vec{k}_{0i} - \frac{e \vec{E}}{\hbar} t.$$

La zona di Brillouin è una regione tridimensionale, comunque limitata : quando l'elettrone arriva a bordo zona bisogna 'trasportarlo' (cioè 'farlo riapparire') nel punto 'simmetrico' sul bordo opposto. La differenza è che il moto non è semplicemente periodico, perché a tre dimensioni non c'è necessariamente simmetria, e dunque l'elettrone non riappare semplicemente 'dall'altra parte'. Il prof dice che succede come per una palla da biliardo che quando arriva su una sponda 'rimbalza' in un altro punto.

A me sembra molto più calzante il paragone con Pacman (il videogioco)!

Ad ogni modo si ottiene una **corrente variabile nel tempo**. Quello che si può dire è che le componenti della corrente sono periodiche, ma ogni componente ha un periodo diverso.

Comunque non si ha una corrente stazionaria, come prevederebbe la legge di Ohm.

Inoltre si vede che più o meno, se si fa la media su lunghi periodi (o 'su molti periodi', il prof non è chiaro) la media della corrente è nulla.

Inoltre, anche a tre dimensioni se la banda (o la zona di Brillouin) è completamente piena si ha corrente nulla.

+ secondo tentativo di equazione per $k(t)$: ruolo dei fononi

Possiamo concludere che gli ioni, se li consideriamo fissi sulle posizioni di equilibrio, non riescono a frenare, a togliere energia agli elettroni.

Allora a questo punto l'idea è di non considerare gli ioni nelle posizioni di equilibrio.

Se uno ione si spostasse fuori dalla sua posizione di equilibrio, la periodicità del reticolo sarebbe distrutta.

Ma le vibrazioni fanno proprio questo.

E questo è coerente col fatto che abbiamo detto in precedenza : così come per il neutrone, l'elettrone può interagire con le vibrazioni reticolari, assorbendo o emettendo *fononi*.

Poiché le energie dei fononi sono molto piccole rispetto alle gap di energia (decimi o centesimi di elettronvolt, rispetto a unità o decine di elettronvolt), sicuramente l'effetto degli 'urti' con le vibrazioni reticolari è quello di lasciare gli elettroni nella stessa banda, e questo non 'tradisce' l'approssimazione di base che abbiamo fatto (la struttura a bande).

Allora portiamo avanti l'idea che il **meccanismo di urto** che alla base della forza viscosa è un 'urto con le vibrazioni reticolari' (urto elettrone - fonone).

Ripetiamo che le oscillazioni degli ioni 'rompono' la struttura reticolare.

Allora se le vibrazioni sono responsabili degli urti, si dovrebbe avere un effetto analogo 'rompendo' la periodicità del reticolo con delle impurezze (drogaggio).

Per non alterare la situazione della carica di valenza (donori, accettori) supponiamo di sostituire un atomo della stessa valenza. Ad esempio in un reticolo di silicio sostituiamo un atomo di carbonio o di germanio.

Un'altra cosa che in un certo senso 'rompe la periodicità del reticolo' è la presenza dei bordi del

reticolo. Dunque in qualche modo anche gli effetti di bordo potrebbero essere responsabili di 'effetti di urto' (**forza viscosa**).

Riassumendo, abbiamo un sistema di elettroni che si muovono in un potenziale periodico, e vogliamo descrivere gli effetti dell'iterazione 'aggiuntiva' degli elettroni con le vibrazioni reticolari e con le impurezze mediante un termine viscoso.

L'idea non è 'peregrina' : se pensiamo ad un corpo che si muove nell'aria, da un punto di vista microscopico abbiamo dei processi di urto, che scambiano momento tra corpo in movimento e molecole d'aria, ma globalmente (macroscopicamente) descriviamo tutto questo processo con una forza viscosa, che è proporzionale alla velocità.

Questo dà conto del fatto che quando la velocità è nulla non si ha forza : gli urti sono casuali, avvengono in tutte le direzioni, e dunque la somma è nulla; se il corpo si mette in moto la velocità relativa rispetto alle molecole è diversa sul fronte del moto che in coda (pensare alla velocità apparente) e dunque la somma non è più nulla.

In definitiva il termine viscoso ha segno opposto ed è proporzionale alla velocità del corpo.

Nel modello quantistico la velocità è la *velocità di gruppo* del pacchetto d'onda.

Nei conti che abbiamo fatto noi (approssimazione quasi-classica, teorema di Ehrenfest) abbiamo studiato l'evoluzione del momento cristallino (abbiamo cioè seguito la seconda equazione, piuttosto che la prima, in cui compare la velocità di gruppo).

Ma il momento cristallino (numero d'onda) ha 'l'inconveniente' che non rappresenta il momento dell'elettrone! : non possiamo dire che la forza viscosa è del tipo $\hbar \frac{\vec{k}}{m}$!

Oltretutto, se facessimo 'finta di niente' e provassimo a impostare comunque un'equazione dinamica (formalismo Newtoniano) usando \vec{k} come momento dell'elettrone, incorreremmo in un problema.

Vediamo : l'equazione 'di Newton' sarebbe

$$\hbar \frac{d\vec{k}}{dt} = - \frac{\hbar}{m} \vec{k} - e \vec{E} \quad (\text{secondo tentativo di equazione per } \vec{k}(t))$$

risolvendo avremmo :

$$\vec{k}(t) = \vec{k}_0 e^{-t/\tau} - e \frac{\vec{E}}{\hbar} \tau .$$

problema

Il problema che ha questa soluzione è che dopo un transiente (che tra l'altro è molto breve, 10^{-13} sec) quando il termine esponenziale è andato a zero, avremmo che \vec{k} è costante ed è uguale per tutti gli elettroni! Ma questo mette in discussione il principio di esclusione di Pauli!

Dunque questo conferma, se ce ne fosse bisogno, che \vec{k} non è il momento.

+ la massa efficace

Fin'ora non abbiamo tenuto conto di una grandezza importante che 'sovrintende' al moto degli elettroni in un potenziale periodico.

Torniamo alle equazioni dinamiche

$$\begin{cases} \vec{V}_{g,n} = \frac{1}{\hbar} \nabla_{\vec{k}} E_n(\vec{k}) \\ \hbar \frac{d\vec{k}}{dt} = -e \left(\vec{E} + \frac{1}{c} \vec{V}_{g,n} \times \vec{B} \right) \end{cases}$$

Poiché abbiamo appurato che l'elettrone non esce dalla banda in cui sta, possiamo togliere l'indice di banda n .

dalla prima equazione, che definisce la velocità dell'elettrone, possiamo tirare fuori l'accelerazione derivando rispetto al tempo. In particolare, per la componente i -esima si ha :

$$a_i = \frac{d v_i}{d t} = \frac{1}{\hbar} \frac{d}{d t} \frac{\partial E(\vec{k})}{\partial k_i}$$

(nota : per alleggerire la notazione, la velocità di gruppo del pacchetto d'onda che rappresenta l'elettrone non la chiamo più $\vec{V}_{g,n}$ ma semplicemente \vec{v}).

Poiché in $E(\mathbf{k})$ la dipendenza dal tempo è solo implicita tramite \mathbf{k} possiamo scrivere

$$\frac{d}{d t} \frac{\partial E(\vec{k})}{\partial k_i} = \sum_j \frac{\partial^2 E(\vec{k})}{\partial k_i \partial k_j} \frac{d k_j}{d t}$$

da cui

$$a_i = \frac{1}{\hbar} \sum_j \frac{\partial^2 E(\vec{k})}{\partial k_i \partial k_j} \frac{d k_j}{d t}$$

Ma dalla seconda delle equazioni dinamiche sappiamo che la derivata rispetto al tempo di \mathbf{k} , come abbiamo avuto modo di osservare anche in precedenza (vedi) è uguale alla risultante delle sole forze 'esterne', cioè dovute ai campi (e non al reticolo), diviso \hbar e dunque possiamo scrivere

$$a_i = \frac{1}{\hbar^2} \sum_j \frac{\partial^2 E(\vec{k})}{\partial k_i \partial k_j} F_{\text{ext } j}$$

Commentiamo quest'equazione :

Per una questione dimensionale, tutto quello che, al secondo membro, moltiplica la forza esterna deve avere le dimensioni dell'inverso di una massa :

$$\left[\frac{1}{\hbar^2} \sum_j \frac{\partial^2 E(\vec{k})}{\partial k_i \partial k_j} \right] = [M^{-1}]$$

ma si tratta per come è scritta, di una 'massa tensoriale'.

Per il teorema di Swartz questo tensore è simmetrico (la derivata mista non dipende dall'ordine di derivazione).

Questa massa in qualche modo descrive l'effetto della forza esterna sul moto (sull'accelerazione) dell'elettrone.

Tuttavia noi sappiamo che sull'elettrone ci sono anche forze dovute al reticolo (sia interazioni con gli ioni che interazioni con le 'vibrazioni reticolari' (i fononi)).

Dunque in qualche modo questi 'effetti del potenziale periodico' stanno 'dentro' questa massa.

In altre parole, se attribuiamo all'elettrone questa massa, questa si comporta all'interno del reticolo come una **particella libera** soggetta solo alle eventuali forze esterne al reticolo.

Questa massa già l'abbiamo incontrata : si tratta della massa efficace (vedi)

$$M_{ij}^{-1} \equiv \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 E(\vec{k})}{\partial k_i \partial k_j} \quad (\text{massa efficace}).$$

Tuttavia all'epoca, quando l'abbiamo definita, questa grandezza aveva un significato 'poco fisico', ed era definita solo negli intorno dei punti critici (ricordiamo brevemente che era legata allo sviluppo in serie di Taylor della $E(\mathbf{k})$ attorno ai punti critici). Tra l'altro ricordiamo che questa 'massa' poteva avere anche segno negativo, a seconda della curvatura della superficie (ipersuperficie) $E(\mathbf{k})$.

Qui invece sta venendo fuori un significato 'più fisico', e non relegato solo nell'intorno dei punti critici : la massa efficace si sta rivelando un elemento determinante della dinamica degli elettroni (nei metalli, o in generale nei solidi?) quando su di essi agiscono forze 'esterne', come ad esempio campi elettromagnetici.

Notiamo che nel semplice esempio unidimensionale abbiamo visto che lo stesso campo elettrico costante aveva effetti dinamici diversi sull'elettrone a centro zona o a bordo zona : a centro zona l'elettrone accelera, mentre a bordo zona l'elettrone rallenta (accelerazione negativa). Tutto questo 'torna' col fatto che a centro zona la $E(\mathbf{k})$ ha concavità verso l'alto e dunque la massa efficace è positiva (accelerazione) mentre a bordo zona la concavità è verso il basso e dunque la massa efficace è negativa (decelerazione).

Insomma, ai fini della dinamica degli elettroni nei metalli non è tanto rilevante la *massa* degli elettroni, quanto la loro *massa efficace*.

Più precisamente, come accennato prima, se attribuiamo all'elettrone la massa efficace, il suo moto nel reticolo è descritto semplicemente come quello di una **particella libera** soggetta solo alle forze esterne al reticolo.

Tuttavia in tutto questo discorso c'è qualche dettaglio 'delicato'.

Ad esempio notiamo che il momento cristallino \mathbf{k} in generale dipende dal tempo, e dunque in linea di principio anche la massa efficace può dipendere dal tempo.

Dunque è una massa ben strana : può essere negativa, è tensoriale, e non è una 'quantità intrinseca' dell'elettrone, ma può in linea di principio, variare.

Potremmo fare riferimento ai valori che assume nei punti critici, che sono dei valori definiti (sebbene tensoriali).

Altra peculiarità, nei punti di flesso la derivata seconda si annulla, e dunque la massa efficace va

all'infinito!

E nella banda che abbiamo visto prima per il caso unidimensionale ci sono due punti di flesso (dove cambia la concavità).

La massa efficace è dunque un'oggetto non semplice, che però ha il grande pregio di 'collegare in maniera facile' le forze dei campi esterni con l'accelerazione dell'elettrone.

+ significato fisico del momento cristallino

Esaminiamo la seguente quantità :

$$X_i = \sum_j M_{ij} v_j.$$

La possiamo vedere come il tensore massa efficace 'staturato' sulle componenti della 'variazione di velocità', dove la velocità è la velocità di gruppo del pacchetto d'onda che rappresenta l'elettrone.

Vediamo che le dimensioni fisiche sono quelle di un momento lineare.

Sottolineamo che la velocità che vi compare è proprio la velocità 'fisica' dell'elettrone (in 'notazione quantistica', nel senso che è la velocità di gruppo del pacchetto d'onda che descrive l'elettrone), mentre la massa è la massa efficace.

Dunque X_i la possiamo considerare come la componente i -esima di qualcosa che è 'quasi' il momento lineare dell'elettrone, tranne che la massa è la massa efficace e al posto della velocità c'è la variazione della velocità (cioè il differenziale).

Possiamo anche dire che X_i è la componente della 'variazione del momento lineare' dell'elettrone (sempre a meno del fatto che la massa è la massa efficace).

(aggiunta mia) Coniando una nuova espressione potremmo chiamarla "variazione del «momento lineare efficace»" (!!).

Facciamo dei conti.

Ricordando che la componente della velocità dell'elettrone (veocità di gruppo) è :

$$v_j \equiv \frac{1}{\hbar} \frac{\partial E(\vec{k})}{\partial k_j}$$

possiamo scrivere

$$X_i = \sum_j M_{ij} \left(\frac{1}{\hbar} \frac{\partial E(\vec{k})}{\partial k_j} \right)$$

e, esplicitando la variazione (differenziale)

$$= \frac{1}{\hbar} \sum_j M_{ij} \sum_l \frac{\partial^2 E(\vec{k})}{\partial k_j \partial k_l} k_l.$$

A questo punto possiamo usare la definizione di massa efficace

$$\begin{aligned}
 &= \hbar \sum_j M_{ij} \sum_l M_{jl}^{-1} k_l \\
 &= \hbar \sum_j \sum_l M_{ij} M_{jl}^{-1} k_l \\
 &= \hbar \sum_l \sum_j M_{ij} M_{jl}^{-1} k_l
 \end{aligned}$$

ma

$$\sum_j M_{ij} M_{jl}^{-1} = \delta_{il}$$

per definizione di tensore inverso, e dunque

$$X_i = \hbar \sum_l \delta_{il} k_l$$

$$X_i \equiv \sum_j M_{ij} v_j = \hbar k_i.$$

Questa relazione dice che X_i , a cui prima abbiamo dato il significato (sostanziale) di ‘variazione di quantità di moto’, è uguale a $\hbar k_i$.

Allora questo fatto può essere utile alla questione del cercare un ‘significato fisico per \vec{k} ’: la cosa più ‘fisica’ che possiamo dire è che :

«la variazione di \vec{k} , moltiplicata per \hbar , è pari alla variazione del momento lineare dell’elettrone, pur di considerare come massa la sua massa efficace».

(significato fisico del momento cristallino)

+ equazione per il ‘momento lineare’ dell’elettrone

Adesso, sulla scorta di questa conclusione sul ‘significato fisico’ del momento cristallino, ritorniamo alla questione di scrivere un’equazione dinamica per l’elettrone in un campo costante che tenga conto del meccanismo di urto.

Ricordiamo che il nostro primo (goffo) tentativo di equazione dinamica è stato (vedi) :

$$\hbar \frac{d \vec{k}}{d t} = - \frac{\hbar \vec{k}}{\tau} - e \vec{E}$$

la cui soluzione è

$$\vec{k}(t) = \vec{k}_0 e^{-t/\tau} - e \frac{\vec{E}}{\hbar},$$

ma abbiamo subito visto che questo tipo di soluzione presenta il grosso problema di prevedere (dopo un breve transiente) lo stesso momento cristallino, costante, per tutti gli elettroni, violando il principio di esclusione di Pauli.

Se adesso invece di prendere $\hbar \vec{k}$ come momento lineare dell'elettrone, prendiamo $\hbar \vec{k}$ come variazione del momento lineare dell'elettrone (pur di scambiare la massa con la massa efficace), abbiamo :

$$\hbar \frac{d \vec{k}}{d t} = - \frac{\hbar \vec{k}}{\tau} - e \vec{E}$$

o più in generale, per una generica 'forza esterna'

$$\hbar \frac{d \vec{k}}{d t} = - \frac{\hbar \vec{k}}{\tau} + \vec{F}_{\text{ext}}$$

(equazione per il momento dell'elettrone).

In questo caso "è lecito" parlare di momento dell'elettrone (pur se con le dovute precisazioni, vedi).

Il prof avverte che tutto questo discorso è "introdotto in maniera plausibile", ma è lungi dall'essere trattato rigorosamente. Per altro la trattazione rigorosa, pur esistendo, esula dai limiti di questo corso.

Vediamo che in questa nuova formulazione dell'equazione per il momento cristallino riusciamo ad ottenere, anche in formalismo quantistico, la legge di Ohm.

Infatti, le soluzioni di quell'equazione dinamica per $\vec{k}(t)$ sono della forma :

$$\vec{k}(t) = \vec{k}_0 e^{-t/\tau} - e \frac{\vec{E}}{\hbar}$$

ma in questo caso vengono meno i problemi che abbiamo visto nel tentativo precedente (vedi).

Infatti il significato di \vec{k} è "variazione di \vec{k} dall'istante iniziale", e dunque per definizione \vec{k}_0 deve essere nullo, quindi il termine transiente è nullo e la soluzione è

$$\hbar \vec{k}(t) = - e \vec{E}$$

$$\vec{k}(t) = - \frac{e \vec{E}}{\hbar} \quad (\text{variazione del momento cristallino})$$

che in definitiva significa che \vec{k} è costante, e uguale per tutti gli elettroni.

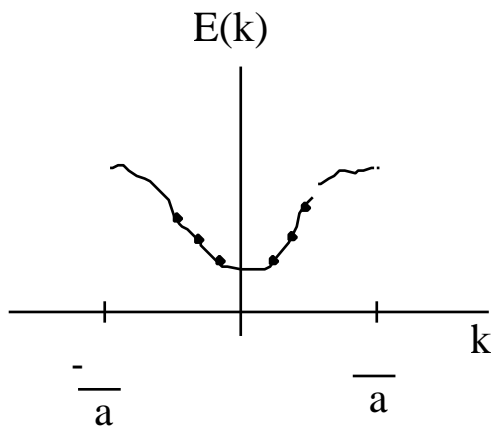
Questo è ben diverso dal dire (come avevamo dovuto concludere, inaccettabilmente, nel tentativo precedente) che il momento cristallino è uguale per tutti gli elettroni.

In questo caso è solo la variazione di momento cristallino che è uguale per tutti gli elettroni, e dunque non viene violato il principio di Pauli!

+ commenti finali e conclusioni (conducibilità elettrica)

Vediamo la descrizione del fenomeno che emerge da quest'ultima trattazione, seguendo l'esempio del caso a una dimensione.

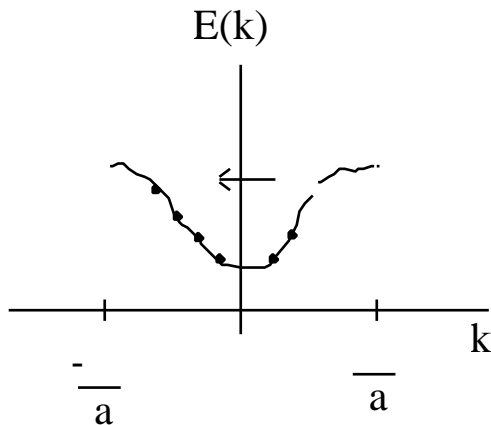
All'inizio, in assenza di campo, la banda è riempita simmetricamente, come già visto in precedenza :



poi, applicando il campo, dall'equazione dinamica sappiamo che il k di ciascun elettrone subisce una variazione, ossia uno 'shift', che è uguale per ogni elettrone, ed è costante nel tempo!

(notiamo che abbiamo risolto entrambi i problemi che abbiamo avuto nei due tentativi precedenti : nel primo avevamo un moto periodico di $k(t)$, nel secondo avevamo un $k(t)$ costante (dopo un transiente) ma eguale per tutti gli elettroni!)

Dunque, dopo l'accensione del campo elettrico, la banda è riempita in maniera asimmetrica



e questa situazione rimane così indefinitamente (fin quando c'è il campo).

La cosa importante è dunque che la media su tutti gli elettroni del valore di k non è più nulla. In definitiva abbiamo una corrente costante nel tempo.

Dunque siamo finalmente riusciti ad ottenere con un modello quantistico la **legge di Ohm**.

Osserviamo che il fatto che quando la banda è piena non si ha corrente rimane valido. Tuttavia potrebbe aversi il caso che un'interazione esterna abbastanza energetica sia in grado di far passare un elettrone ad una banda più alta, saltando la gap (abbiamo visto che in ogni caso i fononi non sono in grado di fare questo). In questo caso si potrebbe avere corrente.

Il prof fa una digressione sulla possibilità di ionizzare un cristallo con un campo elettrico abbastanza forte (effetto termoionico) in maniera simile alla ionizzazione a freddo degli atomi.

In virtù della relazione

$$\sum_j M_{ij} v_j = \hbar k_i$$

riscriviamo l'equazione dinamica (per semplicità consideriamo il caso unidimensionale) :

$$\boxed{M \frac{d v}{d t} = - \frac{M v}{T} - e E} \quad (\text{equazione dinamica 'definitiva' per gli elettroni})$$

da cui

$$v = - \frac{e E}{M}$$

dove v è la variazione di velocità dell'elettrone e M è la massa efficace.

In questo 'formalismo' cerchiamo di stimare lo squilibrio che il campo elettrico va a creare nella configurazione degli elettroni.

Ricordiamo che il periodo della corrente oscillante T , che abbiamo trovato nel caso senza forza viscosa, era dell'ordine di 10^{-9} sec, e rappresentava il tempo necessario all'elettrone per attraversare tutta la banda (prima zona di Brillouin).

Nel caso in esame invece, il tempo caratteristico è il tempo medio tra un urto elettrone-fonone e l'altro, ed è dell'ordine di 10^{-13} sec.

Dunque il tempo τ , che è il tempo in cui il transiente va a zero e k assume il valore finale

$$k = - \frac{e E}{\hbar} \tau \quad \text{è molto minore del tempo } T \text{ che impiega l'elettrone a percorrere tutta la banda.}$$

Se i tempi stanno in questa relazione, stanno nella stessa relazione i tratti percorsi nello spazio \vec{k} , e dunque si ha

$$\frac{e E}{\hbar} \ll k = \frac{2}{a}.$$

Quindi questo significa che lo “squilibrio” tra la distribuzione degli elettroni da un lato e dall’altro della banda di energia (zona di Brillouin) è piccolo, dopotutto.

Ma questo è rilevante ai fini della corrente.

Ai fini della corrente danno contributo solo gli elettroni ‘squilibrati’, cioè quelli che non hanno dei corrispettivi simmetrici dall’altro lato della banda!

Dunque i valori della massa efficace che mi interessano, ai fini della corrente, sono solo i valori che essa assume in vicinanza della superficie di Fermi (se lo squilibrio è piccolo, questo significa che gli elettroni ‘squilibrati’ non si discostano molto dalla superficie di Fermi).

Allora, nell’espressione

$$v = - \frac{e E}{M}$$

la massa efficace da considerare è quella vicino alla superficie di Fermi o, approssimando, quella sulla superficie di Fermi.

Ciò posto, la corrente è

$$j = -n e v = \frac{n e^2}{M} E.$$

Da ciò deriva che la conducibilità elettrica è

$$\boxed{= \frac{n e^2}{M}} \quad (\text{conducibilità elettrica (quantistica)})$$

dove in prima approssimazione la massa efficace da considerare è quella calcolata nei pressi della superficie di Fermi.

Notiamo che dunque abbiamo ottenuto la stessa forma della conducibilità elettrica ottenuta con l’approccio classico (vedi) :

$$= \frac{n e^2}{m}$$

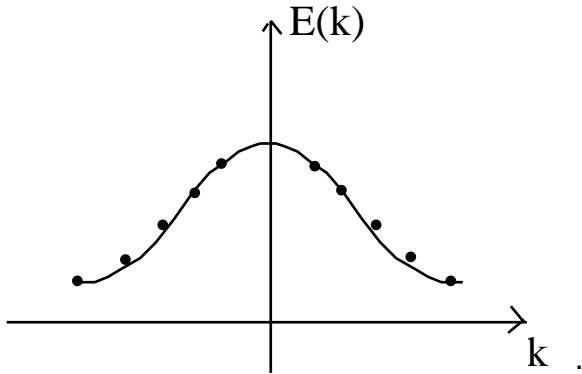
tranne che nel caso quantistico bisogna considerare la massa efficace al posto della massa dell’elettrone.

Questo tra l’altro, poiché la massa efficace può essere negativa, dà ragione del fenomeno per cui in alcune condizioni, applicando un campo si ottiene corrente che va nel senso opposto. Questo fenomeno classicamente non si potrebbe spiegare!

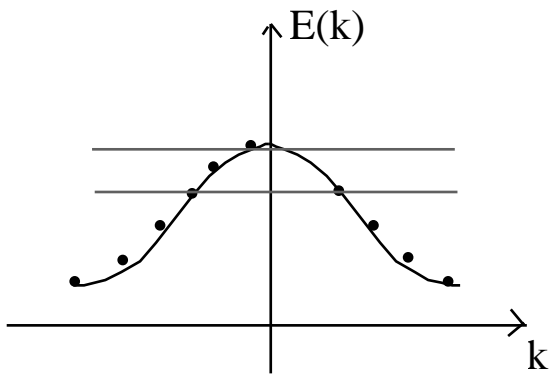
- **Lacune**

Dunque per calcolare la corrente abbiamo bisogno di conoscere il valore della massa efficace per i valori di k degli elettroni 'squilibrati', che sono responsabili per la corrente.

Supponiamo di avere una banda quasi piena (questa volta la facciamo con la concavità verso il basso, tanto per cambiare) :



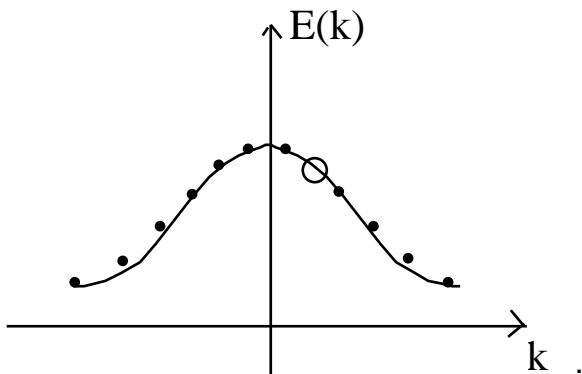
Quando applichiamo un campo elettrico costante si crea lo squilibrio :



Dunque per calcolare la corrente a noi interessa il valore della massa efficace nella regione dove c'è il disequilibrio.

Per semplicità consideriamo il caso estremo in cui la banda è tutta completamente occupata tranne che per un solo stato non occupato.

Quando si applica il campo esterno la situazione è del tipo



La corrente si ottiene come somma delle velocità di tutti gli elettroni per la carica del singolo elettrone :

$$\mathbf{j} = -e \sum_i' \vec{v}_i$$

dove l'apice sulla sommatoria significa che la somma è estesa a tutti gli stati della banda tranne uno.

Adesso sottraiamo e sommiamo proprio la velocità di quello stato mancante moltiplicata per la carica dell'elettrone :

$$\mathbf{j} = -e \sum_i' \vec{v}_i - e \vec{v}_{k_l} + e \vec{v}_{k_l}$$

ma in questo modo i primi due termini sono pari alla somma su tutti gli stati della banda, e cioè rappresentano la corrente di una banda completamente piena :

$$\mathbf{j} = -e \sum_i \vec{v}_i + e \vec{v}_{k_l}$$

ma noi sappiamo che la corrente di una banda completamente piena è nulla (la $E(\mathbf{k})$ è simmetrica e dunque le velocità sono antisimmetriche).

In definitiva la corrente è nota a partire dalla velocità che avrebbe il solo 'elettrone mancante', come se questi avesse una carica opposta alla carica dell'elettrone :

$$\mathbf{j} = e \vec{v}_{k_l}$$

Dunque il comportamento di 10^{22} elettroni lo possiamo determinare tramite il comportamento di una sola particella!

* introduzione del concetto di lacuna

A questo punto dobbiamo procurarci i dati essenziali riguardanti questa particella (elettrone mancante), e cioè il 'momento cristallino' \vec{k} , la forma dell'energia di banda $E(\vec{k})$ (relazione di dispersione) e dunque la 'velocità di gruppo'.

* momento cristallino della lacuna

Cominciamo col procurarci il momento cristallino della lacuna (in inglese hall (o hole?)).

Si tratta di calcolare il momento cristallino totale di una banda che sia completamente piena tranne che per un solo elettrone :

$$\vec{k}_h = \sum_i' \vec{k}_i$$

dove al solito la somma primata è estesa a tutti gli stati elettronici tranne uno, il pedice h sta per lacuna (hall).

Anche qui, sommando e sottraendo il momento cristallino dell'elettrone mancante il pedice e sta per 'elettrone (mancante)' :

$$\vec{k}_h = \sum_i' \vec{k}_i + \vec{k}_e - \vec{k}_e = -\vec{k}_e$$

dove anche questa volta il secondo termine completa la somma, che estesa su tutta la banda è nulla (a causa della simmetria della banda stessa).

Dunque il momento cristallino della lacuna è pari al momento cristallino dell'elettrone mancante cambiato di segno.

* energia della lacuna

Vediamo adesso l'energia della lacuna :

$$E_h(\vec{k}_h) = \sum_i E_i(\vec{k}_i) + E_e(\vec{k}_e) - E_e(\vec{k}_e)$$

adesso consideriamo che i primi due termini rappresentano la somma di tutte le energie della banda, cioè l'energia totale di una banda completamente piena, e questa grandezza non dipende dalla lacuna. Possiamo dunque considerarla una costante, che chiameremo E_0 :

$$E_h(\vec{k}_h) = E_0 - E_e(\vec{k}_e)$$

Dunque, anche in questo caso, a parte una costante, l'energia di questa 'particella fittizia' è uguale e opposta all'energia della particella mancante.

* velocità di gruppo della lacuna

Vediamo adesso la velocità di gruppo.

In generale abbiamo definito che :

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

dunque, nel caso della lacuna, è sufficiente calcolare il gradiente dell'energia della lacuna appena vista :

$$\begin{aligned} \vec{v}_{gh} &= \frac{1}{\hbar} \nabla_{\vec{k}_h} E_h(\vec{k}_h) \\ &= \frac{1}{\hbar} \nabla_{\vec{k}_h} [E_0 - E_e(\vec{k}_e)] \end{aligned}$$

e, considerando che $\vec{k}_e = -\vec{k}_h$ e dunque $E_e(\vec{k}_e) = -E_h(\vec{k}_h)$, il segno meno davanti all'energia 'se ne va' con quest'altro segno meno, e si ha :

$$\vec{v}_{gh} = \frac{1}{\hbar} \nabla_{\vec{k}_e} E_e(\vec{k}_e)$$

che ci dice che la velocità di gruppo della lacuna è esattamente quella dell'elettrone mancante, con

lo stesso segno.

* massa efficace della lacuna

Vediamo adesso la massa efficace.

in generale abbiamo definito :

$$M_{ij}^{-1} \equiv \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 (\vec{k})}{\partial k_i \partial k_j}$$

e dunque per la lacuna

$$\begin{aligned} M_{ij, h}^{-1} &= \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 {}_h(\vec{k}_h)}{\partial k_{i, h} \partial k_{j, h}} \\ &= \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial}{\partial k_{i, h}} \frac{\partial {}_h(\vec{k}_h)}{\partial k_{j, h}} \end{aligned}$$

adesso, se sostituiamo al momento cristallino della lacuna il momento cristallino dell'elettrone mancante si ha :

$$\begin{aligned} &= \frac{1}{\hbar^2} \left(-\frac{\partial}{\partial k_{i, e}} \right) \left[-\frac{\partial [- (\vec{k}_e)]}{\partial k_{j, e}} \right] \\ &= -\frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 (\vec{k}_e)}{\partial k_{i, e} \partial k_{j, e}} \end{aligned}$$

e quindi abbiamo ottenuto che la massa efficace della lacuna è uguale alla massa efficace dell'elettrone mancante cambiata di segno :

$$M_{ij, h}^{-1} = M_{ij, e}^{-1}$$

A questo punto abbiamo completamente caratterizzato la lacuna.

* dinamica della lacuna

Studiamo adesso l'equazione di moto della lacuna.

Per semplicità consideriamo l'equazione senza il termine viscoso, ma mettiamoci anche gli effetti del campo magnetico. Per l'elettrone abbiamo già visto che si ha :

$$\hbar \frac{d \vec{k}_e}{d t} = - e \left(\vec{E} + \frac{\vec{v}_{g, e}}{c} \times \vec{B} \right)$$

Dunque per la lacuna cerchiamo a cosa è uguale la derivata di \vec{k}_h .

Poiché $\vec{k}_e = -\vec{k}_h$, si ha :

$$\frac{d \vec{k}_h}{d t} = -\frac{d \vec{k}_e}{d t}$$

e dunque

$$\hbar \frac{d \vec{k}_h}{d t} = -\hbar \frac{d \vec{k}_e}{d t} = e \left(\vec{E} + \frac{\vec{v}_{g, e}}{c} \times \vec{B} \right).$$

a questo punto, per far comparire solo grandezze legate alla lacuna, sostituiamo alla velocità di gruppo dell'elettrone mancante la velocità di gruppo della lacuna, ricordando che coincidono (anche per il segno) :

$$\hbar \frac{d \vec{k}_h}{d t} = e \left(\vec{E} + \frac{\vec{v}_{g, h}}{c} \times \vec{B} \right).$$

In definitiva abbiamo ottenuto che l'evoluzione nel tempo (della variazione) del momento cristallino della lacuna è la stessa dell'elettrone mancante, a meno del segno della carica che va cambiato.

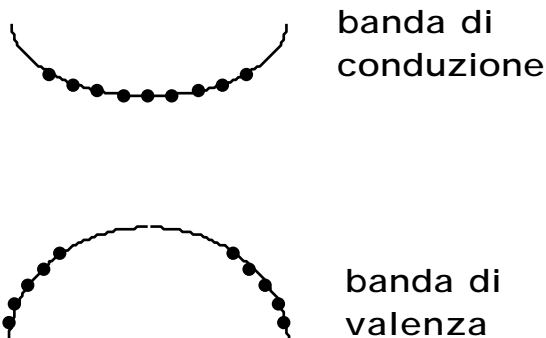
Questo è coerente dunque con la considerazione generale che abbiamo fatto a suo tempo : se abbiamo una situazione in cui la banda è completamente piena tranne che per un elettrone mancante, per calcolare la corrente basta considerare la corrente che si avrebbe con il solo elettrone mancante, al quale sia assegnata una carica opposta alla carica dell'elettrone (e dunque positiva).

Fin qui abbiamo dato gli elementi essenziali per la trattazione di elettroni e lacune.

* caso concreto

Studiamo adesso un caso 'concreto', di un metallo che abbia una certa banda di valenza e una certa banda di conduzione.

supponiamo che la banda di valenza sia non completamente piena, e che ci siano anche degli elettroni in banda di conduzione :



Vogliamo descrivere questo sistema dapprima descrivendo il comportamento degli elettroni, e poi usando il concetto di lacuna.

nota : sebbene sia possibile usare per una banda il concetto di elettroni e per l'altra il concetto di lacune, all'interno della descrizione della stessa banda bisogna usare esclusivamente un concetto o l'altro! Non si può dire che in una banda ci sono certi elettroni e certe lacune! I due concetti sono sostitutivi : si può sostituire il comportamento di molti elettroni con il comportamento di alcune lacune.

+ trattazione elettronica

Cominciamo con la descrizione in termini elettronici.

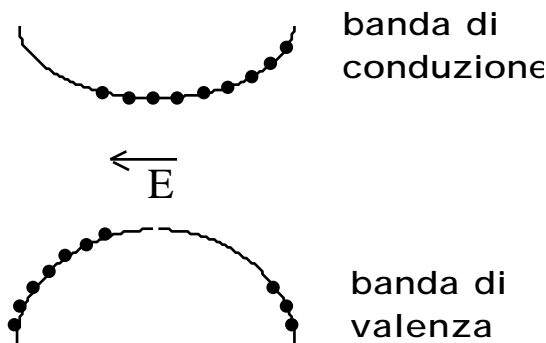
L'equazione dinamica (considerando la forza viscosa) è

$$\hbar \frac{d \vec{k}}{d t} = - \frac{\hbar}{\tau} \vec{k} - e \vec{E}$$

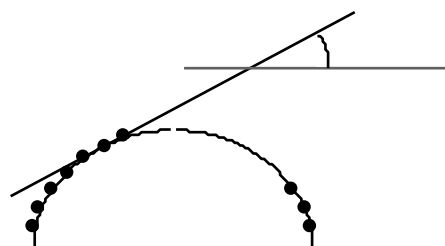
che porta alla soluzione

$$\vec{k} = - \frac{e}{\hbar} \vec{E} \tau$$

Dunque, se applichiamo un campo diretto verso sinistra, si ha uno spostamento verso destra, che rimane costante nel tempo :



Poiché la velocità di gruppo è il gradiente della $E(k)$, nel grafico unidimensionale è rappresentata dalla tangente dell'angolo che forma con l'asse orizzontale la retta tangente al grafico della banda "all'incirca nella zona di disequilibrio", dunque nel caso della banda di valenza la velocità è positiva (concorde col campo elettrico) :



Allora la corrente 'di valenza' è data dal prodotto di questa velocità di gruppo per la densità di elettroni :

$$\vec{j}_v = -e \vec{v}_{g, e, v} n_{val}$$

dove i pedici della velocità stanno ad indicare rispettivamente che è la velocità di *gruppo* degli *elettroni* nella banda di *valenza*.

Dunque la corrente è diretta in senso opposto al campo, e ciò è coerente col fatto che gli elettroni vanno da zone a potenziale più alto a zone a potenziale più basso.

Invece, nella banda di conduzione si ha :

$$\vec{j}_c = -e \vec{v}_{g, e, c} n_{cond}$$

e poiché anche per la banda di conduzione la velocità è positiva (vedi tangente al grafico), anche in questo caso la corrente va in senso opposto al campo elettrico.

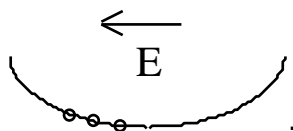
+ trattazione usando le lacune

Rifacciamo adesso il discorso, solo per la banda di valenza, utilizzando la descrizione con le lacune.

Innanzitutto vediamo che, poiché come dimostrato prima $\vec{k}_h = - \vec{k}_e$ (a meno di una costante che per il momento non ci interessa), il grafico della banda di valenza, se utilizziamo le lacune, va capovolto :



Quando andiamo ad applicare un campo elettrico, abbiamo detto che le lacune si comportano come gli elettroni, ma con la carica cambiata, dunque si sposteranno in modo concorde al campo (al secondo membro dell'equazione del moto il segno è concorde al campo elettrico) :



Per ottenere dunque la 'corrente delle lacune', dobbiamo tenere conto del fatto che la velocità di gruppo delle lacune è negativa (tangente al grafico nella zona delle lacune 'non equilibrate').
Dunque, quando scriviamo

$$\vec{j}_h = e \vec{v}_{g, h, v} n_{val}$$

dove adesso la 'velocità di gruppo' delle lacune in banda di valenza (vedi pedici) è negativa.

Dunque in definitiva abbiamo che la corrente delle lacune è concorde al verso del campo elettrico.

Fin qui abbiamo studiato il comportamento dei metalli in presenza di campo elettrico.

Abbiamo ottenuto un modello che chiarisce la distinzione tra metallo e isolante.

Abbiamo introdotto il concetto di massa efficace, che è molto rilevante per la dinamica degli elettroni.

Infine abbiamo introdotto il concetto di lacuna.

• Effetti del campo magnetico

Vogliamo adesso studiare la dinamica degli elettroni nel metallo soggetti al solo campo magnetico, anziché al campo elettrico.

Nell'equazione dinamica dobbiamo sostituire al termine dovuto al campo elettrico, un termine dovuto al campo magnetico (forza di Lorentz), oltre che il termine dissipativo (forza viscosa). Inoltre, forti dello studio fatto per il campo elettrico, scriviamo l'equazione in termini di variazione del momento cristallino.

Dunque l'equazione è :

$$\hbar \frac{d \vec{k}}{d t} = - \frac{\hbar \vec{k}}{m} - e \frac{\vec{v}_{g,e}}{c} \times \vec{B}.$$

Vediamo che questa è un'equazione differenziale lineare del prim'ordine, ma è a coefficienti non costanti (infatti la velocità di gruppo dipende dal momento cristallino. Dunque si tratta di un'equazione differenziale non banale!

Allora tentiamo un'approccio semiclassico.

* approccio semiclassico *

Ricordiamo da Fisica II che se mettiamo una particella carica, con una certa velocità iniziale, in un campo magnetico, senza considerare forze viscosi, questa comincia a descrivere un'elica, con l'asse lungo il campo magnetico, a causa della forza di Lorentz.

D'altra parte, a meno che l'elettrone non sia in un punto critico, ha una certa velocità 'iniziale'.

Dunque il moto della particella è un moto rettilineo uniforme nella direzione del campo magnetico, ed è un moto circolare uniforme nel piano perpendicolare al campo magnetico.

Questo moto circolare uniforme si ottiene mettendo come forza centripeta la forza di Lorentz.

Se si fanno i conti si ha che il periodo di rotazione di questo moto circolare uniforme è indipendente dalla velocità iniziale della particella. L'inverso di questo periodo (moltiplicato 2 π) si chiama frequenza ciclotronica (a rigore è una pulsazione) :

$$\omega_c \equiv \frac{e B}{m c} \quad (\text{frequenza ciclotronica}).$$

Comunque adesso facciamo i conti nel dettaglio, tenendo conto anche della forza viscosa (dovuta al reticolo)

+ equazioni del moto

Scriviamo le equazioni di moto in *formalismo newtoniano* ($F=ma$) (stiamo seguendo un *approccio semiclassico*), di una particella carica che si muove in un campo magnetico, e soggetta ad una forza viscosa :

$$m \frac{d \vec{v}}{d t} = - m \frac{\vec{v}}{\tau} - \frac{e \vec{v}}{c} \times \vec{B}$$

$$\frac{d\vec{v}}{dt} = -\frac{\vec{v}}{\tau} - \frac{e\vec{v}}{mc} \times \vec{B}$$

Supponendo che il campo magnetico sia diretto solo lungo l'asse Z, scrivendo per componenti si ha :

$$\begin{cases} \frac{dv_x}{dt} = -\frac{v_x}{\tau} - e \frac{v_y B}{mc} \\ \frac{dv_y}{dt} = -\frac{v_y}{\tau} + e \frac{v_x B}{mc} \\ \frac{dv_z}{dt} = -\frac{v_z}{\tau} \end{cases}$$

vediamo che la forza di Lorentz è perpendicolare al campo, e dunque lungo Z c'è solo la forza viscosa.

Invece le altre due equazioni risultano accoppiate, a causa del prodotto vettoriale :

$$\vec{v} \times \vec{B} = \begin{vmatrix} v_x & v_y & v_z \\ 0 & 0 & B \\ \hat{i} & \hat{j} & \hat{k} \end{vmatrix} = \hat{i} v_y B - \hat{j} v_x B.$$

La soluzione lungo l'asse Z è dunque semplice :

$$v_z(t) = v_z(0) e^{-t/\tau}$$

e cioè dopo un transiente (breve : è dell'ordine di 10^{-13} sec) la velocità lungo Z si smorza (grazie al termine viscoso), e il moto prosegue solo nel piano xy.

Per risolvere le due equazioni accoppiate

$$\begin{cases} \frac{dv_x}{dt} = -\frac{v_x}{\tau} - e \frac{v_y B}{mc} \\ \frac{dv_y}{dt} = -\frac{v_y}{\tau} + e \frac{v_x B}{mc} \end{cases}$$

introduciamo la variabile complessa Z, definita in modo che la sua parte reale e la sua parte immaginaria siano rispettivamente le due componenti X e y della velocità dell'elettrone :

$$Z \equiv v_x + i v_y.$$

Ciò posto, se moltiplichiamo per i la seconda equazione e la sommiamo alla prima otteniamo :

$$\frac{d(v_x + i v_y)}{dt} = -\frac{(v_x + i v_y)}{\tau} - \frac{e B}{m c} (v_y - i v_x)$$

$$\frac{dz}{dt} = -\frac{z}{\tau} - \frac{e B}{m c} (-i^2 v_y - i v_x) \quad (\text{ho usato } -i^2=1)$$

$$\frac{dz}{dt} = -\frac{z}{\tau} + \frac{e B}{m c} i(i v_y + v_x)$$

$$\frac{dz}{dt} = -\frac{z}{\tau} + \frac{e B}{m c} i z$$

$$\frac{dz}{dt} = -\left(\frac{1}{\tau} - i \frac{e B}{m c}\right) z$$

che dunque è una semplice equazione differenziale a coefficiente costante (complesso), la cui soluzione è :

$$z(t) = z(0) e^{-t\left(\frac{1}{\tau} - i \frac{e B}{m c}\right)}$$

$$z(t) = z(0) e^{-t/\tau} e^{i \frac{e B}{m c} t}$$

+ studio del moto

Questa soluzione ci dice che il moto è un moto circolare, che però tende a collassare esponenzialmente, con un tempo caratteristico legato a τ .

Infatti la forza di Lorentz non fa lavoro, e la forza viscosa dissipa l'energia iniziale.

Osserviamo che ci sono due tempi caratteristici in gioco : il periodo ciclotronico e il tempo τ .

Ricordiamo che il periodo ciclotronico $T = 2\pi / \omega_c$ (forse il 2π non ci vuole) è il periodo del moto circolare sul piano xy , mentre τ è il tempo medio che intercorre tra un urto e l'altro della forza viscosa (urti tra l'elettrone e i fononi o le impurezze del reticolo).

Studiamo dunque i due casi limite : il caso $T \gg \tau$, che si ha quando l'elettrone compie molti urti prima di compiere un solo giro, e il caso $T \ll \tau$ che si ha quando l'elettrone compie molti giri prima di compiere un urto.

Nel primo caso l'effetto degli urti è predominante rispetto all'effetto del campo magnetico, mentre nel secondo caso quello che predomina sul comportamento dell'elettrone è l'effetto del campo magnetico (molti urti prima di compiere un solo giro o molti giri prima di compiere un solo urto, rispettivamente).

* si trascura la forza viscosa *

La cosa 'ovvia' per mettere in evidenza gli effetti del campo magnetico è dunque quella di

applicare campi magnetici grandi, in modo che T sia piccolo e ci si trovi nel secondo caso $T \ll \tau$ (molti giri prima di compiere un urto).

In questa situazione di campi magnetici forti dunque, possiamo trascurare la forza viscosa (che invece per la conduzione elettrica è stata determinante!).

Per semplicità inoltre utilizzeremo un formalismo del tutto classico, dunque scriveremo \mathbf{k} e non $\hbar \mathbf{k}$:

$$\hbar \frac{d\vec{k}}{dt} = -e \frac{\vec{v}_g}{c} \times \vec{B} \quad (\text{equazione dinamica approssimata (senza forza viscosa)})$$

Sebbene usiamo un formalismo classico, anticipiamo che, poiché stiamo comunque in un contesto quantistico, il periodo ciclotronico in alcuni casi può non essere definibile.

L'importanza di questa forma di equazione dinamica sta nel fatto che ci permette di capire subito com'è fatto $\mathbf{k}(t)$, in modo da poterlo sostituire nell'equazione per la velocità di gruppo. A quel punto, integrando la velocità di gruppo, otteniamo la traiettoria dell'elettrone.

Esplicitando l'espressione della velocità di gruppo nell'equazione si ha

$$\hbar \frac{d\vec{k}}{dt} = -\frac{e}{\hbar c} \nabla_{\vec{k}} E_n(\vec{k}) \times \vec{B}$$

moltiplicando per dt si ha :

$$\hbar d\vec{k} = -\frac{e}{\hbar c} \nabla_{\vec{k}} E_n(\vec{k}) \times \vec{B} dt$$

e questo ci dice che la variazione del momento cristallino è perpendicolare sia al campo magnetico \vec{B} che al "gradiente dell'energia di banda" $\nabla_{\vec{k}} E_n(\vec{k})$.

+ traiettoria nello spazio \vec{k}

Siamo adesso in grado di trovare la traiettoria del momento cristallino dell'elettrone nello spazio \vec{k} .

Infatti, consideriamo una **superficie ad energia costante**, corrispondente ad un certo momento iniziale \mathbf{k}_0 :

$$E_n(\vec{k}) = E_n(\vec{k}_0).$$

(riguardo alla superficie ad energia costante cfr le osservazioni fatte nella teoria delle transizioni elettroniche (vedi))

Questa equazione, che in fondo esprime una relazione tra le tre componenti del momento cristallino, definisce una superficie nello spazio tridimensionale dove varia \vec{k} .

(in realtà credo che nello spazio \mathbf{k} sia più corretto parlare solo di "luogo dei punti". Per parlare di (iper)superficie

credo si debba vedere le cose in uno spazio a 4 dimensioni : le tre dimensioni di \vec{k} più l'energia. Vero?)

D'altra parte il gradiente $\nabla_{\vec{k}} E_n(\vec{k})$ è per definizione perpendicolare alle superfici ad energia costante.

Ma l'equazione dinamica

$$\hbar d\vec{k} = - \frac{e}{\hbar c} \nabla_{\vec{k}} E_n(\vec{k}) \times \vec{B} dt$$

ci dice che la variazione di \vec{k} (nel tempo dt) è perpendicolare sia al gradiente di $E_n(\vec{k})$ che al campo magnetico.

Allora per trovare le variazioni di \vec{k} consideriamo la superficie ad energia costante (per il valore di \vec{k} da cui 'parte' la variazione) e la intersechiamo (nello spazio \vec{k}) con un piano perpendicolare al campo magnetico (vedi figura sul Bassani a pag 268).

L'intersezione è proprio il :

«luogo (delle variazioni) dei momenti cristallini \vec{k} perpendicolari sia al gradiente della forma di banda $\nabla_{\vec{k}} E_n(\vec{k})$ che al campo magnetico \vec{B} »

e dunque rappresenta la **traiettoria dell'elettrone, nello spazio \vec{k}** .

Osserviamo che in linea di principio non è detto che questa traiettoria sia chiusa!

Per il momento questa traiettoria non è la traiettoria 'fisica', perché siamo nello spazio \vec{k} . Tuttavia si dimostra che le proprietà topologiche della traiettoria nello spazio \vec{k} sono le stesse della traiettoria fisica nello spazio reale (le due traiettorie sono uguali a meno di dilatazioni e roto-traslazioni).

Si dimostra che la traiettoria nello spazio \vec{k} coincide con la proiezione della traiettoria dello spazio reale in un piano perpendicolare al campo magnetico.

Che significa quando la traiettoria non è chiusa? Significa che le forze dovute al reticolo, anche trascurando il termine 'viscoso' (questioni di topologia della banda di energia), sono tali da 'perturbare' a tal punto la traiettoria di semplice elica che darebbe il solo campo magnetico, tanto da 'impedire' all'elettrone di tornare su se stesso (almeno nel piano perpendicolare alla velocità iniziale).

Se si verifica questo, non è possibile definire il periodo ciclotronico!

Dimostriamo che la traiettoria nello spazio \vec{k} e la traiettoria nello spazio reale stanno in relazione proprio nella maniera che abbiamo descritto.

Supponiamo di conoscere la **traiettoria nello spazio reale** $\vec{r}(t)$, e proviamo a proiettarla in un piano perpendicolare al campo magnetico. Questo si riesce a fare scrivendo così :

$$\vec{r}_{\perp}(t) = \vec{r}(t) - \hat{\mathbf{B}}(\hat{\mathbf{B}} \cdot \vec{r}(t))$$

(infatti in questo modo sottraiamo a $\vec{r}(t)$ la sua parte parallela a $\vec{\mathbf{B}}$).

Adesso rivolgiamoci all'equazione del moto : moltiplichiamo ambo i membri dell'equazione del moto vettorialmente a sinistra per il versore del campo magnetico :

$$\hbar \hat{\mathbf{B}} \times \frac{d\vec{k}}{dt} = - \frac{e\mathbf{B}}{\hbar c} \hat{\mathbf{B}} \times \left(\nabla_{\vec{k}} E_n(\vec{k}) \times \vec{\mathbf{B}} \right)$$

(?) a me il \mathbf{B} che compare al numeratore al secondo membro non mi torna..., vedi commento poco oltre)

adesso ricordiamo che $1/\hbar$ per il gradiente di $E_n(\mathbf{k})$ è la velocità di gruppo (e infatti qui compare perché poco fa l'abbiamo esplicitata), e d'altra parte la velocità di gruppo la possiamo scrivere come derivata della posizione :

$$\hbar \hat{\mathbf{B}} \times \frac{d\vec{k}}{dt} = - \frac{e\mathbf{B}}{c} \hat{\mathbf{B}} \times \left(\dot{\vec{r}}(t) \times \vec{\mathbf{B}} \right)$$

Ora, applicando al secondo membro la nota relazione vettoriale

$$\vec{a} \times (\vec{b} \times \vec{c}) = \vec{b}(\vec{c} \cdot \vec{a}) - \vec{c}(\vec{b} \cdot \vec{a})$$

si ha

$$\hbar \hat{\mathbf{B}} \times \frac{d\vec{k}}{dt} = - \frac{e\mathbf{B}}{c} \left[\dot{\vec{r}}(t) - \hat{\mathbf{B}}(\vec{\mathbf{B}} \cdot \dot{\vec{r}}(t)) \right]$$

(Questi sono i conti come li ha fatti il prof a lezione. Nel mio piccolo, credo che ci sia un (piccolo) errore. Infatti quando moltiplichiamo vettorialmente a destra per il versore del campo magnetico si ha :

$$\hbar \hat{\mathbf{B}} \times \frac{d\vec{k}}{dt} = - \frac{e}{c} \hat{\mathbf{B}} \times (\vec{v}_g \times \vec{\mathbf{B}})$$

$$\hbar \hat{\mathbf{B}} \times \frac{d\vec{k}}{dt} = - \frac{e}{c} \hat{\mathbf{B}} \times \left(\dot{\vec{r}}(t) \times \vec{\mathbf{B}} \right)$$

(senza il \mathbf{B} al numeratore). Applicando la relazione $\vec{a} \times (\vec{b} \times \vec{c}) = \vec{b}(\vec{c} \cdot \vec{a}) - \vec{c}(\vec{b} \cdot \vec{a})$ al secondo membro si ha

$$\hbar \hat{\mathbf{B}} \times \frac{d\vec{k}}{dt} = - \frac{e}{c} \left[\dot{\vec{r}}(t)(\vec{\mathbf{B}} \cdot \hat{\mathbf{B}}) - \vec{\mathbf{B}}(\dot{\vec{r}}(t) \cdot \hat{\mathbf{B}}) \right]$$

$$\hbar \hat{\mathbf{B}} \times \frac{d\vec{k}}{dt} = - \frac{e}{c} \left[\dot{\vec{r}}(t) \mathbf{B} - \vec{\mathbf{B}}(\dot{\vec{r}}(t) \cdot \hat{\mathbf{B}}) \right]$$

e, mettendo in evidenza il modulo del campo magnetico

$$\hbar \hat{\mathbf{B}} \times \frac{d\vec{\mathbf{k}}}{dt} = - \frac{e\mathbf{B}}{c} \left[\dot{\vec{\mathbf{r}}}(t) - \hat{\mathbf{B}} (\dot{\vec{\mathbf{r}}}(t) \cdot \hat{\mathbf{B}}) \right]$$

Adesso notiamo che ciò che compare in parentesi quadra è proprio l'espressione della componente di $\dot{\vec{\mathbf{r}}}(t)$ perpendicolare al campo magnetico calcolata prima, tranne che qui compare derivata rispetto al tempo. Dunque :

$$\hbar \hat{\mathbf{B}} \times \frac{d\vec{\mathbf{k}}}{dt} = - \frac{e\mathbf{B}}{c} \frac{d\vec{\mathbf{r}}_{\perp}(t)}{dt}$$

$$\frac{d\vec{\mathbf{r}}_{\perp}(t)}{dt} = - \frac{\hbar c}{e\mathbf{B}} \hat{\mathbf{B}} \times \frac{d\vec{\mathbf{k}}}{dt}$$

e dunque, integrando ambo i membri tra 0 e t si ha :

$$\vec{\mathbf{r}}_{\perp}(t) - \vec{\mathbf{r}}_{\perp}(0) = - \frac{\hbar c}{e\mathbf{B}} \hat{\mathbf{B}} \times [\vec{\mathbf{k}}(t) - \vec{\mathbf{k}}(0)] \text{ (traiettoria nello spazio reale).}$$

Questo ci mostra che :

la traiettoria nello spazio $\vec{\mathbf{k}}$, a parte quel prodotto vettore che la 'rovescia' in un piano perpendicolare, e a parte la costante, è uguale alla componente perpendicolare al campo magnetico della traiettoria nello spazio reale.

Dunque abbiamo dimostrato che se la traiettoria nello spazio $\vec{\mathbf{k}}$ è chiusa o è aperta, così è anche quella 'reale' nello spazio fisico.

Osservazione :

consideriamo l'equazione 'classica', quella senza il termine viscoso (nell'approssimazione $T \ll \tau$):

$$\hbar \frac{d\vec{\mathbf{k}}}{dt} = - e \frac{\vec{\mathbf{v}}_g}{c} \times \vec{\mathbf{B}}$$

se supponiamo che $\vec{\mathbf{B}}$ è diretto lungo z, a causa del prodotto vettoriale si ha che

$$\hbar \frac{dk_z}{dt} = 0$$

da cui

$$k_z = \text{cost}$$

ma questo non significa che la componente z della velocità (di gruppo) sia costante. Infatti la

componente Z della velocità di gruppo è

$$v_z = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial E_n(k_x, k_y, k_z)}{\partial k_z}$$

che dunque dipende anche dalle componenti X e Y, delle quali non sappiamo niente.

Dunque in generale non è detto che il moto sia uniforme nella direzione del campo magnetico, anche se la traiettoria nel piano normale al campo è chiusa.

Insomma non bisogna mai fare l'errore di confondere il momento cristallino con la velocità dell'elettrone. La velocità dell'elettrone dipende in maniera complicata dal momento cristallino!

Riassumendo : innanzitutto bisogna vedere se è possibile definire un periodo ciclotronico o no, cioè se la traiettoria è chiusa o no.

Se non è possibile definirlo, l'unica è considerare il problema nella sua interezza, con anche la forza viscosa.

Ammettendo che periodo ciclotronico sia definibile, bisogna vedere se è per caso molto minore del tempo (tempo medio tra gli urti), e questo succede per campi magnetici intensi. In questo caso è possibile 'semplificare' l'equazione e trascurare il termine viscoso.

* approccio quantistico *

Studiamo l'espressione del periodo ciclotronico che abbiamo trovato seguendo l'approccio classico :

$$T \equiv \frac{2}{c} = \frac{2}{e B} \frac{m c}{\hbar}$$

Ora, vediamo che in quest'espressione compare una massa.

Ribadiamo che questa espressione è stata ottenuta in un'approssimazione semiclassica.

Adesso ci apprestiamo a fare uno studio più dettagliato e 'quantistico'.

Preannunciamo che la massa da cui dipende il periodo ciclotronico è una cosa che si definirà 'massa ciclotronica', che a sua volta dipende dalla massa efficace.

Inoltre preannunciamo anche che da questo studio verrà fuori che, a differenza del caso classico, il periodo ciclotronico dipende dalla velocità iniziale dell'elettrone.

Dunque ci sono delle differenze tra il moto di una particella carica libera o anche in un mezzo viscoso, soggetta ad un campo magnetico, ed una particella carica soggetta ad un campo magnetico in un solido. Essenzialmente queste differenze vengono fuori dal fatto che, sempre quando sia possibile definire un periodo ciclotronico, esso dipende da un'opportuna massa. Infine vedremo che in alcuni casi particolari il periodo ciclotronico è indipendente dalla velocità iniziale.

+ considerazioni preliminari

Per studiare sperimentalmente un sistema (nel nostro caso il metallo), una delle cose più utili ed efficaci è uno studio spettroscopico, che dà informazioni sui livelli energetici del sistema.

Riguardo ai livelli energetici, se consideriamo una particella libera in campo magnetico, si può usare un modello semiclassico : si parte dalle frequenze ciclotroniche, ricavate classicamente, e poi si 'quantizza', dicendo che la frequenza ciclotronica moltiplicata per \hbar diventa il quanto di

energia (si pensi all'oscillatore armonico che si osserva sul piano perpendicolare al campo magnetico).

Questo schema fornisce i **livelli di Landau** (vedi Landau, "Meccanica Quantistica (teoria non relativistica)" § 112 pag 536).

Tutto questo nel caso di particella libera.

Tornando al caso nostro, di elettrone nel metallo soggetto al campo magnetico, abbiamo anche qui delle frequenze ciclotroniche che vengono da un approccio classico : si tratta di frequenze classiche.

Allora ci viene in mente di fare una cosa analoga, e cioè trovare qualcosa di simile ai livelli di Landau, moltiplicando le frequenze ciclotroniche per \hbar .

La cosa sarebbe utile. Infatti, nel caso delle particelle libere i livelli di Landau (ma forse qua voleva dire le frequenze ciclotroniche) sono livelli discreti, e dunque quando si manda radiazione elettromagnetica sul sistema si hanno transizioni (degli elettroni) da un livello discreto all'altro, e in questo modo si possono avere informazioni sui livelli energetici del sistema (regole di selezione, separazione tra i livelli, etc.).

Dunque se riuscissimo a trovare degli analoghi dei livelli di Landau per il metallo potremmo fare della spettroscopia, ed avere ulteriori informazioni sulle "caratteristiche di banda".

Tuttavia la situazione non è così semplice : nel caso della particelle libere, si ha una sola frequenza ω_c (oscillatore armonico), ed è uguale per tutti gli elettroni. Dunque spettroscopicamente si trova un unico assorbimento.

Nel nostro caso invece vedremo che il periodo varia con continuità : ad ogni frequenza si trovano degli elettroni con quella frequenza (almeno all'interno della banda), e dunque spettroscopicamente rileviamo uno spettro continuo.

Allora l'approccio è quello di sperare che ci siano delle frequenze (o dei periodi) che sono 'preferiti' dagli elettroni, per cui molti elettroni hanno questo periodo 'speciale' e gli altri sono distribuiti sugli altri. In questo modo spettroscopicamente troveremo una 'distribuzione' che è 'piccata'. In questo modo possiamo comunque indagare spettroscopicamente il sistema.

Perverremo a questo risultato quando studieremo l'effetto Haas - van Halpen, dopo aver studiato l'effetto Hall.

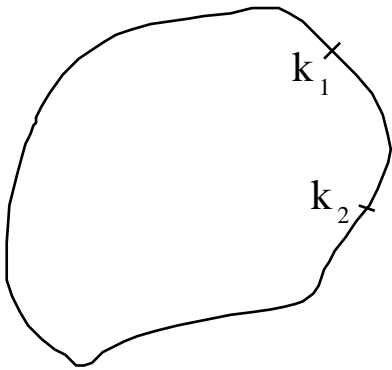
+ studio della massa ciclotronica

Questa è l'idea. Adesso facciamo lo studio nel dettaglio.

- calcolo del periodo ciclotronico

Cominciamo col definire il periodo ciclotronico, cioè il periodo della traiettoria (se è chiusa) nello spazio del momento cristallino \vec{k} .

La situazione è descritta dalla seguente figura :



(vedi Bassani, pag 270)

Supponiamo che il piano del disegno sia perpendicolare al campo magnetico, e supponiamo che la figura sia l'intersezione di questo piano con la superficie ad energia costante.

La traiettoria del vettore 'momento cristallino' \vec{k} è come abbiamo visto 'selezionata' fissando una superficie ad energia costante, la quale a sua volta è determinata dall'equazione

$$E_n(\vec{k}) = E (= E_n(\vec{k}_0)).$$

Cambiando E cambia il piano di intersezione, che si sposta 'lungo la superficie' (cioè lungo la 'banda di energia' descritta dalla relazione di dispersione (la parentesi è mia)).

Domandiamoci quanto tempo impiega l'elettrone per andare da \vec{k}_1 a \vec{k}_2 .

Per calcolarlo basta integrare l'inverso della 'velocità nello spazio \vec{k} ' (derivata del momento cristallino rispetto al tempo) integrandola in $d\vec{k}$:

$$t_2 - t_1 = \int_{\vec{k}_1}^{\vec{k}_2} \frac{d\vec{k}}{\left| \frac{d\vec{k}}{dt} \right|}.$$

(aggiunta mia : mi sa che qui, formalmente, c'è un cambio di coordinate, e il modulo è lo jacobiano...!)

Consideriamo ora l'equazione dinamica (senza forza viscosa (vedi)) :

$$\hbar \frac{d\vec{k}(t)}{dt} = -\frac{e}{c} \vec{v}(t) \times \vec{B}$$

$$\dot{\vec{k}}(t) = -\frac{e \mathbf{B}}{\hbar c} \vec{v}(t) \times \hat{\mathbf{B}}$$

e prendiamone il modulo (scrivendo la la definizione di velocità di gruppo = gradiente della forma di banda) :

$$\left| \dot{\vec{k}}(t) \right| = \frac{e \mathbf{B}}{\hbar^2 c} \left| \nabla E_n(\vec{k}) \times \hat{\mathbf{B}} \right|$$

Notiamo che nel prodotto vettoriale che compare al secondo membro il campo magnetico compare solo come versore. Se dunque proiettiamo questo prodotto vettoriale sul piano perpendicolare al campo magnetico rimane solo la componente perpendicolare al campo del modulo del gradiente :

$$\left| \dot{\vec{k}}(t) \right|_{\perp} = \frac{e \mathbf{B}}{\hbar^2 c} \left| \nabla E_n(\vec{k}) \right|_{\perp}.$$

D'altra parte noi sappiamo che le traiettorie sono tutte sul piano \perp a \vec{B} , e dunque non si tratta della proiezione, ma della traiettoria stessa.

Andando a sostituire nell'espressione dell'intervallo di tempo si ha :

$$t_2 - t_1 = \frac{\hbar^2 c}{e \mathbf{B}} \int_{\vec{k}_1}^{\vec{k}_2} \frac{d\mathbf{k}}{\left| \nabla E_n(\vec{k}) \right|_{\perp}}.$$

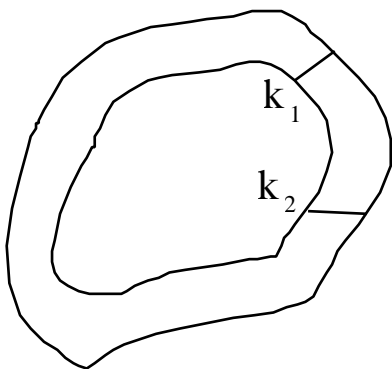
Questa espressione dell'intervallo di tempo non è ancora soddisfacente. Soprattutto è "poco maneggevole" il modulo del gradiente della forma di banda che compare al denominatore dell'integrando.

Per ottenere una forma più "utile" facciamo delle ulteriori considerazioni, che ci porteranno ad una sostituzione.

Consideriamo un'altra superficie ad energia costante (senza spostare il campo magnetico, e dunque il suo piano perpendicolare) :

$$E_n(\vec{k}) = E + E$$

e questo porta ad un'altra traiettoria :



Possiamo scrivere (facendo una sorta di differenziazione)

$$E = \nabla E_n(\vec{k}) \cdot \vec{k}$$

(notare che questo stesso passaggio è già stato fatto in un altro contesto, quando abbiamo calcolato la densità degli stati in energia, nella "teoria delle bande", vedi)

da cui, considerando il prodotto scalare come una proiezione :

$$E = \left| \nabla E_n(\vec{k}) \right|_{\perp} k$$

(NB, questa relazione è un'approssimazione, e vale solo per E piccoli)
 (ricordiamo che riguardo a \vec{k} ci siamo ristretti al piano \perp a \vec{B})
 (avendo tolto il segno di vettore con k intendiamo il modulo)

da cui

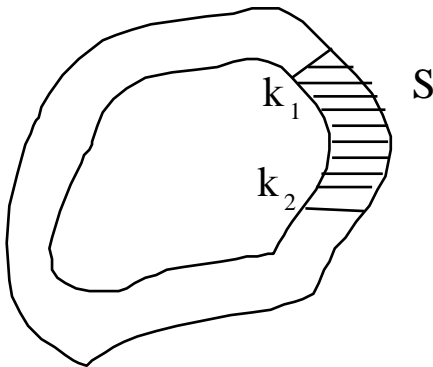
$$\left| \nabla E_n(\vec{k}) \right|_{\perp} = \frac{k}{E}$$

Dunque, sostituendo nell'espressione dell'intervallo di tempo si ha :

$$t_2 - t_1 = \frac{\hbar^2 c}{e B} \int_{\vec{k}_1}^{\vec{k}_2} \frac{dk}{E} k$$

$$t_2 - t_1 = \frac{\hbar^2 c}{e B} \frac{1}{E} \int_{\vec{k}_1}^{\vec{k}_2} dk k.$$

Se adesso guardiamo al grafico



l'integrale è pari all'area tratteggiata, infatti dk è l'elemento infinitesimo di traiettoria, e k è la larghezza (distanza in k tra le due traiettorie) e dunque :

$$t_2 - t_1 = \frac{\hbar^2 c}{e B} \frac{S}{E}$$

Allora, se estendiamo il discorso a tutta la traiettoria chiusa, e consideriamo un incremento infinitesimo dell'energia, otteniamo il periodo ciclotronico :

$$\boxed{T = \frac{\hbar^2 c}{e B} \frac{\partial A}{\partial E}} \quad (\text{periodo ciclotronico (quantistico)})$$

dove A è l'area dell'intersezione del piano \perp a \vec{B} con la superficie ad energia costante (controllare).

- *definizione di massa ciclotronica*

Confrontiamo l'espressione del periodo ciclotronico appena ottenuta

$$T = \frac{\hbar^2 c}{e B} \frac{\partial A}{\partial E}$$

con uno approccio quantistico, con l'espressione del periodo ciclotronico ottenuta classicamente :

$$T = \frac{2\pi}{\omega_c} = \frac{2\pi m c}{e B}$$

Quello che abbiamo calcolato classicamente è il periodo del moto circolare di una particella classica libera, soggetta solo al campo magnetico

anche tenendo conto del reticolo, abbiamo visto che per campi intensi si può trascurare l'effetto 'viscoso', e dunque alla fine abbiamo studiato l'elettrone come essenzialmente libero, a parte il campo magnetico. Abbiamo ritrovato lo stesso periodo (frequenza) trovato senza reticolo

analogamente a quanto fatto per la massa efficace, è possibile accorpere alcuni termini del periodo ciclotronico calcolato adesso, con approccio quantistico, in modo che la forma sia la stessa di quello classico. I 'termini in più' li accorpriamo in una cosa che ha le dimensioni di una massa, e che chiamiamo "**massa ciclotronica**" :

$$\boxed{m_c = \frac{\hbar^2}{2} \frac{\partial A}{\partial E}} \quad (\text{massa ciclotronica (definizione)})$$

dove ancora A è l'area dell'intersezione del piano \perp a \vec{B} con la superficie ad energia costante.

===
 qui comincia un'altra lezione; quel giorno ho fatto tardi, e dunque ho perso l'inizio.
 Dunque fino a nuovo avviso quelle che seguono sono deduzioni dagli appunti (scarni!).
 ===

- *particella libera => massa ciclotronica = massa inerziale*

Vogliamo dimostrare che, in un formalismo classico, e per una particella libera soggetta ad un campo magnetico, la massa ciclotronica coincide con la massa.

Consideriamo dunque una particella libera, la cui energia, in funzione del momento è

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

$$E(\vec{k}) = \frac{\hbar^2}{2m} (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2)$$

dove la massa è la massa (inerziale) della particella.

Supponiamo adesso di 'accendere' un campo magnetico, diretto lungo l'asse Z

$$\vec{B} = (0, 0, B).$$

Fissiamo adesso un certo valore del momento \vec{k}_0 , e l'energia corrispondente

$$E(\vec{k}_0) = \frac{\hbar^2}{2m} (k_{x0}^2 + k_{y0}^2 + k_{z0}^2).$$

Poiché la forza di Lorentz dovuta al campo magnetico è diretta nel piano XY, vuol dire che lungo Z la particella si muove di moto rettilineo uniforme, e dunque la componente Z del momento è una costante del moto.

Per calcolare la massa ciclotronica $m_c = \frac{\hbar^2}{2} \frac{\partial A}{\partial E}$ dobbiamo procurarci l'area della superficie ad energia costante perpendicolare al campo magnetico.

Consideriamo adesso l'energia in funzione di \vec{k}

$$E(\vec{k}) = \frac{\hbar^2}{2m} (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2).$$

Questa è una funzione definita nello spazio \vec{k} .

Poiché la componente Z del momento è una costante del moto, è semplice procurarsi l'«energia perpendicolare al campo magnetico»: sottraiamo all'espressione dell'energia la componente Z che è costante nel tempo:

$$E' = E(\vec{k}) - \frac{\hbar^2}{2m} k_{z0}^2$$

$$E' = \frac{\hbar^2}{2m} (k_x^2 + k_y^2).$$

La superficie ad energia costante nello spazio del momento è data da una sfera (modulo del momento costante):

$$A = k^2$$

dunque, se scriviamo il momento in funzione dell'energia riusciamo ad avere l'area in funzione dell'energia, per poi derivarla

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

e quindi

$$A = \frac{2 m E'}{\hbar^2}$$

notiamo che E' differisce da E solo per una costante, e dunque ai fini della derivazione, derivare rispetto a E e derivare rispetto a E' è la stessa cosa :

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

e dunque la massa ciclotronica è

$$m_c = \frac{1}{2} \hbar^2 \frac{2 m}{\hbar^2} = m$$

CVD.

Dunque l'espressione della massa ciclotronica è del tutto generale, e comprende anche il caso banale di particella libera.

===

qui riprende la sbobinatura vera e propria

===

- calcolo della massa ciclotronica

Torniamo adesso all'elettrone in un reticolo (potenziale periodico) e proponiamoci di calcolarne la massa ciclotronica.

Sappiamo che la sua energia è 'una banda' (forma di banda $E_n(\vec{k})$).

Consideriamo 'la banda' in vicinanza di un **punto critico**, che sia un minimo o un massimo (non un punto sella).

In tali condizioni l'energia $E_n(\vec{k})$ è (si può approssimare con) una forma quadratica definita positiva o negativa a seconda che si tratti di un minimo o un massimo (vedi), e che contiene il tensore di massa efficace (vedi).

Questa forma quadratica può sempre essere messa in forma canonica, scegliendo opportunamente gli assi del riferimento (vedi).

In tale riferimento dunque si ha :

$$E(\vec{k}) = \frac{\hbar^2}{2 m_1} k_x^2 + \frac{\hbar^2}{2 m_2} k_y^2 + \frac{\hbar^2}{2 m_3} k_z^2 + E(\vec{k}_0)$$

dove gli m_i sono i 'valori principali' del tensore di massa efficace.

Nei conti che abbiamo sviluppato fin qui, il campo magnetico era diretto come Z.

Se adesso prendiamo come riferimento gli assi del tensore di massa efficace, non è affatto detto che questi assi principali siano tali che l'asse Z sia diretto come il campo magnetico!

Per semplicità cominciamo a supporlo per ipotesi.

- campo magnetico lungo un 'asse principale di massa efficace'

Il nostro scopo è calcolare la massa ciclotronica dell'elettrone nel metallo (soggetto a campo magnetico).

Ricordiamo che per definizione la massa ciclotronica è (vedi) :

$$m_c = \frac{\hbar^2}{2} \frac{\partial A}{\partial E}$$

dove A è l'area dell'intersezione del piano \perp a \vec{B} con la superficie ad energia costante.

Dunque per calcolare la massa ciclotronica dobbiamo ottenere un'espressione di questa superficie.

Vediamo che nell'ipotesi particolare che abbiamo scelto (campo magnetico parallelo ad un asse principale della massa efficace) è possibile ottenere un'espressione esplicita di questa area.

Dallo studio della traiettoria nello spazio \vec{k} (vedi) sappiamo che k_z è una costante del moto. Infatti ricordiamo che l'equazione dinamica per \vec{k} è

$$\hbar \frac{d \vec{k}}{d t} = -\frac{\hbar}{c} \vec{k} - \frac{e \vec{v}_g}{c} \times \vec{B}.$$

Se siamo nel caso $T \ll \tau$ (molti 'giri' tra un urto e l'altro), si può trascurare il termine viscoso, e l'equazione diventa

$$\hbar \frac{d \vec{k}}{d t} = -e \frac{\vec{v}_g}{c} \times \vec{B}.$$

Dunque, poiché il campo è diretto lungo Z, la componente Z del prodotto vettoriale è nulla. Allora proiettando su Z l'equazione del moto si ha :

$$\hbar \frac{d k_z}{d t} = 0$$

il che significa appunto che in questo caso particolare la componente Z del momento cristallino è una costante del moto.

Dunque si può definire un'energia E' tale che la (iper)superficie ad energia costante pari ad E' sia costantemente perpendicolare al campo magnetico nello spazio \vec{k} .

Infatti basta sottrarre a tutta l'energia la sua parte diretta lungo Z, che è costante, e che per ipotesi è diretta come il campo magnetico :

$$E' = E(\vec{k}) - E(\vec{k}_0) - \frac{\hbar^2}{2 m_3} k_{z0}^2$$

$$E' = \frac{\hbar^2}{2 m_1} k_x^2 + \frac{\hbar^2}{2 m_2} k_y^2.$$

Se prendiamo questa relazione come un'equazione da imporre, otteniamo l'intersezione di una superficie ad energia costante E' e tale che i relativi momenti cristallini sono perpendicolari al campo magnetico :

$$1 = \frac{\hbar^2}{2 m_1 E'} k_x^2 + \frac{\hbar^2}{2 m_2 E'} k_y^2$$

(controllare, non sono sicuro di aver capito bene gli ultimi passaggi...).

Qui però bisogna fare un pò di attenzione, riguardo al segno delle componenti della massa efficace.

Dobbiamo infatti scrivere due equazioni a seconda se stiamo in vicinanza di un minimo o di un massimo :

$$\begin{cases} 1 = \frac{\hbar^2}{2 m_1 E'} k_x^2 + \frac{\hbar^2}{2 m_2 E'} k_y^2 & \text{se } E(\vec{k}_0) \text{ è un punto di minimo} \\ 1 = \frac{\hbar^2}{2 |m_1| (-E')} k_x^2 + \frac{\hbar^2}{2 |m_2| (-E')} k_y^2 & \text{se } E(\vec{k}_0) \text{ è un punto di massimo} \end{cases}$$

d'altra parte nel punto di minimo $E(\vec{k}) > E(\vec{k}_0)$ e dunque E' è positiva, mentre nel massimo E' è negativa e dunque $(-E')$ è positiva.

Comunque, sia intorno al minimo che intorno al massimo queste equazioni rappresentano un'ellisse.

Cominciamo a fare i conti per il caso del minimo (ricordiamo che ci serve un'espressione dell'area di questa superficie, perché la sua derivata compare nella definizione di massa ciclotronica).

Nel caso del minimo gli assi dell'ellisse sono

$$a^2 = \frac{2 m_1 E'}{\hbar^2} \quad b^2 = \frac{2 m_2 E'}{\hbar^2}.$$

Allora l'area dell'ellisse è data da :

$$A = a b$$

$$A = \sqrt{\frac{2 m_1 E'}{\hbar^2}} \sqrt{\frac{2 m_2 E'}{\hbar^2}}$$

$$A = \frac{2}{\hbar^2} \sqrt{m_1 m_2} E'$$

e dunque

$$\frac{\partial A}{\partial E} = \frac{\partial A}{\partial E'} = \frac{2}{\hbar^2} \sqrt{m_1 m_2}$$

da cui la massa ciclotronica è

$$m_c = \frac{\hbar^2}{2} \frac{2}{\hbar^2} \sqrt{m_1 m_2}$$

$$\boxed{m_c = \sqrt{m_1 m_2}}$$

(massa ciclotronica (minimo)).

Dunque la massa ciclotronica di un elettrone in un metallo (struttura a bande) ha una massa ciclotronica che è la media geometrica delle componenti della massa efficace relative alle due direzioni perpendicolari al campo magnetico.

Ricordiamo che questi risultati li abbiamo ottenuti nel caso in cui gli assi principali della massa efficace siano tali che l'asse Z è diretto come il campo magnetico.

Dunque in questo primo esempio di calcolo esplicito di massa ciclotronica abbiamo già visto che questa è funzione della massa efficace.

Vediamo adesso il caso del massimo.

In quel caso gli assi dell'ellisse sono :

$$a^2 = \frac{2|m_1|(-E')}{\hbar^2} \quad b^2 = \frac{2|m_2|(-E')}{\hbar^2}$$

e dunque

$$\frac{\partial A}{\partial E'} = - \frac{2}{\hbar^2} \sqrt{|m_1| |m_2|}$$

da cui

$$m_c = - \sqrt{|m_1| |m_2|}$$

(massa ciclotronica (massimo)).

Dunque abbiamo che in vicinanza del massimo la massa ciclotronica è negativa, così come in assenza di campo magnetico erano negative le masse efficaci (sempre vicino al massimo).

Dunque anche la massa ciclotronica (degli elettroni) può essere negativa.

Consideriamo l'equazione dinamica degli elettroni

$$\hbar \frac{d\vec{k}}{dt} = -e \vec{v}_g \times \vec{B}$$

dove la velocità di gruppo è il gradiente della 'banda di energia' rispetto a \vec{k} .

D'altra parte il gradiente è perpendicolare alle superfici ad energia costante, però può avere due versi.

Questi due versi inducono sensi di rotazione opposti sulla superficie: se il gradiente è diretto verso l'esterno vuol dire che la $E(\vec{k})$ è crescente muovendosi verso l'esterno della superficie ad energia costante, dunque come se stessimo vicino ad un minimo.

Se invece il gradiente è diretto verso l'interno della superficie ad energia costante, il verso di rotazione è opposto (pensare al prodotto vettoriale).

Dunque anche gli elettroni, ruotando sulla superficie, ruotano in senso orario o antiorario a seconda che la loro massa ciclotronica è positiva o negativa.

Fin qui però ci siamo limitati agli intorno dei punti di massimo o di minimo, dove abbiamo visto che le superfici ad energia costante sono ellissoidi, e dunque le sezioni (intersezioni col piano perpendicolare al campo magnetico) sono delle ellissi, che sono curve chiuse.

Negli intorno di un punto sella invece si ha che le superfici ad energia costante sono degli iperboloidi, le cui intersezioni con i piani \perp a \vec{B} sono delle iperboli, e dunque delle curve aperte. Allora in quel caso non è possibile definire un periodo ciclotronico, e viene meno tutto il discorso.

- campo magnetico con direzione qualunque

In un ultimo esempio vediamo un'altro utilizzo dei campi magnetici per indagare sulla struttura a bande.

Consideriamo il caso in cui il campo magnetico non è diretto lungo un asse principale della massa efficace.

L'equazione dinamica che stiamo utilizzando è

$$\hbar \frac{d\vec{k}}{dt} = -e \vec{v}_g \times \vec{B},$$

che scritta per componenti è

$$\begin{cases} \hbar \frac{d k_x}{d t} = - e (\vec{v}_g \times \vec{B})_x \\ \hbar \frac{d k_y}{d t} = - e (\vec{v}_g \times \vec{B})_y \\ \hbar \frac{d k_z}{d t} = - e (\vec{v}_g \times \vec{B})_z \end{cases}$$

Ora, la massa efficace è proprio il tensore che ‘collega’ la derivata del momento cristallino con la derivata della velocità. Se utilizziamo il riferimento in cui il tensore di massa efficace è diagonale si ha :

$$\begin{cases} m_1 \frac{d v_x}{d t} = - \frac{e}{c} (\vec{v} \times \vec{B})_x \\ m_2 \frac{d v_y}{d t} = - \frac{e}{c} (\vec{v} \times \vec{B})_y \\ m_3 \frac{d v_z}{d t} = - \frac{e}{c} (\vec{v} \times \vec{B})_z \end{cases}$$

(in realtà la C al denominatore non mi torna; probabilmente è dovuta a una diversa scelta delle unità di misura)

Osserviamo che in principio la massa efficace dipende da \vec{k} che a sua volta dipende dal tempo. Noi abbiamo considerato un ‘valore’ costante della massa efficace dicendo che era quello che si ha nelle vicinanze dei punti critici.

Dunque lontanando dai punti critici queste equazioni sono abbastanza complicate (coefficienti non costanti).

Per questo motivo risolviamo queste equazioni restringendoci agli intorno di punti critici, dove possiamo considerare le componenti della massa efficace come delle costanti.

In tali ipotesi l’equazione dinamica è un’equazione differenziale del prim’ordine a coefficienti costanti, e dunque le soluzioni sono del tipo

$$\vec{v}(t) = \vec{u} e^{i \omega t}$$

con \vec{u} costante vettoriale da determinare.

Sostituendo questa forma della soluzione nelle equazioni si ha :

$$\begin{cases} m_1 i u_x e^{i t} = - \frac{e}{c} (u_y B_z - u_z B_y) e^{i t} \\ m_2 i u_y e^{i t} = - \frac{e}{c} (u_z B_x - u_x B_z) e^{i t} \\ m_3 i u_z e^{i t} = - \frac{e}{c} (u_x B_y - u_y B_x) e^{i t} \end{cases}$$

e dividendo tutto per la fase temporale :

$$\begin{cases} m_1 i u_x = - \frac{e}{c} (u_y B_z - u_z B_y) \\ m_2 i u_y = - \frac{e}{c} (u_z B_x - u_x B_z) \\ m_3 i u_z = - \frac{e}{c} (u_x B_y - u_y B_x) \end{cases}$$

Questo è un sistema lineare omogeneo le cui incognite sono u_x , u_y e u_z .

Dunque per trovare la dinamica dell'elettrone siamo riusciti a passare da un sistema di equazioni differenziali ad un sistema algebrico!

Per far sì che non ci sia la sola soluzione banale imponiamo che il determinante della matrice dei coefficienti sia nullo.

A questo punto il prof salta i conti e dice 'qualitativamente' che con l'equazione per imporre $\det = 0$ vengono fissati dei valori 'opportuni' di θ , che sono l'equivalente delle frequenze ciclotroniche.

Da questi valori di θ si può risalire ai periodi ciclotronici e da lì alla massa ciclotronica.

Facendo i conti, supponendo che il punto critico nell'intorno del quale ci troviamo è un punto di minimo si ottiene :

$$m_c^{-1} = \sqrt{\frac{\sin^2 \theta \cos^2 \theta}{m_1 m_3} + \frac{\sin^2 \theta \sin^2 \theta}{m_2 m_3} + \frac{\cos^2 \theta}{m_1 m_2}} \quad (\text{massa ciclotronica})$$

dove θ e ϕ sono gli angoli delle coordinate polari che individuano il campo magnetico, in particolare

$$\cos \theta = \frac{\hat{z} \cdot \vec{B}}{B} \quad \sin \theta = \frac{\hat{x} \cdot \vec{B}}{B}$$

Osserviamo che se $\vec{B} \parallel \vec{z}$ si ha $\sin \theta = 0$ e $\cos \theta = 1$, e dunque si riottiene il caso precedente :

$$m_c = \sqrt{m_1 m_2}$$

Concludiamo che in generale la massa ciclotronica dipende dalle coordinate polari del campo

magnetico e dalla massa efficace.

Allora questo fornisce un metodo sperimentale per determinare le componenti della massa efficace : si fa variare il campo magnetico e si misurano i corrispondenti valori della massa ciclotronica e da questo si risale alla massa efficace.

Questo è il metodo più comune per determinare la massa efficace in vicinanza dei punti critici. Ricordiamo che questi conti li abbiamo fatti per il minimo, se stiamo vicini ad un massimo compariranno dei valori assoluti e dei segni meno, ma è inessenziale.

• Effetto Hall

Fin qui abbiamo sviluppato un modello (si tratta di un modello semiquantistico) per descrivere gli effetti del campo magnetico sugli elettroni nel metallo.

Per valutarne la correttezza, nei seguenti paragrafi vogliamo usare questo modello per calcolare dei parametri fisici (in particolare il *coefficiente di Hall*), e confrontare il valore con quello che è già stato calcolato con un modello classico.

Tratteremo dunque l'effetto Hall.

Come prima cosa, in questo paragrafo richiamiamo per sommi capi l'effetto Hall come lo abbiamo studiato nel corso di Fisica Generale II, in un contesto classico.

Questo effetto è il risultato dell'azione combinata di un campo elettrico e di un campo magnetico disposti perpendicolarmente, e applicati su un campione di materiale (metallo) che abbia una delle dimensioni infinita e le altre (o almeno un'altra) finite.

* effetto Hall classico

Vogliamo riprendere la discussione di questo effetto Hall in contesto classico, tenendo presente che il moto degli elettroni non è un moto libero, essendo presente un termine viscoso. Dopodiché vogliamo riconsiderare il fenomeno usando una teoria (semi) quantistica, studiando il moto degli elettroni nel cristallo e dunque tenendo conto degli 'effetti di periodicità' del reticolo, nell'ambito della teoria delle bande.

In linea di principio gli effetti del reticolo creano una situazione dinamica del tutto diversa, e dunque siamo interessati a vedere se il coefficiente di Hall che esce fuori da questa seconda descrizione è lo stesso di quello ottenuto classicamente o no.

+ equazione dinamica

L'equazione dinamica in formalismo classico è

$$m \frac{d \vec{v}}{d t} = - \frac{m}{\hbar} \vec{v} - e \left(\vec{E} + \frac{\vec{v}}{c} \times \vec{B} \right)$$

$$\frac{d \vec{v}}{d t} = - \frac{\vec{v}}{\hbar} - \frac{e}{m} \left(\vec{E} + \frac{\vec{v}}{c} \times \vec{B} \right)$$

dove stabiliamo che i campi sono statici, e sono diretti così :

$$\vec{E} = (E_x, E_y, 0) \quad \vec{B} = (0, 0, B).$$

In queste ipotesi l'equazione scritta per componenti è :

$$\begin{cases} \frac{d v_x}{d t} = - \frac{v_x}{\tau} - \frac{e}{m} \left(E_x + \frac{v_y}{c} B \right) \\ \frac{d v_y}{d t} = - \frac{v_y}{\tau} - \frac{e}{m} \left(E_y - \frac{v_x}{c} B \right) \\ \frac{d v_z}{d t} = - \frac{v_z}{\tau} \end{cases}$$

infatti lungo Z non c'è nè il campo elettrico nè il prodotto vettoriale.

L'equazione lungo Z è dunque semplice e la soluzione è del tipo :

$$v_z(t) = v_z(0) e^{-t/\tau}.$$

Poiché il tempo caratteristico τ è piccolo (10^{-13} sec) il transiente in cui va a zero questa velocità è piccolissimo e dunque trascurabile, dopodiché lungo Z l'elettrone è fermo e il moto avviene solo lungo il piano xy.

Le due equazioni rimanenti, per determinare il moto in questo piano, sono accoppiate

$$\begin{cases} \frac{d v_x}{d t} = - \frac{v_x}{\tau} - \frac{e}{m} \left(E_x + \frac{v_y}{c} B \right) \\ \frac{d v_y}{d t} = - \frac{v_y}{\tau} - \frac{e}{m} \left(E_y - \frac{v_x}{c} B \right) \end{cases}.$$

Dunque, come fatto anche prima, definiamo una variabile complessa

$$z(t) \equiv v_x(t) + i v_y(t)$$

e definiamo

$$\tilde{E} \equiv E_x + i E_y$$

moltiplicando la seconda equazione per i e sommandola alla prima si ottiene :

$$\frac{d z(t)}{d t} = - \frac{z(t)}{\tau} - \frac{e}{m} \tilde{E} + \frac{e}{m c} B (v_y - i v_x)$$

moltiplicando $1 = -i^2$, per l'ultimo termine si ha : $-\frac{e B}{m c} i (i v_y + v_x) = -\frac{e B}{m c} i z$, e quindi :

$$\frac{d z(t)}{d t} = - \frac{z(t)}{\tau} - \frac{e B}{m c} i z(t) - \frac{e}{m} \tilde{E}$$

$$\frac{d z(t)}{d t} = - \left(\frac{1}{\tau} + i \frac{\omega_c}{c} \right) z(t) - \frac{e}{m} \tilde{E}$$

dove abbiamo riconosciuto la frequenza ciclotronica.

Si tratta dunque di una equazione differenziale lineare del prim'ordine non omogenea.

L'omogenea associata è

$$\frac{d z(t)}{d t} = - \left(\frac{1}{\tau} + i \frac{\omega_c}{c} \right) z(t)$$

la cui soluzione è del tipo

$$z(t) = z(0) e^{-\left(\frac{1}{\tau} + i \frac{\omega_c}{c}\right)t}$$

alla quale bisogna aggiungere una soluzione particolare dell'inomogenea.

Per trovarla, trattandosi di un'equazione differenziale a coefficienti costanti, proviamo a vedere se c'è una soluzione costante.

Per l'eventuale soluzione costante il primo termine è nullo, e si ha :

$$0 = - \left(\frac{1}{\tau} + i \frac{\omega_c}{c} \right) z - \frac{e}{m} \tilde{E}$$

$$z = - \frac{e}{m} \frac{\tilde{E}}{\frac{1}{\tau} + i \frac{\omega_c}{c}}$$

Dunque la soluzione generale dell'inomogenea è

$$z(t) = z(0) e^{-\left(\frac{1}{\tau} + i \frac{\omega_c}{c}\right)t} - \frac{e}{m} \frac{\tilde{E}}{\frac{1}{\tau} + i \frac{\omega_c}{c}}$$

Come al solito c'è un termine esponenzialmente decrescente e un termine oscillante.

Dopo un transiente il termine decrescente va a zero e dunque lo trascuriamo.

Dobbiamo poi razionalizzare, in modo da poter poi dividere la parte reale e la parte immaginaria di $z(t)$, che hanno il significato di componente x e componente y della velocità :

$$z(t) = - \frac{e}{m} \frac{(E_x + i E_y) \left(\frac{1}{\tau} - i \frac{\omega_c}{c} \right)}{\left(\frac{1}{\tau} + i \frac{\omega_c}{c} \right) \left(\frac{1}{\tau} - i \frac{\omega_c}{c} \right)}$$

$$z(t) = - \frac{e}{m} \frac{\frac{E_x}{c} - i E_{x,c} + i \frac{E_y}{c} + E_{y,c}}{\left(\frac{1}{c}\right)^2 - (i)^2}$$

$$z(t) = - \frac{e}{m \left(\frac{1}{2} + \frac{2}{c}\right)} \left[\left(\frac{E_x}{c} + E_{y,c} \right) - i \left(E_{x,c} - \frac{E_y}{c} \right) \right]$$

da cui, ricordando che

$$z(t) \equiv v_x(t) + i v_y(t),$$

si ha

$$v_x(t) = - \frac{e}{m \left(\frac{1}{2} + \frac{2}{c}\right)} \left(\frac{E_x}{c} + E_{y,c} \right)$$

$$v_y(t) = - \frac{e}{m \left(\frac{1}{2} + \frac{2}{c}\right)} \left(-E_{x,c} + \frac{E_y}{c} \right).$$

Dalla velocità dell'elettrone è ora facile ottenere la densità di corrente, scrivendola come 'densità di carica per velocità' :

$$\vec{j} = - e n \vec{v},$$

dove n è il numero medio di elettroni per unità di volume, e è la carica dell'elettrone (senza segno) v è la sua velocità.

Sostituendo in quest'espressione la velocità che abbiamo trovato si ha per le componenti :

$$j_x = \frac{e^2 n}{m \left(\frac{1}{2} + \frac{2}{c}\right)} \left(\frac{E_x}{c} + E_{y,c} \right)$$

$$j_y = \frac{e^2 n}{m \left(\frac{1}{2} + \frac{2}{c}\right)} \left(-E_{x,c} + \frac{E_y}{c} \right).$$

Commenti

c'è una relazione lineare tra le correnti e i campi elettrici, quindi sembrerebbe una legge di Ohm.

Tuttavia la particolarità è che la corrente lungo x non dipende (linearmente) solo dal campo lungo x ma anche dal campo lungo y , e analogamente la corrente lungo y .

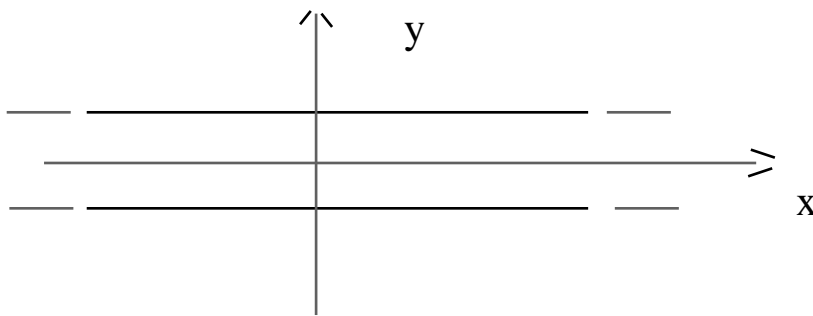
Dunque possiamo dire che la presenza del campo magnetico rende la relazione tra campo e corrente una relazione tensoriale.

Detto in altri termini la conducibilità è un tensore, che si chiama **tensore magneto-conduttivo**. I termini fuori diagonale, di anisotropia, dipendono in maniera esplicita e proporzionale, dal campo magnetico. Il campo magnetico non fa niente sull'elettrone tranne che far deviare la direzione (la forza di Lorentz non produce lavoro); ma nel deviare la direzione fa nascere i termini fuori diagonale.

Dunque pur essendo partiti da un sistema omogeneo e isotropo, la presenza del campo magnetico ha reso la conducibilità un tensore.

Fin qui implicitamente abbiamo considerato infinite le dimensioni del sistema in tutte le direzioni.

A questo punto possiamo 'giocare' con le dimensioni del sistema, in particolare possiamo utilizzare un campione che lungo x ha dimensioni indefinite, ma lungo l'asse y ha dimensioni finite :

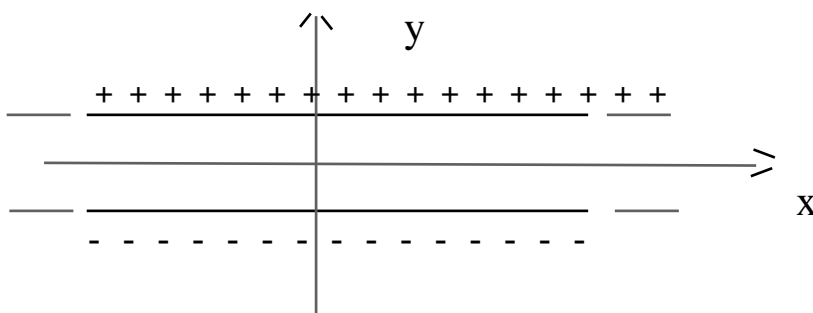


Inoltre stabiliamo di applicare i campi in modo che il campo elettrico sia diretto solo lungo x , e (dunque) il campo magnetico lungo z .

Da quello che abbiamo visto sappiamo che si genereranno correnti sia lungo x che lungo y .

In particolare, consideriamo la corrente lungo y : a seconda di come è diretto il campo magnetico fluirà in senso positivo o negativo, ma comunque gli elettroni non possono fluire indefinitamente : arrivati sul bordo, non possono uscire, e dunque si accumulano.

Dunque c'è un accumulo di carica :



che produce un campo elettrico diretto lungo y (in modo tale da contrastare ulteriore accumulo di carica).

Man mano che si accumula più carica questo campo cresce, fin quando contrasterà totalmente la forza che produce la componente y della corrente (dovuta al campo magnetico, perché il campo

elettrico 'esterno' è diretto solo lungo x).

Per trovare quanto deve valere questo campo 'indotto' lungo y imponiamo che la corrente lungo y si annulli :

$$j_y = \frac{e^2 n}{m \left(\frac{1}{2} + \frac{2}{c} \right)} \left(-E_x \frac{1}{c} + \frac{E_y}{2} \right) = 0$$

$$-E_x \frac{1}{c} + \frac{E_y}{2} = 0$$

$$E_y = \frac{1}{c} E_x.$$

(nota mia : nell'espressione delle correnti compare il campo lungo y E_y . Questo sembrerebbe in contraddizione col fatto che abbiamo messo il campo elettrico solo lungo x. La contraddizione è apparente, perché E_y è il campo "che si viene a formare a causa dell'accumulo di carica")

Dunque dopo un transiente in cui si accumula carica, il campo lungo y assume questo valore, in maniera stabile, e la corrente lungo y si annulla.

Chiediamoci in queste condizioni qual'è la corrente lungo x. Lo possiamo sapere sostituendo questo valore di E_y nell'espressione di j_x :

$$j_x = \frac{e^2 n}{m \left(\frac{1}{2} + \frac{2}{c} \right)} \left(\frac{E_x}{2} + E_x \frac{2}{c} \right)$$

$$j_x = \frac{e^2 n}{m \left(\frac{1}{2} + \frac{2}{c} \right)} \left(\frac{1}{2} + \frac{2}{c} \right) E_x$$

$$j_x = \frac{e^2 n}{m} E_x.$$

Dunque abbiamo, a regime, una semplice 'legge di Ohm', e gli effetti del campo magnetico 'non ci sono più'.

Vediamo come si possono utilizzare sperimentalmente questi risultati.

Quando si è raggiunta la condizione di stazionarietà (corrente nulla) lungo y, si è creato un certo campo elettrico in quella direzione e dunque una certa ddp tra le due facce che delimitano il campione lungo questa direzione.

Possiamo facilmente misurare sperimentalmente questa ddp, e dunque risalire al campo lungo y E_y .

Poi è altrettanto accessibile sperimentalmente la corrente lungo X.

Se infine conosciamo il valore del campo magnetico (lungo Z), si scopre che la quantità

$$\frac{E_y}{j_x B}$$

è una costante, che battezziamo "coefficiente di Hall" :

$$R_H \equiv \frac{E_y}{j_x B} \quad (\text{coefficiente di Hall}).$$

Esplicitiamo l'espressione di questa quantità costante sostituendo l'espressione dei campi e della corrente :

$$R_H = \frac{c E_x}{\frac{e^2 n}{m} E_x B}$$

inoltre, ricordando che (vedi)

$$c \equiv \frac{e B}{m c}$$

si ha

$$R_H = \frac{\frac{e B}{m c} E_x}{\frac{e^2 n}{m} E_x B}$$

$$R_H = \frac{e}{m c} \frac{m}{e^2 n}$$

$$R_H = -\frac{1}{n e c}$$

(come si vede, io non mi trovo col segno).

Da questa relazione, note sperimentalmente le grandezze 'della definizione' E_y , j_x e B , si può ottenere una determinazione sperimentale di n : numero medio di elettroni per unità di volume, che è un parametro molto importante.

Questo esperimento è stato infatti messo in pratica, e tra l'altro il segno '-' che compare fornisce una prova sperimentale che i portatori di carica (elettroni) hanno carica negativa.

Ma possiamo andare oltre : il numero di elettroni per unità di volume è un valore che si può

‘prevedere’, con un modello teorico, ad esempio ‘contando’ gli elettroni di valenza. Allora si può confrontare questa previsione teorica con il risultato sperimentale descritto prima.

Quello che si vede (esperimenti fatti nel '800) è che per metalli ‘semplici’ come il sodio, e quelli della prima colonna, e parzialmente per quelli della seconda colonna, i risultati sono abbastanza coerenti, con qualche piccola discrepanza. Ma per alcuni materiali (come l'alluminio) si avevano delle discrepanze drammatiche, in particolare si aveva un valore sperimentale positivo di R_H .

Per noi che abbiamo studiato la teoria delle bande l'interpretazione di questo segno positivo è relativamente semplice : in questi materiali la conduzione è affidata alle lacune! Tuttavia per i fisici dell'epoca fu una grande sfida dare conto di questo risultato, una sfida durata fino agli anni '40 (del '900), con l'avvento della teoria delle bande.

* modello intermedio semiquantistico per l'effetto Hall

Prima di arrivare ad un modello quantistico ‘più sofisticato’ vogliamo qui mettere in piedi una descrizione quantistica (semiclassica) dell'effetto Hall, che sarà una sorta di ‘tappa intermedia’. In pratica facciamo una discussione semiclassica, ma nei concetti di struttura a bande e di massa efficace, periodicità del reticolo, ‘includiamo’ gli aspetti quantistici.

Buttiamo giù l'equazione dinamica per il momento cristallino di un elettrone nel metallo, soggetto a campo elettrico e campo magnetico.

Per non complicare troppo le cose trascuriamo il termine viscoso :

$$\hbar \frac{d\vec{k}}{dt} = -e \left(\vec{E} + \frac{\vec{v}_g}{c} \times \vec{B} \right).$$

Come prima scegliamo i campi in modo che $\vec{E} \perp \vec{B}$.

Che cosa possiamo dire sul moto dell'elettrone?

Possiamo sfruttare qualcosa che abbiamo già visto?

Ricordiamo che a suo tempo abbiamo studiato gli effetti del campo magnetico sull'elettrone nel metallo, e abbiamo trovato la traiettoria nel piano perpendicolare al campo magnetico (vedi).

Qui abbiamo in più il campo elettrico, e questo (credo) è collegato ad un termine di drift :

$$\vec{r}_\perp(t) - \vec{r}_\perp(0) = -\frac{\hbar c}{e B} \hat{B} \times [\vec{k}(t) - \vec{k}(0)] + \vec{w} t$$

dove

$$\vec{w} = c \frac{|\vec{E}|}{|\vec{B}|} \hat{E} \times \hat{B}$$

((?) in realtà non capisco se questo risultato esce dai conti o lo ‘costruiamo’ noi con i risultati dello studio precedente degli effetti del campo magnetico, aggiungendo il termine di deriva...).

Il secondo pezzo, che cresce linearmente col tempo, è un pezzo ‘di deriva’.

Invece il primo termine che già conosciamo è quello che dipende dal campo magnetico.

A questo punto, nell'ipotesi che le 'traiettorie di $\mathbf{k}(t)$ ' siano delle curve chiuse nello spazio \mathbf{k} , il primo termine è periodico nel tempo.

Il secondo termine cresce linearmente col tempo, e dunque sicuramente non è periodico.

Allora possiamo dire : alla traiettoria di $\vec{\Gamma}_{\perp}(t)$ contribuiscono due termini : uno periodico (traiettoria chiusa) e uno di 'deriva' (drift).

Se osserviamo su tempi molto maggiori del periodo della traiettoria chiusa, in qualche modo rimane solo il contributo 'di deriva'.

In questo caso, per calcolare la corrente in questo piano perpendicolare al campo magnetico, può essere una buona idea considerare solo il drift, perché l'altro termine è a media nulla (su tempi maggiori del periodo ciclotronico).

Derivando rispetto al tempo, nel piano perpendicolare al campo magnetico si ha il semplice risultato

$$\vec{v}_{\perp} = \vec{w}$$

e dunque la corrente, sempre in questo piano, è :

$$\vec{j}_{\perp} = -e n \vec{v}_{\perp}$$

$$\vec{j}_{\perp} = -e n \vec{w}$$

$$\vec{j}_{\perp} = -\frac{n e c}{B} \vec{E} \times \vec{B}$$

(forse sul campo magnetico ci vuole il segno di versore e non di vettore).

Da questo risultato si può calcolare il coefficiente di Hall e il risultato è (il prof non fa i conti) :

$$R_H = -\frac{1}{n e c}.$$

Dunque, in questa ipotesi di trascurare il moto su orbite chiuse e di tenere conto solo del moto di deriva, il risultato coincide col risultato classico.

Tuttavia si tratta solo di un risultato intermedio.

+ commenti al risultato intermedio

La trattazione appena svolta è semiclassica. In particolare abbiamo trattato il metallo quantiticamente, e i campi esterni classicamente.

A struttura, quando abbiamo studiato il moto di un elettrone in un campo magnetico, con una trattazione 'tutta quantistica', abbiamo trovato un moto quantizzato e i *livelli di Landau*.

Dunque la trattazione fatta da noi è una sorta di 'ordine zero' del discorso.

Quindi esiste un approccio 'più quantistico' allo studio del moto dell'elettrone nel metallo, magari partendo dallo studio del moto dell'elettrone libero.

Ricordiamo che l'esito di questo studio è uno spettro 'molto composito', in cui c'è una parte discreta, i cui livelli sono detti livelli di Landau, che sono livelli di oscillatore armonico, in cui la frequenza di base è la frequenza ciclotronica.

La domanda è dunque se ci sia un modo per introdurre anche in questa trattazione gli effetti quantistici.

Comunque adesso facciamo dei richiami della trattazione che porta ai livelli di Landau.

* richiami sui livelli di Landau

Si tratta di studiare in teoria quantistica il moto di una particella libera dotata di carica e soggetta ad un campo magnetico.

Dunque in un certo senso ricominciamo la trattazione da capo, usando la teoria quantistica.

Questa teoria è comunque semiclassica, in quanto i campi sono sempre trattati classicamente (cioè non usiamo la seconda quantizzazione); invece il moto della particella è quantistico.

L'hamiltoniana di tale particella è :

$$H = \frac{\left(\vec{P} + \frac{e}{c} \vec{A} \right)^2}{2m} + e \phi(\vec{r}).$$

In generale il potenziale vettore \vec{A} è funzione della posizione e del tempo, così come il potenziale scalare ϕ .

Per semplicità invece noi prendiamo un campo magnetico uniforme sia nel tempo che nello spazio. Inoltre prendiamo il potenziale scalare nullo (campo elettrico nullo).

In tali ipotesi si ha

$$\phi = 0$$

e dunque

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{A} = 0$$

inoltre supponiamo che il campo magnetico è diretto in modo che

$$\vec{A} = (-B y, 0, 0).$$

Vediamo che il campo magnetico per avere questo potenziale vettore deve essere diretto lungo Z; infatti

$$\vec{B} = \vec{\nabla} \times \vec{A}$$

$$\vec{B} = \begin{vmatrix} \frac{\partial}{\partial x} & \frac{\partial}{\partial y} & \frac{\partial}{\partial z} \\ -B y & 0 & 0 \\ \hat{i} & \hat{j} & \hat{k} \end{vmatrix}$$

$$\vec{B} = (0, 0, B).$$

In queste ipotesi l'Hamiltoniana è

$$H = \frac{1}{2m} \left[\left(\hat{P}_x - \frac{e}{c} B y \right)^2 + \hat{P}_y^2 + \hat{P}_z^2 \right]$$

dove ricordiamo che l'operatore momento è un operatore 'vettoriale' differenziale :

$$\hat{\vec{P}} = \frac{\hbar}{i} \vec{\nabla}_{\vec{r}}.$$

Osserviamo che questa Hamiltoniana commuta sia con l'operatore 'componente x del momento lineare' che con la componente z, ma non con la componente y, a causa del termine $B y$:

$$[H, \hat{P}_x] = [H, \hat{P}_z] = 0 \quad ; \quad [H, \hat{P}_y] \neq 0$$

e dunque gli autostati dell'Hamiltoniana devono essere in comune con gli autostati di questi operatori, e noi sappiamo che le autofunzioni degli operatori di momento angolare sono le onde piane.

D'altra parte questi due operatori operano rispettivamente solo su x e su z.

Allora, se scriviamo l'equazione di Schrödinger

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

possiamo dire che

$$\psi(x, y, z) = e^{i \frac{p_x}{\hbar} x} e^{i \frac{p_z}{\hbar} z} F(y)$$

dove p_x e p_z sono gli autovalori delle componenti del momento lineare.

Esplicitando l'equazione di Schrödinger si ha dunque

$$\left[\frac{1}{2m} \left(\hat{P}_x - \frac{e}{c} B y \right)^2 - \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\hat{P}_z^2}{2m} \right] e^{i \frac{p_x}{\hbar} x} e^{i \frac{p_z}{\hbar} z} F(y) = E \psi(x, y, z).$$

Ora osserviamo che l'azione degli operatori differenziali sulle onde piane è quella di tirare fuori le componenti dei momenti (non a caso sono autofunzioni) e dunque

$$\left[\frac{1}{2m} \left(p_x - \frac{e}{c} B y \right)^2 - \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{p_z^2}{2m} \right] e^{i \frac{p_x}{\hbar} x} e^{i \frac{p_z}{\hbar} z} F(y) = E \psi(x, y, z)$$

ora possiamo semplificare da ambo i membri i due esponenziali :

$$\left[\frac{1}{2m} \left(p_x - \frac{e}{c} B y \right)^2 - \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{p_z^2}{2m} \right] F(y) = E F(y)$$

$$- \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial y^2} F(y) + \frac{1}{2m} \left(\frac{eB}{c} \right)^2 \left(y - \frac{c p_x}{eB} \right)^2 F(y) = \left(E - \frac{p_z^2}{2m} \right) F(y)$$

$$- \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial y^2} F(y) + \frac{m^2}{2m} \left(\frac{eB}{mc} \right)^2 \left(y - \frac{c p_x}{eB} \right)^2 F(y) = \left(E - \frac{p_z^2}{2m} \right) F(y).$$

Se poniamo

$$y_0 \equiv \frac{c p_x}{e B}$$

e riconosciamo l'espressione della frequenza ciclotronica ω_c (vedi) si ha la forma

$$\left[- \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{1}{2} m \omega_c^2 (y - y_0)^2 \right] F(y) = \left(E - \frac{p_z^2}{2m} \right) F(y)$$

che è l'equazione di Schrödinger di un oscillatore armonico lungo l'asse y , che oscilla attorno alla posizione y_0 con pulsazione pari alla frequenza ciclotronica.

Allora, l'autovalore che compare al membro di destra deve essere uguale all'energia di questo oscillatore armonico :

$$E - \frac{p_z^2}{2m} = \left(n + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega_c$$

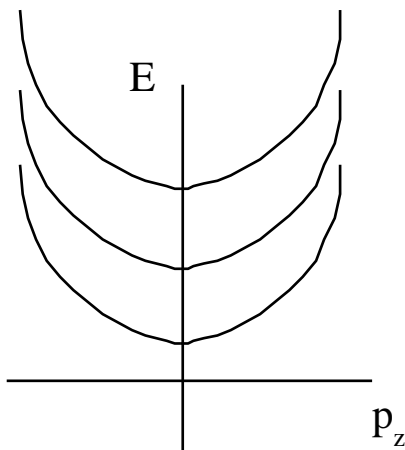
e questo ci fornisce un'espressione dell'energia del sistema complessivo da cui siamo partiti (elettrone in campo magnetico) :

$$\boxed{E = \left(n + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega_c + \frac{p_z^2}{2m}} \quad (\text{livelli di Landau}).$$

Osservazione

la cosa rilevante è che questo spettro di energia ha una parte discreta (il primo termine, col numero quantico n) e una parte continua (il secondo termine, con il parametro continuo p_z^2).

Per capire meglio facciamo un grafico :



se fissiamo n , l'energia in funzione di p_z è una parabola, shiftata verso l'alto di una quantità che dipende appunto da n .

+ campo magnetico e degenerazione dei livelli di Landau

Cominciamo con l'osservare che l'autovalore della componente x del momento cinetico, p_x , che pure influenza il centro y_0 dell'oscillatore armonico, non influenza l'energia del sistema. D'altra parte gli autostati del sistema dipendono da questo parametro. Questo significa che ci sono infiniti autostati con la stessa energia, ovvero degenerazione infinita!

Tuttavia questo sarebbe vero solo se la particella fosse libera di muoversi in tutto lo spazio. Se supponiamo che la particella sia confinata in una regione di spazio che abbia dimensioni L e L' rispettivamente lungo y e lungo x questa degenerazione non è più infinita.

Cerchiamo di stimare la degenerazione rispetto a p_x , in questo caso di particella libera confinata.

Se la larghezza della scatola lungo y è L , vuol dire che il centro dell'oscillazione y_0 deve essere :

$$0 < |y_0| < L$$

ovvero, esplicitando y_0

$$0 < \frac{c |p_x|}{e B} < L$$

$$|p_x| < \frac{e B}{c} L.$$

A questo punto utilizziamo il fatto che lungo x il moto della particella è un moto di particella libera. Allora possiamo utilizzare la degenerazione degli stati di particella libera (vedi, ma a me non mi torna il 2 al denominatore) :

$$dN = \frac{L'}{2 \hbar} dp_x$$

(dove abbiamo usato $\mathbf{p} = \hbar \mathbf{k}$).

Integrando tra 0 e $\frac{eB}{c}L$, che è l'intervallo in cui varia p_x , si ha il numero totale di stati del sistema con n e p_z fissati :

$$N = \frac{eB}{2c\hbar} L L'.$$

In altre parole questo è il numero di stati degeneri in energia che si ottengono con n e p_z fissati, e facendo variare il centro delle oscillazioni lungo y .

Osserviamo che $L L'$ è l'area in cui è confinata la particella libera, nel piano perpendicolare al campo magnetico; se chiamiamo S quest'area, e d la degenerazione a n e p_z fissati, si ha in definitiva

$$d = \frac{eBS}{2c\hbar} \quad (\text{degenerazione a } n \text{ e } p_z \text{ fissati}).$$

Osserviamo che il valore di questa espressione è in linea di principio un numero reale. D'altra parte la degenerazione è un numero di stati, e dunque deve essere un numero intero.

Dunque per avere significato fisico, la degenerazione è la parte intera del valore di questa espressione.

In altre parole **la degenerazione è una funzione discontinua del campo magnetico** : ci sono intervalli di valori del campo magnetico per cui la degenerazione non cambia, poi arrivato ad un valore limite, la degenerazione varia con discontinuità di un'unità.

Dunque questo sembrerebbe un caso notevole, in cui la degenerazione in energia è modificata dalla presenza di un campo esterno.

Tuttavia dobbiamo ricordare che questa è la degenerazione con n e p_z fissati.

Confrontiamo questa degenerazione con il caso di particella libera.

In altre parole supponiamo che nel piano perpendicolare al campo magnetico il moto sia un moto di particella libera. In tal caso la densità degli stati sarebbe :

$$dN = \frac{L}{2} \frac{L'}{2} dk_x dk_y$$

e, passando in coordinate polari

$$dN = \frac{S}{(2\pi)^2} 2\pi k dk$$

(ho usato il fatto che l'area di una corona sferica è $2\pi k dk$)

$$dN = \frac{S}{2\pi} k dk.$$

D'altra parte, la densità degli stati in energia per la particella libera è ottenuta considerando che l'energia di particella libera è

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

da cui, differenziando

$$dE = \frac{\hbar^2}{m} k dk \qquad k dk = \frac{m}{\hbar^2} dE$$

e allora possiamo sostituire nella degenerazione rispetto a k , passando alla degenerazione in energia

$$dN = \frac{S}{2} \frac{m}{\hbar^2} dE$$

Vogliamo dunque confrontare questa densità di stati in energia per particella libera confinata nel piano xy con la densità degli stati con n e p_z fissati che abbiamo trovato prima :

$$d = \frac{e B S}{2 c \hbar}$$

ricordando l'espressione della frequenza ciclotronica

$$\omega_c \equiv \frac{e B}{m c}$$

possiamo scrivere

$$d = \frac{S}{2} \frac{m}{\hbar} \omega_c$$

se dividiamo questo, che è il numero di stati, per l'energia dello stato, che è $\hbar \omega_c$, otteniamo la densità degli stati in energia (numero di stati nel livello di energia) :

$$dN = \frac{d}{\hbar \omega_c} = \frac{S}{2} \frac{m}{\hbar^2}$$

che è dunque la stessa densità degli stati in energia che abbiamo trovato per la particella libera.

Concludendo, la presenza del campo magnetico modifica solo la distribuzione degli stati della particella libera, ma non ne modifica il numero totale!

+ densità totale degli stati in energia

Fin qui abbiamo sempre considerato la degenerazione per n e p_z fissati.
Cerchiamo adesso la densità 'totale' degli stati in energia.

Questo conto lo facciamo soprattutto come 'check' : vogliamo assicurarci che sia rispettata la conservazione dell'energia, e cioè che l'effetto del campo magnetico sia effettivamente solo quello di riarrangiare lo spettro.

In altre parole vogliamo controllare che l'energia totale sia la stessa che nel caso 'senza campo magnetico' (particella libera confinata).

Abbiamo visto che l'energia totale è

$$E = \left(n + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega_c + \frac{p_z^2}{2m}$$

che possiamo scrivere come

$$E = E_n + \frac{p_z^2}{2m}$$

oppure

$$E = E_n + \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m}$$

dove E_n è l'energia di oscillatore armonico (con frequenza pari alla frequenza ciclotronica).

Dunque la densità di energia trovata prima la dobbiamo moltiplicare per l'energia di particella libera lungo z per ottenere la densità degli stati rispetto a k_z :

$$(k_z) dk_z = \frac{e B S}{2 c \hbar} \frac{L''}{2} dk_z$$

dove L'' è la dimensione della 'scatola' lungo z .

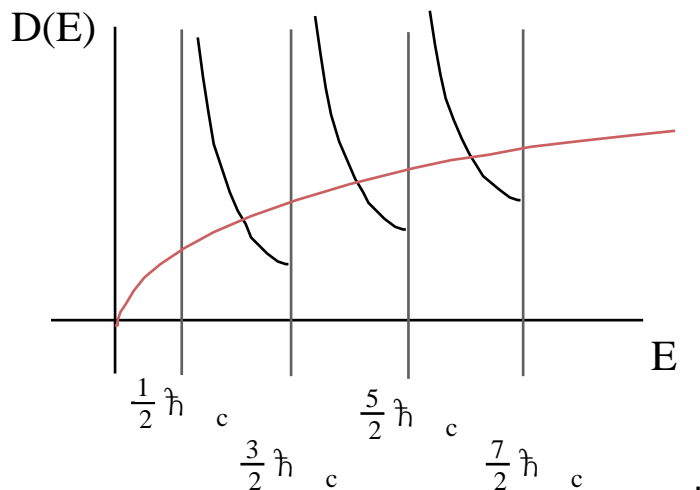
Differenziando la formula inversa dell'energia trovata prima si ha :

$$dk_z = \frac{\sqrt{2m}}{2\hbar} \frac{1}{\sqrt{E - E_n}} dE$$

da cui, sostituendo nella densità degli stati rispetto a k_z otteniamo finalmente la densità 'globale' degli stati in energia (per unità di volume) :

$$D(E) = \frac{e B \sqrt{2m}}{8 \pi^2 c \hbar^2 \sqrt{E - E_n}}.$$

Graficando rispetto all'energia :



La cosa rilevante è che se si facesse l'integrale di questa distribuzione di stati, su un intervallo di energia abbastanza grande, il numero totale di stati sarebbe uguale al numero totale di stati che sullo stesso intervallo prevede la densità di stati dello spettro di particella libera tridimensionale (linea tratteggiata rossa).

Accenniamo che tale densità è parabolica, come calcolato più volte, ad esempio per il modello di gas di particelle nella scatola, in preparazione al modello di Thomas-Fermi (vedi).

Osservazioni :

abbiamo controllato che l'energia totale si conserva tra prima e dopo che si applica il campo magnetico!

Dunque lo spettro di stati si riarrangia in modo da avere un grande numero di stati in vicinanza dei livelli di oscillatore armonico unidimensionale (con frequenze ciclotroniche) lasciando una piccola parte di stati 'diffusa' lungo lo spettro continuo.

Integrando si ottiene comunque il numero totale di stati di particella libera.

la densità degli stati del sistema in esame è dunque molto piccata (va all'infinito, ma è una discontinuità integrabile) attorno ai valori E_n , che sono gli autovalori dello spettro di oscillatore armonico.

Sul libro c'è una figura che mostra come si deforma lo spettro di particella libera.

In particolare, se consideriamo lo spettro di particella libera tridimensionale, e sistemiamo gli stati usando il principio di esclusione, poiché l'energia dipende dal modulo di k , il livello massimo di energia è una superficie sferica (superficie di Fermi).

Se si introduce il campo magnetico la superficie si deforma, a causa del riarrangiamento degli stati, mantenendo comunque il numero totale inalterato.

Considerazioni "di Antonino", emerse da un dialogo col mio amico la sera del 15/2/2002, nell'aula 0M02.

In Meccanica Quantistica ci sono alcune difficoltà teoriche a considerare particelle 'confinato' in due dimensioni. Infatti tale confinamento consiste nel fatto che rispetto alla direzione perpendicolare al piano in cui confinata la particella, la sua posizione è nota senza errore. Ma questo, per il principio di indeterminazione di Heisenberg comporta che l'indeterminazione sull'omonima componente del momento lineare della particella sia infinita, e quindi tale momento può assumere anche valori non nulli. Ma questo è in contraddizione col fatto che la particella è impossibilitata a muoversi lungo quella direzione.

Tuttavia, nel formalismo quantistico è molto facile descrivere un sistema 'confinato', a differenza del caso classico,

in cui bisogna introdurre 'vincoli meccanici' ad hoc.

Infatti, basta considerare il fatto che in generale, se la particella è messa in una scatola, e dunque i suoi livelli energetici sono discreti, basta far sì che la sua temperatura sia insufficiente a farle compiere il salto dal livello fondamentale al primo livello eccitato. In tali condizioni la sua posizione è nota con certezza, perché la particella non può variare la sua energia!

*** effetto Haas - van Halpen**

Siamo finalmente in grado di portare a termine il programma che ci eravamo prefissi nelle considerazioni preliminari all'approccio quantistico dello studio degli effetti del campo magnetico sugli elettroni nei metalli (vedi).

Ricordiamo che la questione che ci eravamo posti era la ricerca di livelli energetici discreti per il nostro sistema (elettroni nel metallo sottoposti a campo magnetico), ma già allora abbiamo preannunciato che lo spettro è continuo.

Tuttavia, come abbiamo appena visto, gli stati elettronici si addensano attorno ad alcune energie discrete.

E' dunque ancora possibile una sorta di studio spettroscopico del sistema.

Per semplificare lo studio consideriamo degli elettroni 'liberi' (cioè senza il reticolo cristallino) confinati nel piano perpendicolare al campo magnetico, che supponiamo diretto lungo Z.

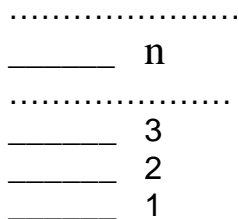
Dunque la componente p_z del momento degli elettroni è sempre nulla.

In questo modo lo spettro diventa totalmente discreto, perché la parte continua $\frac{p_z^2}{2m}$ viene a mancare (vedi).

Questo non è solo un esempio astratto, perché è la situazione che concretamente si realizza nell'interfaccia di due materiali opportuni messi a contatto. A causa della differenza di potenziale chimico gli elettroni sono vincolati a muoversi in una regione di spessore trascurabile.

Vedi anche le 'considerazioni di Antonino' alla fine della sezione precedente).

Dunque i livelli energetici del sistema sono i livelli (discreti) di oscillatore armonico



Supponiamo di avere un certo numero di elettroni, e riempiamo dunque i livelli.

Nel riempire i livelli dobbiamo però tenere conto della degenerazione che introduce il campo magnetico.

Ricordiamo che la degenerazione che introduce il campo magnetico per ogni livello discreto è la parte intera del valore della quantità :

$$d = \frac{e B S}{2 \hbar c}$$

Si tratta dunque di una funzione che va 'a scatti'.

La degenerazione è uguale per tutti i livelli, e ogni livello energetico è un'energia di oscillatore

armonico, ma con centro di oscillazione y_0 diverso.

Tenendo conto dello spin possiamo mettere in ogni livello $2d$ elettroni.

Riempendo i livelli, quando per un livello raggiungiamo questo numero di elettroni si passa al livello superiore, e alla fine rimarrà probabilmente un ultimo livello parzialmente pieno.

L'energia totale la otteniamo dunque sommando $2d E_n$ tante volte per quanti livelli completi abbiamo, con E_n energia del livello n -esimo, e aggiungendo alla fine il numero di elettroni nell'ultimo livello.

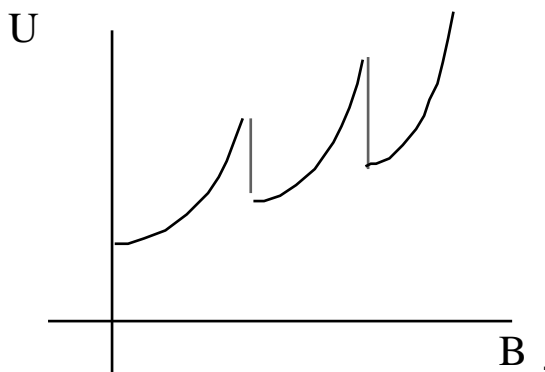
A questo punto supponiamo di aumentare il campo magnetico.

Il campo magnetico influisce su due parametri : sulla frequenza ciclotronica, che è una funzione continua del campo (vedi) e sulla degenerazione dei livelli, che è invece una funzione discreta del campo (ripetiamo : la degenerazione deve essere un numero intero, e dunque aumenta "a scatti" all'aumentare del campo).

Dunque quando il campo aumenta, in generale aumenta, in maniera continua, la frequenza ciclotronica ω_c , e dunque si ha un aumento continuo dell'energia di tutti i livelli, e quindi anche dell'energia totale.

Quando però il campo arriva al valore per cui la degenerazione aumenta con discontinuità di un'unità, in ogni livello 'compaiono' due stati liberi (a causa dello spin). Allora, per minimizzare l'energia, gli elettroni ad energie più alte scendono a riempire questi stati, e l'effetto globale è che diminuisce il numero di elettroni presenti nell'ultimo livello, e dunque dell'energia totale!

Un grafico dell'energia totale è dunque come segue :



Inoltre ricordiamo che la **suscettività** è la derivata dell'energia rispetto al campo magnetico, e dunque anche la suscettività ha quest'andamento discontinuo.

Questo fenomeno di oscillazione della suscettività si osserva sperimentalmente, e si chiama fenomeno di Haas - van Halphen (scoperto negli anni '30).

- effetti del reticolo

Fin qui abbiamo tenuto conto solo degli effetti del campo magnetico, con un modello quantistico, considerando le particelle come libere.

Vogliamo vedere se questo effetto viene modificato o meno quando consideriamo le particelle in un potenziale periodico (elettroni in un reticolo cristallino).

Consideriamo una banda di energia di un cristallo, e supponiamo di metterci in vicinanza di un minimo.

Sappiamo che la forma dell'energia nell'intorno di un minimo è quadratica rispetto al momento cristallino (che ricordiamo non è il momento lineare dell'elettrone).

Abbiamo già fatto una trattazione semiclassica dell'effetto del campo magnetico sugli elettroni nel cristallo. Ricordiamo brevemente che abbiamo trovato le superfici ad energia costante, le traiettorie, abbiamo calcolato il periodo ciclotronico.

Questa trattazione semiclassica è basata sull'ipotesi che il campo magnetico sia lentamente variabile rispetto alla posizione, in modo da poter applicare il teorema di Ehrenfest.

D'altra parte nel caso di campo magnetico poco variabile spazialmente e considerando particelle libere, abbiamo trovato con le equazioni di Newton il tensore magnetoresistente (intensità di corrente in funzione del campo elettrico e del campo magnetico), mettendo appunto nelle equazioni di Newton le forze dovute ai campi e trovando il moto. In questo modo abbiamo anche ottenuto l'effetto Hall.

La trattazione che ci ha portato all'effetto Haas - Van Halphen è stata invece una trattazione puramente quantistica del moto degli elettroni liberi in un campo magnetico, dove abbiamo visto tutte le complicazioni legate alla distribuzione degli stati nei livelli di energia permessi.

Adesso vogliamo introdurre anche il potenziale periodico, continuando a trattare i campi esterni in modo quantistico.

Una prima idea potrebbe essere quella di limitarsi agli intorni di un punto critico della banda di energia $E_n(\vec{k})$, ad esempio un minimo. In questo intorno possiamo sviluppare in serie l'energia, che quindi è quadratica rispetto al momento cristallino (il prof cita di sfuggita "la rotazione attorno agli assi principali", ma non ho capito).

Dunque, pur di sostituire la massa efficace al posto della massa dell'elettrone, la forma dell'energia è simile all'energia di particella libera.

Simile, ma non eguale!

Infatti il punto cruciale è che il momento cristallino, che compare nell'energia di banda, non è il momento lineare dell'elettrone!

Per il momento lineare noi sappiamo quale operatore associare, per il principio di corrispondenza quantistico, mentre per il momento cristallino no!

Tuttavia, studiando la cosa, si riesce a dimostrare che l'equazione di Schrödinger per l'elettrone in un potenziale periodico e soggetto ad un campo magnetico (trattato quest'ultimo in maniera quantistica e non semiclassica) è, negli intorni di un minimo, data da :

$$E_n \left(-i\vec{\nabla} - \frac{e}{c} \vec{A} \right) = E \quad .$$

Cioè a dire che è sufficiente prendere l'espressione dell'energia di banda, e sostituire al momento cristallino "-i" per il gradiente, esattamente come si farebbe per la particella libera.

(il prof definisce questo «un miracolo della teoria delle bande!»)

Osserviamo che questa non è in generale una cosa semplice, in quanto l'energia in funzione del momento cristallino (energia di banda) è in linea di principio una funzione 'qualunque', magari complicata.

Quindi l'Hamiltoniana è un operatore funzione di operatore differenziale (il gradiente), e l'equazione di Schrödinger che ne viene fuori può essere molto difficile!

Tuttavia, intorno ai punti critici l'energia di banda è una funzione quadratica che, pur di considerare la massa efficace al posto della massa, che ha valori diversi nelle diverse direzioni (tensore), porta alla stessa Hamiltoniana di particella libera in campo magnetico.

Dunque, a parte le correzioni dovute al passaggio dalla massa alla massa efficace, lo spettro ha la stessa struttura del caso di particella libera.

Allora siamo sicuri che nell'intorno di un punto di minimo 'è conservato' l'effetto Haas - Van Halphen.

Bisogna stare attenti che nell'intorno dei punti di massimo le masse efficaci sono negative, ma si vede che, pur di rovesciare l'asse del campo magnetico, l'effetto di Haas - Van Halphen si ottiene comunque.

I problemi cominciano a farsi grossi in vicinanza dei punti sella.

In fatti, in tal caso si hanno oscillatori armonici o 'instabilità di oscillatori armonici' nelle diverse direzioni (?), e il problema diventa quasi intrattabile.

Comunque questi sono solo i punti critici.

Vorremmo trovare dei criteri per studiare il caso generale, del generico punto sulla banda di energia.

Cominciamo con l'osservare che in genere il numero di elettroni nel cristallo è molto più grande della degenerazione dei livelli.

Dunque lo stato più alto dello spettro di oscillatore armonico, quello parzialmente occupato, ha un n molto grande.

Questo fatto è "la chiave" del problema.

Infatti la meccanica quantistica ha un secondo "limite classico" oltre al teorema di Ehrenfest, e cioè il principio di corrispondenza!

Tale principio dice che i livelli quantistici ad alta energia hanno delle energie confrontabili con le energie classiche.

Detto in altri termini, se consideriamo la quantità

$$\frac{E_{n+1} - E_n}{\hbar} =$$

questa frequenza è confrontabile con la frequenza ciclotronica calcolata semiclassicamente (vedi).

Se andiamo a prendere la definizione di periodo ciclotronico (vedi), questa volta dobbiamo dire che esso dipende oltre che dall'energia, anche dal momento cristallino :

$$T(\mathbf{E}, \mathbf{k}_z) = \frac{\hbar^2 c}{e B} \frac{\partial A(\mathbf{E})}{\partial E}$$

dove ricordiamo che $A(\mathbf{E})$ è l'area dell'intersezione tra il piano perpendicolare al campo magnetico (diretto lungo Z) e la superficie ad energia costante.

Infatti, anche se è una costante del moto (il prof dice che l'abbiamo visto, ma dove?) il valore iniziale della componente Z del momento cristallino può avere diversi valori, e dunque il periodo dipende anche da questa.

(il prof dice che « A è l'area individuata dalla traiettoria nello spazio k intersecata con la superficie ad energia costante »).

Il prof fa una piccola digressione riguardo al limite classico del principio di corrispondenza, prendendo ad esempio l'oscillatore armonico : consideriamo le funzioni d'onda che rappresentano gli autostati di un oscillatore armonico; l'autostato fondamentale è una gaussiana centrata attorno all'origine; man mano che si sale con il numero quantico n la funzione d'onda presenta dei nodi, sempre più numerosi, fin quando queste 'oscillazioni' della funzione d'onda, cioè della probabilità di presenza, per gli autostati relativi ai livelli più energetici, fanno sì che la funzione d'onda si confonda con la traiettoria classica, portando ad una «equiprobabilità di trovare la particella nel potenziale» (?). Sullo «Shiff», testo un pò vecchio di meccanica quantistica, ci sono delle illustrazioni relative a questi concetti.

Ritornando a noi, abbiamo stabilito che lo stato parzialmente occupato ha numero quantico di oscillatore armonico molto alto, e dunque possiamo applicare il principio di corrispondenza. Allora la differenza in energia tra due livelli di energia è una frequenza che possiamo uguagliare alla frequenza ciclotronica classica :

$$E_{n+1} - E_n = \hbar \omega_c$$

$$E_{n+1} - E_n = \frac{\hbar}{T(E, k_z)}$$

(c'è 2 per mezzo ?)

$$E_{n+1} - E_n = \frac{e B}{\hbar c} \frac{1}{\frac{\partial A(E, k_z)}{\partial E}}$$

Ricordiamo che la derivata che compare l'abbiamo introdotta come limite del rapporto tra la differenza di aree delle due intersezioni, col piano perpendicolare al campo magnetico, di due superfici ad energia costante relative a due valori contigui dell'energia, fratto la differenza tra i due livelli di energia in questione (rapporto incrementale) (vedi) :

$$\frac{\partial A(E, k_z)}{\partial E} = \lim_{E_{n+1} \rightarrow E_n} \frac{A(E_{n+1}) - A(E_n)}{E_{n+1} - E_n}$$

Ma poiché la differenza di energia è dell'ordine di $\hbar \omega_c$, possiamo prendere l'uguaglianza 'prima di andare al limite' ((?) perché?) :

$$\frac{\partial A(E, k_z)}{\partial E} = \frac{A(E_{n+1}) - A(E_n)}{E_{n+1} - E_n}$$

e dunque, sostituendo :

$$E_{n+1} - E_n = \frac{e B}{\hbar c} \frac{E_{n+1} - E_n}{A(E_{n+1}) - A(E_n)}$$

$$A(E_{n+1}) - A(E_n) = \frac{e B}{\hbar c} \frac{E_{n+1} - E_n}{E_{n+1} - E_n}$$

$$A(E_{n+1}) = A(E_n) + \frac{2 e B}{\hbar c}.$$

In altri termini, passando da un livello energetico a quello contiguo, per livelli molto alti, la differenza tra le aree dell'intersezione tra le superfici ad energia costante e il piano perpendicolare al campo magnetico è una differenza costante (possiamo dire che è costante a meno di termini che 'compaiono' solo per valori piccoli di n).

Allora (approssimando ?) possiamo scrivere

$$A(E_{n+1}) = (n+1) \frac{2 e B}{\hbar c}.$$

D'altra parte, quando andiamo a riempire i livelli con gli elettroni, quelli del livello ad energia più alta costituiscono quella che si chiama superficie di Fermi.

La relazione di prima è valida anche per il livello massimo (energia di Fermi) :

$$A(E_f) = (n+1) \frac{2 e B}{\hbar c}$$

(questo l'ha scritto il prof, io credo che in parentesi andrebbe n_f)

da cui

$$\frac{1}{B} = (n+1) \frac{2 e}{\hbar c A(E_f)}$$

Questo lo possiamo leggere così :

$$\left(\frac{1}{B} \right) = \frac{2 e}{\hbar c A(E_f)}$$

è la variazione dell'inverso del campo necessaria affinché si abbia un salto di livello dell'energia. Ma questo salto di livello è proprio quello che si ha nell'effetto Haas - Van Halpen.

In definitiva se sperimentalmente misuriamo quanto vale l'incremento di campo magnetico necessario per avere tale effetto (è più facile sperimentalmente osservare le variazioni della suscettività, anziché di $E(B)$), abbiamo informazioni sull'area della superficie di Fermi.

* effetto Hall quantistico

Torniamo al problema semplice di particella libera, bidimensionale, abbiamo visto che ci sono tanti livelli discreti, ognuno con degenerazione $2 d$, e separati in energia da un intervallo costante pari a

$\hbar c$.

Se consideriamo campi magnetici ordinari, dell'ordine di 1000 gauss, l'energia $\hbar c$ è molto piccola; in particolare è molto più piccola (due o tre ordini di grandezza) delle energie fononiche.

Se si può disporre di campi magnetici molto grossi, l'intervallo di energia si può far crescere, fino a renderlo confrontabile con l'energia dei fononi.

Se poi abbassiamo la temperatura questo smorza le oscillazioni reticolari, e dunque abbassa la presenza di fononi nel reticolo.

Se il campo magnetico è abbastanza forte da rendere la separazione di energia dei livelli molto maggiore dell'energia dei fononi, questo significa che un'interazione dell'elettrone col fonone non permette la transizione tra un livello e l'altro.

Tutt'al più l'elettrone può passare da uno stato all'altro di quelli degeneri relativi allo stesso livello.

Invece in condizioni 'normali' in cui la separazione in energia è molto piccola possiamo avere transizioni tra livelli (anche tra livelli non contigui) per effetto degli urti.

Dunque, supponiamo di metterci in una situazione con campo magnetico molto intenso, temperatura prossima allo zero assoluto, e facciamo in modo che gli elettroni riempiano completamente i livelli, cioè che anche il livello più alto in energia sia completamente pieno, e gli altri tutti vuoti (si può 'agire' sulla degenerazione per ottenere questa situazione).

Ricordiamo che siamo in un sistema bidimensionale.

Se a questo punto mettiamo una ddp lungo il piano, sugli elettroni agisce una forza elettrica.

Tuttavia, il moto lungo l'asse X dipende dal momento lungo X; quindi a causa del campo elettrico il momento p_x non è più una costante di moto, e dunque l'elettrone si muove lungo X (forse c'è un errore: forse la questione è che accelera).

Ma i p_x sono uniformemente distribuiti, tanti positivi e tanti negativi, e dunque la media è nulla.

Allora, in queste condizioni, cosa può fare l'elettrone? può passare da uno all'altro degli stati degeneri dello stesso livello, ma questo dà corrente nulla. Non può transire da un livello all'altro, perché gli urti con i fononi non forniscono sufficiente energia.

Dunque, in queste condizioni di basse temperature e alti campi magnetici, se si grafica la resistività, all'improvviso si hanno dei cambiamenti bruschi, in corrispondenza dei valori (del campo?) che realizzano queste condizioni di totale riempimento dei livelli.

(il prof parla di resistività infinita, e dunque corrente nulla, che si registra solo in corrispondenza di certi valori 'discreti' ma non sono sicuro, vorrei controllare...).

Questo fenomeno è in un certo senso l'opposto della superconduttività, perché è un caso in cui (per opportuni valori del campo magnetico) ad un campo elettrico non nullo corrisponde corrente nulla.

Tuttavia c'è una cosa in comune con la superconduttività, ed è che in entrambi i fenomeni viene meno il meccanismo di urto (nella superconduttività viene meno per la coerenza della funzione d'onda).

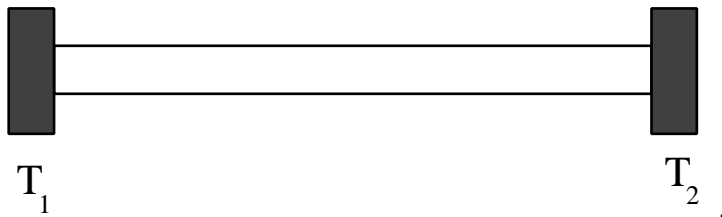
Questo è detto "effetto Hall quantistico" (il prof accenna che si suddivide in effetto Hall intero e semiintero).

Nel '87 o nell'88 è stato assegnato il Nobel a un tedesco che ha realizzato l'apparato sperimentale per osservare questo effetto (ricordiamo che occorrono campi magnetici molto intensi a temperature molto basse, e dunque la realizzazione è al quanto difficile).

• Conduzione termica

* modello classico (Drude)

L'*esperienza base* consiste nel prendere una barra di metallo, e collegare termicamente i due estremi a due sorgenti termiche che si trovano a due temperature diverse T_1 e T_2 :



- leggi di Fourier

Sperimentalmente si osserva dapprima una situazione transiente, dopodiché si creano condizioni stazionarie.

Nelle condizioni stazionarie la temperatura varia spazialmente lungo il materiale, passando con continuità da T_1 a T_2 , ma in ogni punto la temperatura è costante nel tempo.

Sperimentalmente, una volta raggiunte le condizioni stazionarie, attraverso una certa sezione della barra si osserva un flusso di energia, nella direzione dalla sorgente a temperatura più alta a quella a temperatura più bassa.

Questo flusso di energia lo si può descrivere in termini di densità di corrente di energia.

Inoltre, ove mai ci fosse una connessione elettrica che chiudesse gli estremi, si osserverebbe anche una corrente elettrica.

Dunque, se il 'circuito' è aperto, si crea una ddp e dunque un campo elettrico.

La densità di 'corrente di energia' e il campo (termo)elettrico che si osservano sperimentalmente sono espressi in maniera locale rispettivamente da :

$$\vec{j}_e = - \quad c \quad \vec{\nabla} T$$

$$\vec{E}_t = - \quad t \quad \vec{\nabla} T$$

(leggi di Fourier)

dove le costanti si chiamano rispettivamente **conducibilità termica e coefficiente termoelettrico**.

Queste due leggi si chiamano *leggi di Fourier*.

Dunque entrambe le grandezze sono proporzionali al gradiente della temperatura.

Sperimentalmente si osserva che la conducibilità termica è sostanzialmente indipendente dalla temperatura, mentre il coefficiente termoelettrico dipende linearmente dalla temperatura.

Il nostro scopo è di realizzare un modello che dia conto di questi fenomeni.

Cominciamo col commentare il segno '-'.

Se $T_1 > T_2$, il gradiente è diretto da T_2 a T_1 , mentre abbiamo sia la corrente che il campo che sono diretti da T_1 a T_2 .

Dunque il segno '-' aggiusta le cose, facendo fluire, come è logico, le correnti dalla sorgente a temperatura più alta a quella a temperatura più bassa.

Vediamo che le due leggi sperimentali sono valide in diverse situazioni : se ad esempio si isola il metallo dall'ambiente (mantenendo solo il contatto termico con le sorgenti) la $T(\vec{r})$ sarà diversa dal caso in cui invece è consentito al metallo di scambiare calore anche con l'ambiente, ma il campo e la corrente di energia saranno sempre proporzionali al gradiente di tale funzione.

Palesamente questo è un problema di termodinamica di non equilibrio : anche nella condizione stazionaria non c'è equilibrio termico (flusso di energia).

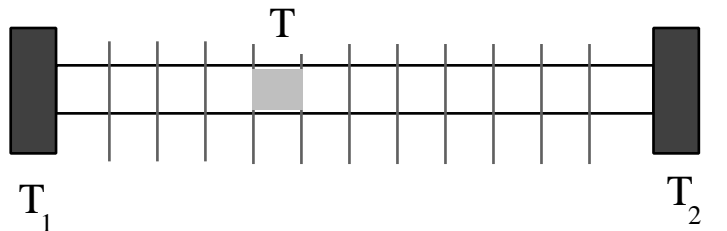
Dunque a rigore, per studiare questo sistema, dovrei introdurre concetti di termodinamica del non equilibrio.

Cerchiamo di evitare ciò.

* modello 'quasistatico'

Vogliamo trattare il sistema utilizzando comunque concetti di termodinamica dell'equilibrio.

"Affettiamo" la barra metallica in tante sezioni, sufficientemente piccole in modo da considerare per ciascuna di esse la temperatura uniforme, ma sufficientemente grandi da contenere un numero rilevante di particelle, in modo da applicare i concetti di termodinamica :



Possiamo dire che ogni sezione si comporta come un sistema termodinamico all'equilibrio.

In tali ipotesi, consideriamo una delle sezioni.

Per quel che abbiamo detto la temperatura è costante, e ci sono un numero statistico di particelle (elettroni). Dunque potremmo dire che l'energia media degli elettroni è data dalla distribuzione di Fermi (o di Boltzmann), che è funzione della temperatura (uniforme) assegnata a quella sezione.

A questo punto sorge una complicazione, perché la sezione non è isolata dal resto del materiale! Dunque diciamo che da sinistra arrivano degli elettroni con energia più alta, e verso destra vanno via elettroni che entrano in una cella con energia media più bassa della loro (ma alcuni elettroni possono andare via anche verso sinistra, verso la sezione ad energia più alta).

Questi passaggi di particelle potrebbero 'rompere' l'equilibrio.

Tuttavia dobbiamo tenere conto degli urti (tra gli elettroni e con i fononi) : quando elettroni di energia diversa entrano nella sezione, urtando con gli elettroni della sezione in esame ne acquistano la stessa energia media.

Questa descrizione non è molto precisa dal punto di vista termodinamico, ma fornisce un punto di partenza.

Poniamoci la seguente domanda : in quanto tempo un elettrone 'estraneo' raggiunge l'equilibrio

con l'energia della sezione in cui è arrivato?

Abbiamo detto che la parte più rilevante degli urti che subisce un elettrone è data dagli urti con le vibrazioni reticolari (fononi), e questi urti hanno dei tempi caratteristici molto precisi: $\approx 10^{-13}$ sec. Dunque possiamo assumere che questi siano i tempi tipici in cui gli elettroni estranei si adeguano.

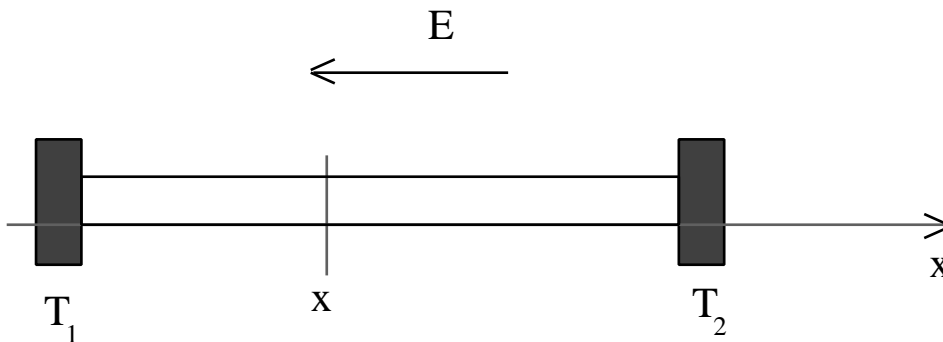
Comunque, tutto questo schema deve dare conto della corrente di energia che sperimentalmente si vede fluire da T_1 a T_2 .

Per dare conto del flusso di energia possiamo dire che lungo ogni interfaccia tra due sezioni il numero di elettroni che passano nella direzione da T_1 a T_2 è più alto di quelli che passano nella direzione opposta.

====
 qui manca un pezzetto a causa di un mio ritardo
 non sono sicuro che il campo elettrico in questione è un campo che si applica dall'esterno (non è il campo termoelettrico ?)
 =====

* velocità degli elettroni

Applichiamo un campo elettrico dall'esterno, diretto dalla sorgente a temperatura inferiore a quella a temperatura superiore



Tale campo crea una corrente elettrica, i cui portatori sono gli elettroni stessi, e la corrente è causata dal fatto che alla velocità dovuta all'agitazione termica, che è a media nulla, si somma una velocità di deriva (drift), proporzionale al campo, che vale :

$$\vec{v}_d = -\frac{e}{m} \vec{E}$$

(non so se il prof la fornisce senza spiegazioni o si deriva da qualcosa di precedente.

Ragionandoci io, propongo che questa formula venga dall'imporre, a regime, che la forza dovuta al campo elettrico eguagli la forza viscosa: $-e \vec{E} = \frac{m}{\tau} \vec{v}_d$, dove la forza viscosa è quella relativa al solo moto di deriva, e dunque fa riferimento alla velocità di deriva).

Poiché gli elettroni hanno carica negativa questa velocità ha direzione opposta al campo, e dunque va da sinistra a destra.

D'altra parte la velocità dovuta all'agitazione termica dipende dalla temperatura, che come sappiamo varia lungo il materiale.

Mettiamo un asse x lungo la barra di metallo, e fissiamo una sezione nel generico punto x .

Attraverso questa superficie passeranno elettroni provenienti da sinistra e elettroni provenienti da destra.

Vogliamo trovare un'espressione delle velocità di questi due tipi di elettroni.

Entrambi gli elettroni avranno una velocità di deriva che va da sinistra a destra, ma a questa si deve sommare una velocità dovuta all'agitazione termica che dipende dalla temperatura. Poiché la temperatura dipende solo dalla posizione, cioè per semplificare da x , possiamo dire che la velocità di agitazione termica dipende da x .

Inoltre, se chiamiamo l_x il libero cammino medio, la velocità che ha l'elettrone quando passa in x è quella che compete alla cella dell'elettrone con cui ha avuto l'ultimo urto, e cioè con la cella che si trova in $x-l_x$, e analogamente per quello proveniente da destra.

Allora le due velocità con cui transitano in x gli elettroni provenienti da sinistra e da destra sono rispettivamente :

$$v_d + v_T(x - l_x)$$

e

$$v_d - v_T(x + l_x)$$

dove con v_d e v_T abbiamo indicato rispettivamente la velocità di deriva e la velocità dovuta all'agitazione termica.

Queste sono le componenti x delle velocità, perché ci siamo ristretti a studiare solo in questa direzione.

Vediamo che nel caso dell'elettrone che proviene da sinistra la velocità 'termica' è sommata a quella di drift, mentre per l'altro è sottratta, in modo che effettivamente le velocità totali siano verso destra e verso sinistra rispettivamente.

* corrente di energia

A questo punto consideriamo la corrente di energia j_e .

Per definizione di corrente, è l'energia che passa attraverso l'unità di superficie nell'unità di tempo. Nell'unità di tempo gli elettroni percorrono un tratto pari alla velocità (moltiplicata per uno (unità di tempo)). Se n_1 o n_2 è il numero di elettroni per unità di volume che si trovano rispettivamente a sinistra o a destra di x , quando lo moltiplichiamo per il tratto percorso nell'unità di tempo abbiamo il numero di elettroni che passa per la sezione unitaria nell'unità di tempo. Dobbiamo infine moltiplicare questo numero per l'energia che trasporta il singolo elettrone. Questa energia dipende dalla temperatura, che a sua volta dipende da x , e dunque la indichiamo con $\epsilon(x)$. Infine ancora una volta teniamo conto del fatto che gli elettroni che passano in x hanno l'energia caratteristica della posizione (cella) in cui hanno subito l'ultimo urto, che ha distanza da x pari al libero cammino medio l_x .

Considerando tutto questo la corrente di energia risulta :

$$j_e = n_1 [v_d + v_T(x - l_x)] \epsilon(x - l_x) + n_2 [v_d - v_T(x + l_x)] \epsilon(x + l_x)$$

(corrente di energia).

Adesso consideriamo invece la corrente elettrica.

Questa volta dobbiamo moltiplicare per la carica dell'elettrone, anziché per l'energia trasportata :

$$j = -e n_1 [v_d + v_T(x - l_x)] - e n_2 [v_d - v_T(x + l_x)]$$

(corrente elettrica).

Osserviamo che riguardo alla corrente elettrica, se non avessimo tenuto conto della differenza della velocità di agitazione termica, dovuta al gradiente della temperatura, la corrente elettrica sarebbe stata semplicemente

$$j = -e n_1 v_d - e n_2 v_d.$$

Il fatto che le velocità 'termiche' degli elettroni provenienti dai due lati non sono uguali, comporta un contributo alla corrente in più, anche se il *numero* di particelle che provengono dai due lati è lo stesso.

Osserviamo inoltre che per avere corrente elettrica bisogna chiudere il circuito, e dunque non si ha corrente se abbiamo una semplice barra.

Se la barra è "un circuito aperto", dopo un opportuno transiente la corrente elettrica deve essere nulla.

Ricordiamo che le due leggi di Fourier che abbiamo descritto in precedenza (vedi) valgono appunto "a circuito aperto".

* sviluppi in serie

Se assumiamo l'ipotesi di circuito aperto la corrente elettrica è dunque nulla, e per tanto si ha :

$$-e n_1 [v_d + v_T(x - l_x)] - e n_2 [v_d - v_T(x + l_x)] = 0.$$

Questo ha una certa conseguenza.

Per tenere conto dei due termini di 'velocità termica' facciamo le seguenti considerazioni.

Nelle ipotesi assunte la temperatura varia lungo x , ma se abbiamo individuato delle sezioni in cui la temperatura è uniforme, la variazione di temperatura lungo x deve essere 'lenta'.

Consideriamo ora l_x , il libero cammino medio : per quanto appena detto, facciamo l'ipotesi che questa lunghezza sia molto minore delle distanze in cui c'è apprezzabile variazione di temperatura, e delle altre grandezze rilevanti del sistema.

In tali ipotesi possiamo sviluppare in serie di Taylor al prim'ordine in l_x , sia la velocità termica che l'energia di singolo elettrone, che sono due funzioni della posizione.

Dunque per la corrente elettrica possiamo scrivere

$$-e n_1 \left[v_d + \left(v_T(x) - l_x \frac{\partial v_T}{\partial x} + \dots \right) \right] - e n_2 \left[v_d - \left(v_T(x) + l_x \frac{\partial v_T}{\partial x} + \dots \right) \right] = 0$$

$$-e n_1 \left[v_d + v_T(x) - l_x \frac{\partial v_T}{\partial x} \right] - e n_2 \left[v_d - v_T(x) - l_x \frac{\partial v_T}{\partial x} \right] = 0$$

(qui il prof accenna al fatto che stiamo descrivendo un comportamento medio, assegnando a tutti gli elettroni lo

stesso libero cammino medio, come se gli urti avvenissero solo lungo x).

Analogamente per la corrente di energia possiamo scrivere

$$\begin{aligned} \mathbf{j}_e &= \mathbf{n}_1 \left[\mathbf{v}_d + \mathbf{v}_T(\mathbf{x}) - l_x \frac{\partial \mathbf{v}_T}{\partial \mathbf{x}} \right] \left(\mathbf{x} - l_x \frac{\partial}{\partial \mathbf{x}} \right) + \\ &+ \mathbf{n}_2 \left[\mathbf{v}_d - \mathbf{v}_T(\mathbf{x}) - l_x \frac{\partial \mathbf{v}_T}{\partial \mathbf{x}} \right] \left(\mathbf{x} + l_x \frac{\partial}{\partial \mathbf{x}} \right) \\ \mathbf{j}_e &= \mathbf{x} \mathbf{n}_1 \left[\mathbf{v}_d + \mathbf{v}_T(\mathbf{x}) - l_x \frac{\partial \mathbf{v}_T}{\partial \mathbf{x}} \right] + \\ &+ \mathbf{x} \mathbf{n}_2 \left[\mathbf{v}_d - \mathbf{v}_T(\mathbf{x}) - l_x \frac{\partial \mathbf{v}_T}{\partial \mathbf{x}} \right] + \\ &- \mathbf{n}_1 \left[\mathbf{v}_d + \mathbf{v}_T(\mathbf{x}) - l_x \frac{\partial \mathbf{v}_T}{\partial \mathbf{x}} \right] l_x \frac{\partial}{\partial \mathbf{x}} + \\ &+ \mathbf{n}_2 \left[\mathbf{v}_d - \mathbf{v}_T(\mathbf{x}) - l_x \frac{\partial \mathbf{v}_T}{\partial \mathbf{x}} \right] l_x \frac{\partial}{\partial \mathbf{x}}. \end{aligned}$$

A questo punto, confrontando le espressioni della corrente elettrica e della corrente di energia, notiamo che a meno di cambiare il fattore $-e$ nel fattore \mathbf{x} , i primi due termini della corrente di energia coincidono con la corrente elettrica. Ma quest'ultima è nulla, e dunque possiamo eliminare (perché nulli) i primi due termini della corrente di energia e scrivere :

$$\begin{aligned} \mathbf{j}_e &= - \mathbf{n}_1 \left[\mathbf{v}_d + \mathbf{v}_T(\mathbf{x}) - l_x \frac{\partial \mathbf{v}_T}{\partial \mathbf{x}} \right] l_x \frac{\partial}{\partial \mathbf{x}} + \mathbf{n}_2 \left[\mathbf{v}_d - \mathbf{v}_T(\mathbf{x}) - l_x \frac{\partial \mathbf{v}_T}{\partial \mathbf{x}} \right] l_x \frac{\partial}{\partial \mathbf{x}} \\ \mathbf{j}_e &= - \mathbf{n}_1 \mathbf{v}_d l_x \frac{\partial}{\partial \mathbf{x}} - \mathbf{n}_1 \mathbf{v}_T l_x \frac{\partial}{\partial \mathbf{x}} + \mathbf{n}_1 \mathbf{v}_T l_x \frac{\partial \mathbf{v}_T}{\partial \mathbf{x}} l_x \frac{\partial}{\partial \mathbf{x}} + \\ &+ \mathbf{n}_2 \mathbf{v}_d l_x \frac{\partial}{\partial \mathbf{x}} - \mathbf{n}_2 \mathbf{v}_T l_x \frac{\partial}{\partial \mathbf{x}} - \mathbf{n}_2 l_x \frac{\partial \mathbf{v}_T}{\partial \mathbf{x}} l_x \frac{\partial}{\partial \mathbf{x}} \end{aligned}$$

e, togliendo i termini quadratici in l_x (perché abbiamo detto di sviluppare al prim'ordine)

$$\mathbf{j}_e = - \mathbf{n}_1 \mathbf{v}_d l_x \frac{\partial}{\partial \mathbf{x}} - \mathbf{n}_1 \mathbf{v}_T l_x \frac{\partial}{\partial \mathbf{x}} + \mathbf{n}_2 \mathbf{v}_d l_x \frac{\partial}{\partial \mathbf{x}} - \mathbf{n}_2 \mathbf{v}_T l_x \frac{\partial}{\partial \mathbf{x}}$$

$$\mathbf{j}_e = v_d (\mathbf{n}_2 - \mathbf{n}_1) l_x \frac{\partial}{\partial \mathbf{X}} - v_T (\mathbf{n}_1 + \mathbf{n}_2) l_x \frac{\partial}{\partial \mathbf{X}}.$$

Facendo passaggi analoghi per la corrente elettrica si ha :

$$\mathbf{j} = -e \mathbf{n}_1 \left[v_d + v_T(\mathbf{x}) - l_x \frac{\partial v_T}{\partial \mathbf{X}} \right] - e \mathbf{n}_2 \left[v_d - v_T(\mathbf{x}) - l_x \frac{\partial v_T}{\partial \mathbf{X}} \right] = 0$$

$$\mathbf{j} = -e (\mathbf{n}_1 + \mathbf{n}_2) v_d + e v_T (\mathbf{n}_1 - \mathbf{n}_2) + e (\mathbf{n}_1 + \mathbf{n}_2) l_x \frac{\partial v_T}{\partial \mathbf{X}} = 0.$$

* coefficienti di Fourier e parametri termodinamici

Dunque, in entrambe le espressioni delle due correnti compaiono i due parametri \mathbf{n}_1 e \mathbf{n}_2 , che sono rispettivamente il numero di elettroni che vanno da sinistra a destra e da destra a sinistra.

Allora, in condizioni di equilibrio termodinamico questi due numeri dovrebbero essere uguali, perché se no la situazione non sarebbe stazionaria, in quanto le particelle si accumulerebbero da un lato o dall'altro.

Dunque in condizioni di equilibrio deve essere $\mathbf{n}_1 = \mathbf{n}_2$.

Tuttavia noi non siamo in condizioni di equilibrio, e dunque, dal punto di vista termodinamico i due numeri potrebbero essere diversi.

Ma a questo punto interviene la considerazione elettrica, che se si accumulassero particelle da un lato o dall'altro, si accumulerebbe anche della carica, e questo non è possibile ((?) perché? forse il discorso è che 'non si può accumulare 'indefinitamente', oppure si possono tirare in ballo le ipotesi di stazionarietà che abbiamo fatto).

Concludendo, anche se non siamo in equilibrio termodinamico, assumiamo che i due numeri di particelle 'entranti' e 'uscenti' siano uguali.

In questa ipotesi i termini in cui compare la differenza tra i due numeri di particelle si annullano, e dunque le due correnti sono :

$$\mathbf{j}_e = -v_T (\mathbf{n}_1 + \mathbf{n}_2) l_x \frac{\partial}{\partial \mathbf{X}}$$

$$\mathbf{j} = -e (\mathbf{n}_1 + \mathbf{n}_2) v_d + e (\mathbf{n}_1 + \mathbf{n}_2) l_x \frac{\partial v_T}{\partial \mathbf{X}} = 0.$$

Ora, osserviamo che se sommiamo il numero di particelle che vanno in un senso al numero di particelle che vanno in un altro (per unità di volume), abbiamo la densità di particelle, che possiamo chiamare \mathbf{n} :

$$\mathbf{j}_e = -v_T \mathbf{n} l_x \frac{\partial}{\partial \mathbf{X}}$$

$$\mathbf{j} = -e n v_d + e n l_x \frac{\partial v_T}{\partial X} = 0.$$

Osserviamo anche che sia l'energia di singola particella che la velocità 'termica' sono funzioni della posizione in maniera 'indiretta', in quanto dipendono dalla temperatura che a sua volta dipende da X.

Dunque possiamo 'esplicitare' le derivate nel modo seguente :

$$j_e = -v_T n l_x \frac{\partial}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial X}$$

$$\mathbf{j} = -e n v_d + e n l_x \frac{\partial v_T}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial X} = 0.$$

Ora riconosciamo che $\frac{\partial}{\partial T}$ è il "**calore specifico di singola particella**", che chiamiamo c_v .

Inoltre osserviamo che per il libero cammino medio si può scrivere $l_x = v_T \tau$, infatti τ è proprio definito come il tempo medio tra un urto e il successivo.

Ciò posto si ha

$$j_e = -n v_T^2 c_v \frac{\partial T}{\partial X}$$

$$\mathbf{j} = -e n v_d + e n v_T \frac{\partial v_T}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial X} = 0.$$

Adesso manipoliamo un pò la corrente elettrica.

Innanzitutto usiamo la relazione :

$$\frac{\partial (v_T^2)}{\partial X} = 2 v_T \frac{\partial v_T}{\partial X} \qquad v_T \frac{\partial v_T}{\partial X} = \frac{1}{2} \frac{\partial (v_T^2)}{\partial X}$$

da cui

$$\mathbf{j} = -e n v_d + \frac{1}{2} e n \frac{\partial (v_T^2)}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial X} = 0.$$

Osserviamo che quella che abbiamo denotato con v_T è in realtà la componente X della velocità di agitazione termica.

Dunque utilizziamo il fatto che mediamente la componente X della velocità è 1/3 del modulo della velocità (si tratta della velocità termica, per cui è equamente distribuita sulle tre componenti) e dunque :

$$\mathbf{j} = -e n v_d + \frac{1}{2} \frac{e n}{3} \frac{\partial (v^2)}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial X} = 0$$

dopodiché, moltiplicando e dividendo per la massa facciamo comparire l'energia (cinetica, ma la particella puntiforme ha solo quella), e dunque il calore specifico di singola particella pure questa volta :

$$j = -\frac{e n v_d}{m} + \frac{e n}{3 m} \frac{\partial \left(\frac{1}{2} m v^2 \right)}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial x} = 0$$

$$j = -e n v_d + \frac{e n}{3 m} \frac{\partial}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial x} = 0$$

$$j = -e n v_d + \frac{e n}{3 m} c_v \frac{\partial T}{\partial x} = 0.$$

Mettendo insieme le due correnti :

$$j_e = -\frac{n v^2}{3} c_v \frac{\partial T}{\partial x}$$

$$j = -e n v_d + \frac{e n}{3 m} c_v \frac{\partial T}{\partial x} = 0.$$

Infine, se adesso consideriamo che n è il numero di particelle per unità di volume e c_v è il calore specifico per particella, possiamo dire che $n c_v$ è il calore specifico per unità di volume, che chiamiamo C_v :

$$j_e = -\frac{v^2}{3} C_v \frac{\partial T}{\partial x}$$

$$j = -e n v_d + \frac{e}{3 m} C_v \frac{\partial T}{\partial x} = 0.$$

Riguardo alla corrente di energia possiamo a questo punto senz'altro dire di aver ottenuto la legge di Fourier (vedi)

$$\vec{j}_e = -c \vec{\nabla} T$$

e dunque concludiamo che il coefficiente di conducibilità termica è :

$$c = \frac{v^2}{3} C_v$$

(coefficiente di conducibilità termica).

Rivolgiamoci adesso all'espressione della corrente elettrica.
Ricordiamo che l'espressione della velocità di deriva è :

$$v_d = -\frac{e}{m} E$$

dove E è il campo elettrico esterno, da cui

$$-e n v_d = \frac{e^2 n}{m} E$$

e dunque, sostituendo nell'espressione della corrente elettrica :

$$j = \frac{e^2 n}{m} E + \frac{e n}{3 m} c_v \frac{\partial T}{\partial x} = 0$$

da cui, dividendo tutto per $\frac{e^2 n}{m}$ si ha

$$E + \frac{c_v}{3 e} \frac{\partial T}{\partial x} = 0,$$

il che significa che quando mettiamo le due estremità del campione di metallo a due temperature diverse e applichiamo un campo elettrico esterno, il gradiente di temperatura genera un campo termoelettrico che è esattamente uguale e opposto al campo esterno.

Anche questa volta, abbiamo comunque dato conto della legge di Fourier (vedi) :

$$\vec{E}_t = - \quad t \quad \vec{\nabla} T$$

e confrontando le espressioni possiamo concludere che il coefficiente termoelettrico è

$$\boxed{t = -\frac{c_v}{3 e}} \quad (\text{coefficiente termoelettrico})$$

(notare che qui compare il calore specifico per singola particella).

* leggi statistiche

A questo punto 'siamo abbastanza contenti', perché abbiamo trovato delle espressioni per i coefficienti di conducibilità termica e termoelettrico, espressi in termini di quantità termodinamiche (calori specifici, e la velocità quadratica media).

Allora quello che possiamo fare adesso è stabilire quale legge statistica descrive il comportamento degli elettroni, e in base a questa esprimere il calore specifico (e la velocità quadratica media) in

funzione della temperatura e **stimare l'andamento dei due coefficienti in funzione della temperatura.**

Cominciamo col supporre la **statistica di Boltzmann**.

Secondo questa statistica il calore specifico deve essere costante rispetto alla temperatura. Infatti l'energia cinetica media, considerando l'elettrone libero, non dipende dalla temperatura (non ho capito bene ascolta B260).

Riguardo alla velocità quadratica media, essa risulta avere una dipendenza lineare dalla temperatura.

Dunque complessivamente il *coefficiente di conducibilità termica* dovrebbe dipendere linearmente dalla temperatura, a patto che il tempo caratteristico non abbia anche esso una dipendenza dalla temperatura.

Ma è il tempo caratteristico legato al meccanismo di urto, e non possiamo dire in linea di principio che sia indipendente dalla temperatura (tra l'altro è verosimile che la temperatura influisca sui fononi, che sono gli 'oggetti' contro cui urtano gli elettroni).

Sperimentalmente, la conducibilità termica dei metalli è indipendente dalla temperatura, per un grande range di temperature.

Questo potrebbe voler dire che dipende dalla temperatura come $1/T$, oppure che la statistica di Boltzmann non è quella corretta.

Vediamo che cosa succederebbe se utilizzassimo la statistica di Fermi-Dirac.

Con tale statistica si conclude che è il calore specifico a dipendere linearmente dalla temperatura, mentre la velocità quadratica media è la *velocità di Fermi* (a parte un fattore tipo $3/5$), e dunque indipendente dalla temperatura.

In conclusione, anche la statistica di Fermi-Dirac porta alla stessa previsione di andamento lineare della conducibilità termica, nell'ipotesi che sia indipendente dalla temperatura.

Dunque, in ogni caso, le considerazioni fatte portano a prevedere che vari con la temperatura come $1/T$.

Rivolgiamoci adesso al *coefficiente termoelettrico*. Questo coefficiente non contiene né e nemmeno la velocità quadratica media, e dunque ci torna utile per capire quale delle due statistiche è quella corretta.

Infatti se la statistica corretta fosse quella di Boltzmann, α (come C_V) dovrebbe essere indipendente dalla temperatura, mentre se fosse corretto usare la statistica di Fermi-Dirac, il calore specifico, e dunque il coefficiente termoelettrico dovrebbe essere linearmente dipendente dalla temperatura.

Inoltre, il calore specifico 'contiene' nella sua espressione la temperatura e poi (tenendo conto della densità degli stati) la massa degli elettroni, o la massa efficace a seconda che siamo 'nel vuoto' o nel reticolo cristallino.

Sperimentalmente quello che si rileva è che α è lineare rispetto alla temperatura.

Dunque la statistica corretta da considerare è quella di Fermi-Dirac.

Inoltre sperimentalmente si vede che il coefficiente termoelettrico α è quasi indipendente dal materiale. Questa piccola dipendenza dal materiale è coerente col fatto che il calore specifico

dipende dalla massa efficace, che varia a seconda del reticolo cristallino.

Infine, vediamo cosa si può dire riguardo alla *conducibilità elettrica*.

Nello studio fatto abbiamo trovato delle espressioni ('teoriche') della conducibilità elettrica (con una teoria classica o quantistica), che è

$$= \frac{n e^2}{m}$$

dove la massa è la massa dell'elettrone o la sua massa efficace a seconda che si usi una teoria classica o quantistica.

Ora, quando furono formulate le prime teorie sulla conducibilità elettrica e termica dei metalli fu introdotto il tempo caratteristico (Drude, 1900).

Il modello teorico era basato sulla dinamica di Newton e sulla statistica di Boltzmann (come abbiamo fatto noi nel modello classico, anche se come estensione semiclassica della meccanica quantistica).

Drude pensava che gli urti all'origine della 'forza viscosa' fossero urti con gli ioni, fissi nelle posizioni di equilibrio.

Comunque fu in grado di ottenere le due espressioni per la conducibilità elettrica e per il coefficiente di conducibilità termica c , uguali nella forma a quelle trovate da noi.

Dunque il suo problema era valutare in qualche modo, dai dati sperimentali, in quanto non conosceva il meccanismo di urto, e dunque non poteva fare un modello e delle previsioni teoriche. Lui sapeva che la resistività elettrica cresce linearmente con la temperatura, e quindi la conducibilità elettrica va con la temperatura come $1/T$.

Dunque anche c dovrebbe andare come $1/T$.

Allora Drude pensò di utilizzare le due grandezze, σ e c , che sono legate a due fenomeni diversi, quali la conducibilità elettrica e la conducibilità termica, ma che hanno in comune il legame con i meccanismi di urto, e infatti contengono entrambe il tempo caratteristico.

L'idea di Drude fu quella di studiare il rapporto σ/c , in modo da 'semplificare'.

Dunque osservando il valore sperimentale del rapporto avrebbe dovuto ottenere delle informazioni utili, perché il rapporto è 'indipendente dal meccanismo di urto'.

Noi adesso facciamo dei conti esplicitando questo rapporto.

In realtà sperimentalmente è più comodo studiare la quantità

$$\frac{c}{T}$$

Esplicitando si ha :

$$c = \frac{v^2 C_v}{3} = \frac{n e^2}{m}$$

e dunque

$$\frac{c}{T} = C_v \frac{v^2}{3} \frac{1}{T} \frac{m}{n e^2}.$$

Passando dal calore specifico per unità di volume al calore specifico per particella viene fuori un n (numero di particelle per unità di volume), che si semplifica con quello al denominatore :

$$\frac{c}{T} = c_v \frac{v^2}{3} \frac{1}{T} \frac{m}{e^2}.$$

Da quanto detto questa quantità deve essere indipendente dalla temperatura, e dunque il prodotto $c_v v^2$ deve dipendere linearmente dalla temperatura. Ora, "il caso vuole" che, sia che si utilizzi la statistica di Boltzmann, sia che si utilizzi la statistica di Fermi-Dirac, il prodotto è effettivamente lineare in T (ma per Boltzmann è la velocità quadratica media ad essere lineare in T , mentre per Fermi-Dirac è il calore specifico).

Dunque entrambe le statistiche prevedono che il rapporto in questione sia indipendente dalla temperatura, e cioè una *costante universale*.

Seguendo la statistica di Boltzmann (come fece Drude) si ottiene

$$\frac{c}{T} = \frac{3 K_B^2}{2 e^2} = 1.11 \times 10^{-8} \frac{\text{watt ohm}}{[K_B]} \quad (\text{legge di Wiedmann - Frantz}).$$

Invece, se si utilizza la statistica di Fermi-Dirac si ottiene sempre una costante universale, ma con un valore diverso, che è circa il doppio di questo, e se si fanno le misure sperimentali, si ottiene un valore di circa 2.22×10^{-8} , che "da' ragione" alla statistica di Fermi.

Drude non conosceva la statistica di Fermi, ma la cosa 'buffa' è che lui fece un errore di calcolo, mettendo un fattore due di troppo, e dunque il valore previsto da lui, che si basava sulla statistica di Boltzmann, era in accordo con i dati sperimentali!

Dunque il suo fu ritenuto un successo!

La teoria di Drude, intuendo il meccanismo di urto, riesce a 'collegare' i due fenomeni diversi della conduzione elettrica e della conduzione termica.

(annotiamo che all'epoca di Drude c'era già stata l'esperienza di Thomson, dunque lui aveva il concetto di elettrone, ma non c'era stata l'esperienza di Rutherford, e dunque non c'era ancora il concetto di atomo : Drude intuì che nel metallo i portatori di carica erano delle particelle, che incontravano una forma di resistenza, alla base della quale c'era un meccanismo di urto).

Approfondiamo ancora un pò la questione.

Se si va a misurare sperimentalmente il rapporto $\frac{c}{T}$ si scopre che questa grandezza è

effettivamente una costante per un grande range di temperature, ma al di sotto della *temperatura di Debye* c'è una vistosa deviazione dall'andamento costante, cioè dalla legge di Wiedmann e Frantz.

Dunque nasce il problema di capire il motivo di questa deviazione, e soprattutto di capire che c'entra la temperatura di Debye!

Ricordiamo per sommi capi la teoria di Debye, vista a 'struttura' (vedi).

Si tratta di una teoria che studia le vibrazioni dei reticoli cristallini.

In particolare si studia la statistica dei fononi : si calcola una funzione $D(\omega)$ (vedi) che descrive la distribuzione rispetto alla frequenza del numero di fononi.

Poi si impone la normalizzazione (vedi) : integrando su tutte le frequenze 'attive', fino a ω_{max} , si deve ottenere il numero totale di elettroni.

In realtà si fa un'approssimazione, (approssimazione di Debye) sostituendo, nell'integrando della normalizzazione, alla $D(\omega)$ il suo valore iniziale $D(0)$ e estendendo l'integrale fino ad un'opportuna frequenza, detta frequenza di Debye (vedi). Infine, facendo un cambio di variabile, si passa dall'integrazione sulla frequenza all'integrazione sulla temperatura, e dunque si definisce un estremo di temperatura, detta appunto temperatura di Debye (vedi).

Osserviamo che il calore specifico che compare nel coefficiente di conducibilità termica è il calore specifico per particella, e non il calore specifico del materiale, e dunque è errato supporre che da questo calore specifico viene il legame con le vibrazioni reticolari!

• Modello più raffinato di conduzione

* il contributo fononico

Anticipiamo che la questione è la seguente :

in entrambe le espressioni del coefficiente di conducibilità termica κ_c e nell'espressione della conducibilità elettrica σ compare il fattore ω , e abbiamo detto che il motivo è che alla base di entrambi i fenomeni c'è lo stesso meccanismo di urto, degli elettroni con i fononi.

Tuttavia vedremo che :

- per temperature al di sopra di quelle di Debye è lo stesso, per cui è corretto, quando si considera il rapporto κ_c / σ 'semplificare' la ω ,

- ma al di sotto della temperatura di Debye il meccanismo di urto per la conduzione elettrica e il meccanismo di urto per la conduzione termica tendono a diversificarsi!

Poniamoci una domanda :

E' lecito, ai fini della conducibilità, aver considerato solo gli elettroni?

Sperimentalmente, se si prende una barra di materiale isolante, anziché di metallo, e la si mette in contatto termico con due sorgenti a temperature diverse ai due estremi, si osserva anche in questo caso, dopo un transiente, un flusso di energia, anche se di entità sensibilmente ridotta rispetto al caso metallico.

Dunque anche all'interno degli isolanti ci deve essere un meccanismo di conduzione del calore. L'unica è che le vibrazioni reticolari, cioè i fononi, siano portatori di energia termica (ma certo non di carica), con un meccanismo meno rilevante di quello degli elettroni.

Osserviamo che fin'ora abbiamo sempre descritto i fononi come delle particelle indipendenti, che non interagiscono tra loro. Infatti gli ioni del reticolo sono stati descritti come oscillatori armonici indipendenti, e dunque così anche i fononi (oscillazioni collettive). Ma se fossero realmente indipendenti, non si vedrebbe come essi possano scambiarsi, e dunque 'condurre' l'energia termica.

Il punto è che gli ioni sono oscillatori armonici solo se si tronca al 2° ordine lo sviluppo in serie del

potenziale in cui si muovono (autovalore dell'energia elettronica nel modello a ioni fissi, che diventa il potenziale in cui si muovono gli ioni (metodo di Born-Oppenheimer)).

Se si considerano ordini superiori dello sviluppo compaiono **termini anarmonici**.

Già il terzo termine dello sviluppo del potenziale contiene un termine 'a tre corpi' (lo spostamento di tre ioni). Ciascuno spostamento, passando a coordinate canoniche, è descritto da un operatore di creazione e distruzione, e dunque due fononi possono interagire tra loro, annichilandosi e creando un fonone di specie diversa!

Dunque considerando i termini anarmonici i fononi non sono più particelle indipendenti, ma particelle interagenti!

Ma se sono interagenti c'è un 'tempo di vita media', cioè un τ .

Allora, per un isolante potrei scrivere un coefficiente di conducibilità termica

$$\kappa_c = \frac{v^2 C_v}{3\tau}$$

in cui τ è il tempo di vita medio dei fononi, e v è la velocità di quadratica media dei fononi, e C_v è il calore specifico dovuto ai fononi.

Allora in un metallo bisognerebbe considerare entrambi i meccanismi di trasporto del calore. Tuttavia, a temperature 'non criogeniche' il contributo dovuto ai fononi è del tutto irrilevante.

Invece tale contributo spiega la deviazione della legge di Viedmann e Frantz, che si ha solo al di sotto della temperatura di Debye.

Comunque questo è un discorso qualitativo.

Ora facciamo il discorso rigoroso, sviluppando anche i conti.

* conducibilità elettrica

Nel caso dei metalli abbiamo visto che l'effetto di un campo elettrico esterno è quello di far variare il momento cristallino degli elettroni.

In particolare il momento cristallino di ogni elettrone varia della stessa quantità.

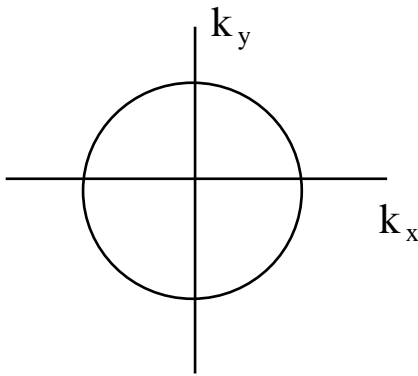
Facciamo un grafico nello spazio del momento cristallino.

Se riempiamo la banda di energia (banda di conduzione), il luogo dei momenti cristallini relativi all'energia massima è per definizione la superficie di Fermi.

D'altra parte per definizione la banda di conduzione di un metallo non è completamente piena (abbiamo visto che bande completamente piene danno contributo nullo alla corrente).

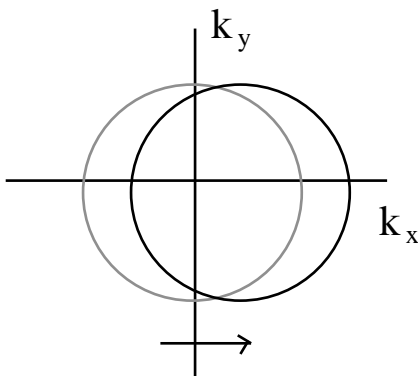
Dunque la superficie di Fermi di un metallo è in genere una superficie abbastanza 'complicata'.

Tuttavia nel caso di metalli 'semplici' la superficie di Fermi, in assenza di campo, nello spazio \vec{k} è una sfera di raggio k_F :



Quando applichiamo un campo elettrico abbiamo detto che ogni valore del momento cristallino subisce la stessa variazione.

Dunque la sfera di Fermi, per effetto di un campo elettrico, compie una **traslazione rigida** :



Ricordiamo che la variazione del momento cristallino, uguale per tutti gli elettroni, è pari a

$$\vec{k} = \frac{e \vec{E}}{\hbar}$$

(io non mi trovo : in precedenza (vedi) abbiamo calcolato $\vec{k} = -\frac{e \vec{E}}{\hbar}$).

Consideriamo le varie regioni in cui viene suddiviso lo spazio \mathbf{k} : c'è una regione centrale, di stati che sono occupati sia in assenza che in presenza del campo; poi c'è una regione (che in due dimensioni è la mezzaluna a sinistra) di stati che erano occupati in assenza di campo, e vengono 'svuotati' dal campo; e infine c'è la mezzaluna di destra che è fatta di stati che 'vengono occupati' solo in presenza del campo.

Se il metallo non è 'semplice', la superficie di Fermi non è una sfera, ma comunque la 'topologia' è la stessa.

Se adesso togliamo il campo elettrico, 'macroscopicamente', osservando il metallo dall'esterno, quello che sappiamo è che la corrente va a zero, e dunque la superficie di Fermi deve tornare alla configurazione iniziale, in modo che la media dei momenti cristallini sia nulla.

Dunque, il risultato netto del togliere il campo deve essere che ogni elettrone che 'sta' in uno degli stati della mezzaluna di destra, rioccupa una delle 'lacune' nella mezzaluna di sinistra.

Questo è il 'risultato netto', ma questo 'passaggio' può avvenire in due modalità.

La prima modalità è che un elettrone che sta in uno stato vicino al bordo sinistro occupa una lacuna, lasciando la sua 'posizione' nello spazio k vuota, poi un suo 'vicino' di destra occupa il suo posto, e così a catena degli elettroni passano da destra a sinistra, fino a che un elettrone della mezzaluna di destra rientra nella 'regione sempre occupata'.

Ma una seconda modalità è che un elettrone della mezzaluna di destra compia una transizione tale da portarsi direttamente da uno stato della mezzaluna di destra ad uno stato della mezzaluna di sinistra.

Ricordiamo che tutte le transizioni di cui parliamo, o i singoli 'passetti' o il salto da un lato all'altro della superficie di Fermi, sono transizioni di stato che avvengono in seguito ad urti con i fononi.

Osserviamo dunque che il primo meccanismo è più lento, perché richiede molti urti successivi, mentre il secondo meccanismo è più veloce, in quanto è sufficiente un solo urto.

D'altra parte per il primo meccanismo sono sufficienti fononi con energie piccole, mentre per il secondo meccanismo sono necessari fononi più energetici.

Ricordiamo che un fonone è caratterizzato da due parametri :

a) la variazione di energia

$$E_f - E_i = \pm \hbar \omega_s(\vec{q})$$

b) la variazione di momento cristallino (vettore d'onda) :

$$\vec{k}_f - \vec{k}_i + \vec{q} = \vec{G}$$

Ora, dato che lo 'shift' della superficie di Fermi a causa del campo elettrico è piccolo, l'energia del fonone necessario a fare il 'salto lungo' è comunque piccola; invece, il vettore d'onda \vec{q} del fonone necessario per il salto lungo deve essere paragonabile all'intera zona di Brillouin.

Ma noi sappiamo che al bordo zona i fononi sono eccitati solo se stiamo al di sopra della temperatura di Debye.

Se stiamo al disotto della temperatura di Debye i fononi eccitati sono solo quelli acustici, che hanno valori piccoli del vettore d'onda, e dunque non sono in grado di fornire il k necessario a fare la transizione 'lunga'!

Concludendo, per far sì che ci sia la transizione 'in un sol colpo' è necessario che all'interno del materiale ci siano fononi con numero d'onda confrontabile con la zona di Brillouin, e questo richiede che la temperatura del sistema sia molto grande rispetto alla temperatura di Debye.

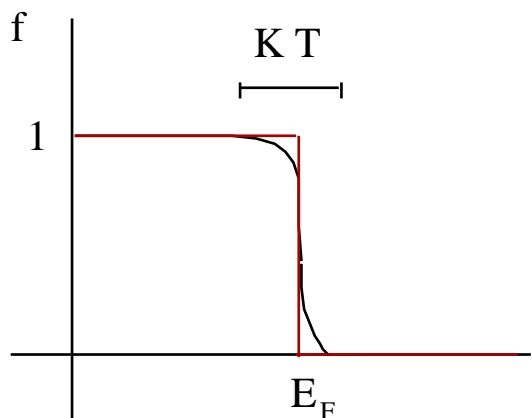
* conducibilità termica

A questo punto rivolgiamoci alla *conducibilità termica*.

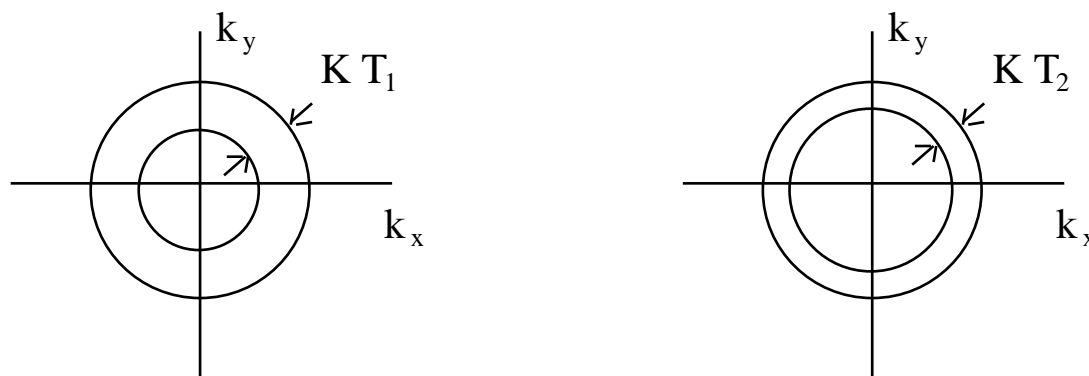
Consideriamo due sezioni diverse della barra metallica, con due temperature diverse T_1 e T_2 . A seconda della temperatura, la 'distribuzione di Fermi' cambia forma.

Ricordiamo che la distribuzione di Fermi $f(\epsilon)$ è la funzione che fornisce la probabilità di occupazione di uno stato in funzione della sua temperatura. Allo zero assoluto il grafico è un gradino : tutti gli stati con energia minore dell'energia di Fermi hanno probabilità unitaria (certezza) di essere occupati, mentre quelli con energia maggiore hanno probabilità nulla. Se la temperatura

cresce cominciano a comparire delle code, e la zona con probabilità intermedie ha una larghezza in energia pari a $K T$:



Se torniamo allo spazio k , allo zero assoluto la superficie di Fermi (che è grosso modo sferica) è tale che al suo interno ci sono solo stati occupati, e al suo esterno ci sono solo stati non occupati. Se stiamo a temperatura non nulla, ‘attorno’ alla superficie di fermi si ‘apre’ una corona sferica, di spessore che ‘riportato in energia’ (siamo nello spazio k) è pari a $K T$, e che contiene stati con una probabilità frazionaria di essere occupati. In concreto questo significa che è una zona dello spazio k in cui alcuni stati sono occupati ed alcuni no.

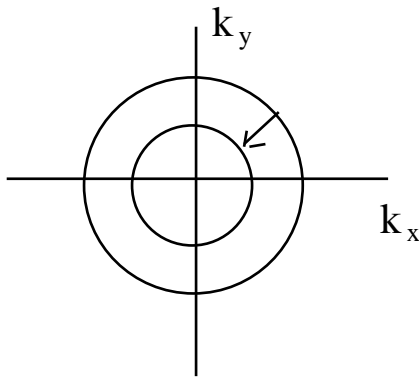


Se consideriamo due sezioni della barra con due temperature diverse, le relative corone circolari avranno spessore diverso (più spessa quella relativa alla temperatura più alta).

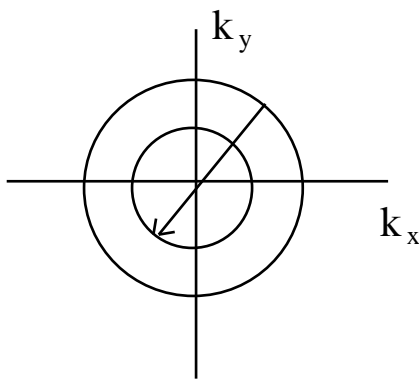
Se adesso rimuovessimo le due sorgenti a temperatura diversa dai due estremi della barra, la temperatura delle due sezioni si riporterebbe ad un valore intermedio tra le due, e dunque anche lo spessore delle corone circolari si riporterebbe ad uno spessore intermedio.

Nel fare questo, anche questa volta la ‘transizione’ degli elettroni può avvenire in due modalità. Se per fissare le idee consideriamo la corona che si restringe il risultato ‘netto’ deve essere che alcuni elettroni degli stati esterni (con k più grande) devono passare ad un valore di k più piccolo e la transizione può avvenire :

a) da uno stato sul ‘bordo esterno’ ad uno stato sul bordo interno più prossimo al precedente :



b) da uno stato sul bordo esterno ad uno stato sul bordo interno che si trovi sulla parte opposta della zona di Brillouin :



Ancora una volta, per il primo processo ci vogliono fononi con un piccolo \vec{q} , mentre per il secondo processo ci vogliono fononi con un \vec{q} paragonabile con l'ampiezza della zona di Brillouin.

La cosa da sottolineare è che i due meccanismi, col salto lungo e col salto corto, sono altrettanto 'efficienti', in quanto in entrambi i casi basta un solo urto col fonone con il giusto vettore d'onda.

Dunque possiamo tirare le somme del confronto tra la conduzione elettrica e la conduzione termica.

Per temperature al di sopra della temperatura di Debye i fononi più abbondanti sono quelli con grande \vec{q} .

Dunque sia per la conduzione elettrica che per quella termica il ritorno all'equilibrio avviene con meccanismi ad un solo urto (con fononi a grande \vec{q} , andando da una parte all'altra della cella di Brillouin).

Invece, per temperature al di sotto della temperatura di Debye, dove i fononi più abbondanti sono quelli con piccolo \vec{q} , nella conducibilità elettrica il ritorno all'equilibrio può avvenire solo con processi a molti urti, perché l'elettrone deve passare per forza da una parte all'altra della zona di Brillouin, mentre per la conduzione termica il ritorno all'equilibrio può avvenire ancora con meccanismi ad un solo urto.

Riassumendo schematicamente possiamo dire che i fenomeni termoelettrici sono legati agli elettroni sulla superficie di Fermi.

La conducibilità elettrica è legata a piccoli shift della superficie di Fermi, mentre la conducibilità termica è legata all'aumento del volume racchiuso dalla superficie di Fermi (corona sferica).

Vediamo che tutto questo discorso è basato sulle caratteristiche della distribuzione statistica di Fermi-Dirac.

• Potenziale chimico

===

da qui mi manca la registrazione, dunque sono cose che scrivo deducendole dalle formule sugli appunti presi a lezione

===

Vogliamo adesso calcolare **l'energia totale degli elettroni** sia nel caso di elettroni liberi che nel caso di elettroni in un potenziale periodico (reticolo cristallino).

Per ottenerla è fondamentale la conoscenza della densità degli stati (elettronici) rispetto all'energia.

* densità degli stati

Più precisamente consideriamo la densità degli stati elettronici, rispetto all'energia, per unità di volume.

Stabiliamo che la funzione

$$D(E)$$

è tale che la quantità $D(E) dE$ esprime il **numero di elettroni contenuti in un volume unitario e con energia compresa tra E e $E+dE$** quando il sistema sta allo zero assoluto. Infatti allo zero assoluto tutti gli stati accessibili sono occupati, e dunque la densità di stati coincide con la densità di elettroni, e dunque la "densità di stati" coincide con la "densità di elettroni".

Questa funzione l'abbiamo già calcolata a suo tempo per gli elettroni in un reticolo cristallino (vedi il risultato per il modello "tight binding"; attenzione che in quel caso abbiamo calcolato la densità totale e non quella per unità di volume, e dunque lì compariva il volume a fattore; inoltre lì non tenevamo conto dello spin, e dunque non c'era il fattore 2 che compare qui).

In generale l'espressione di questa distribuzione è

$$D(E) = \frac{2}{(2\pi)^3} \int_{E(\vec{k})=E} \frac{ds}{\left| \nabla_{\vec{k}} E_n(\vec{k}) \right|}$$

dove ricordiamo che l'integrale è esteso alla (iper)superficie dello spazio \vec{k} a energia costante, e al denominatore compare il gradiente della 'forma di banda'.

Invece, usando il modello dell'elettrone quasi libero abbiamo trovato (vedi) :

$$D(E) = C \sqrt{E}$$

dove

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

che dunque dipende dalla massa (efficace) ((?) e perché?).

(aggiunta mia : anche per gli elettroni nel reticolo, in vicinanza dei punti critici (almeno i massimi e i minimi, per i dettagli vedi 'elettroni nei cristalli') la densità assume questa forma più semplice).

- allo zero assoluto -

Allo zero assoluto dunque abbiamo la seguente relazione, che può essere anche presa come definizione di distribuzione di stati ((aggiunta mia) vedi anche meccanica statistica, sistema microcanonico) :

$$n = \int_0^{E_F} D(E) dE$$

dove E_F è l'energia di Fermi, cioè l'energia del più alto stato occupato quando il sistema sta allo zero assoluto di temperatura.

Se per la densità di stati in energia usiamo l'espressione semplice che si ha per gli elettroni liberi questa relazione diventa :

$$n = C \int_0^{E_F} E^{1/2} dE$$

$$n = \frac{2}{3} C E_F^{3/2}.$$

In generale il numero di elettroni per unità di volume è un valore facilmente accessibile, e dunque questa formula può essere utilizzata per esprimere l'energia di Fermi :

$$E_F = \frac{(3 \cdot 2 \cdot \hbar^3 n)^{2/3}}{2 m_c}$$

dove abbiamo anche esplicitato la costante C .

Sempre seguendo l'impostazione del modello microcanonico di meccanica statistica, a partire dalla distribuzione degli stati in energia possiamo calcolare l'energia totale del sistema (per unità di volume) quando questo si trova allo zero assoluto :

====

da qui comincia la sbobinatura

====

$$U = \int_0^{E_F} E D(E) dE.$$

Se per la densità utilizziamo l'espressione semplice (elettroni (quasi) liberi) (negli intorno dei punti critici) si ha :

$$U = C \int_0^{E_F} E^{3/2} dE$$

$$U = \frac{2}{5} C E_F^{5/2}.$$

Se adesso dividiamo questa, che è l'energia totale del sistema allo zero assoluto (per unità di volume), per il numero di elettroni (per unità di volume) otteniamo l'energia media per elettrone :

$$\bar{E} = \frac{U}{n}$$

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

$$\bar{E} = \frac{3}{5} E_F \quad (\text{energia media per elettrone allo zero assoluto}).$$

Per avere un'idea, diciamo che l'energia di Fermi è

$$E_F \approx 1 \div 10 \text{ eV}.$$

Commento

questo è un risultato importante, perché ci mostra che gli elettroni, anche allo zero assoluto, hanno un'energia (cinetica) media che è dell'ordine dell'elettronvolt (abbastanza 'robusta'). Invece, la statistica classica (di Boltzmann) prevede un'energia cinetica media nulla, allo zero assoluto.

Infatti per la statistica classica vale il principio di equipartizione dell'energia (vedi), e dunque per T che va a zero deve andare a zero anche l'energia media.

Dunque la statistica classica descrive un comportamento per gli elettroni completamente diverso da quello previsto dalla statistica di Fermi-Dirac!

Dall'energia media degli elettroni (che è un'energia cinetica) possiamo poi calcolare la velocità media :

$$\bar{E} = \frac{1}{2} m \sqrt{\langle v^2 \rangle} \quad \sqrt{\langle v^2 \rangle} = \frac{2}{m} \bar{E}.$$

Se per l'energia di Fermi assumiamo i valori visti prima, l'ordine di grandezza della velocità è

$$\sqrt{\langle v^2 \rangle} \approx 10^8 \frac{\text{cm}}{\text{sec}} \quad (\text{velocità quadratica media allo zero assoluto per la statistica di Fermi - Dirac})$$

che è una velocità abbastanza elevata.

Questo significa che la statistica di Fermi prevede che gli elettroni si muovono (mediamente) con una velocità molto elevata anche allo zero assoluto, dunque non per l'agitazione termica, ma per il semplice 'principio di esclusione di Pauli, e dunque per il 'riempimento' dei livelli di energia.

Potremmo fare un confronto con la velocità quadratica media che viene fuori dal principio di equipartizione (modello classico) :

$$\sqrt{\langle v^2 \rangle} = \frac{3}{m} K T;$$

come già detto questa prevede velocità nulla allo zero assoluto.

Comunque possiamo confrontare i due valori per temperature non nulle : ad esempio a temperatura ambiente si ha :

$$\sqrt{\langle v^2 \rangle} \approx 10^6 \frac{\text{cm}}{\text{sec}} \quad (\text{velocità quadratica media a temperatura ambiente per il modello classico (equipartizione dell'energia)})$$

(nota : tra velocità media e velocità quadratica media c'è un fattore 1.7)

Dunque anche se prendiamo per il modello Fermi - Dirac il valore allo zero assoluto e per il modello classico il valore a temperatura ambiente, abbiamo che per il primo la velocità quadratica media è di due ordini di grandezza più grande che per il secondo.

Questo è il primo risultato rilevante della statistica di Fermi-Dirac.

- a temperature non nulle -

Come accennato prima, la formula

$$n = \int_0^{E_f} D(E) dE$$

è valida solo allo zero assoluto, perché è basata sull'ipotesi che tutti gli stati siano occupati.

Se ci mettiamo ad una temperatura non nulla dobbiamo tenere conto anche della distribuzione di Fermi-Dirac (occupazione degli stati), ed estendere l'integrale sull'energia fino all' :

$$n = \int_0 D(E) f_0(E) dE$$

dove

$$f_0(E) = \frac{1}{e^{\frac{E-\mu}{KT}} + 1}$$

è la **distribuzione di Fermi-Dirac**, che esprime la probabilità con cui è occupato un certo stato in funzione della sua energia, e che dipende dalla temperatura.

Questa funzione solo allo zero assoluto è un gradino, mentre a temperature non nulle ha una coda che si smorza all'infinito, e da qui nasce l'esigenza di estendere il limite di integrazione.

Osserviamo che nella formula compare il **potenziale chimico** μ (vedi appunti di Meccanica Statistica).

(il potenziale chimico è l'energia necessaria a far variare di un'unità il numero di particelle del sistema mantenendo costante l'entropia)

Questa quantità è legata alla conservazione del numero di particelle, ed è una funzione della temperatura.

In particolare, guardando all'espressione della distribuzione di Fermi, possiamo dire grossolanamente che il potenziale chimico è il valore dell'energia per cui in grafico della funzione di Fermi rispetto all'energia presenta il flesso (vedi grafico).

Notare che questa espressione alcune persone la scrivono in modo diverso. Infatti si ha che

$$\lim_{T \rightarrow 0} \mu(T) = E_F$$

e dunque al posto di $\mu(T)$ alcuni scrivono impropriamente $E_F(T)$ che è una scorrettezza perché E_F è una costante.

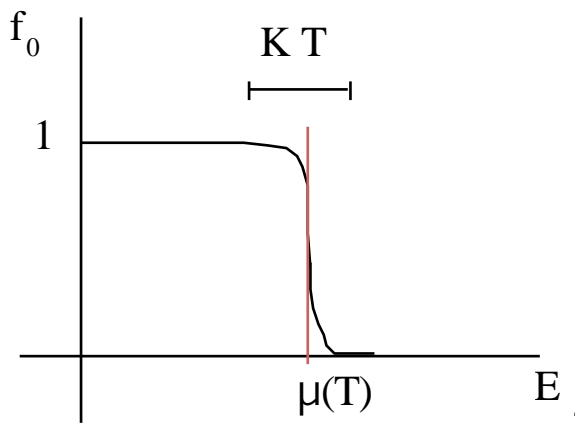
Comunque per calcolare il numero di particelle a temperature non nulle, oltre alla funzione di Fermi bisogna conoscere anche l'espressione esplicita della distribuzione di stati in energia $D(E)$. Se usiamo l'espressione semplice che si ha per gli elettroni liberi (e negli intorno dei punti critici) si ha :

$$n = C \int_0^{\infty} E^{1/2} \frac{1}{e^{\frac{E-\mu}{kT}} + 1} dE.$$

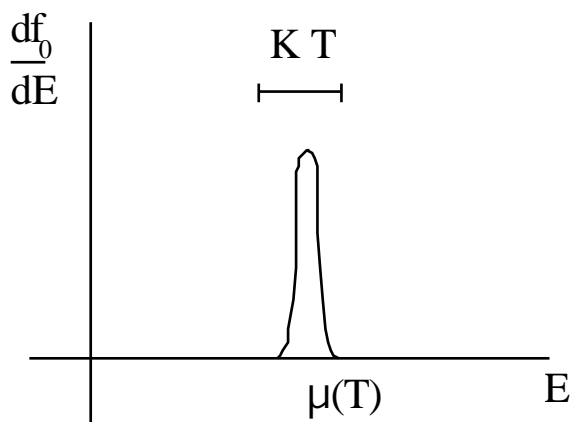
Questo integrale è comunque abbastanza difficile.

Per semplificarci la vita facciamo delle considerazioni sulla funzione $f_0(E)$.

La forma di questa funzione dipende dalla temperatura, ma qualitativamente la forma è la stessa : è praticamente costante per quasi tutti i valori dell'energia, tranne in un intervallo che è largo circa kT , e che è centrato attorno al valore $\mu(T)$, che dipende dalla temperatura :



Dunque la derivata di questa funzione rispetto all'energia è una funzione nulla quasi ovunque, tranne in un intervallo pari a $K T$:



(veramente a me risulta che il picco deve essere negativo, ma credo che ai fini di quello che ci interessa è la stessa cosa).

Ora, se valutiamo $K T$ vediamo che anche per temperature di qualche centinaio di gradi Celsius questa quantità è dell'ordine di $1/100$ eV, mentre abbiamo detto che l'energia di Fermi, e dunque anche $\mu(T)$ è dell'ordine di 1 o 10 eV

Dunque l'intervallo in cui la derivata è non nulla è piccolo rispetto all'intervallo in cui è nulla.

Allora l'idea è di far comparire nell'integrando la derivata della distribuzione di Fermi, anziché la distribuzione stessa, in modo che l'integrale basta calcolarlo nella regione molto piccola in cui l'integrando è (essenzialmente) non nullo.

(nota bene : non utilizziamo una sorta di 'proprietà di delta di Dirac' per l'integrazione. Faremo invece delle considerazioni per cui, con un opportuno cambio di variabile, nell'intervallo in cui l'integrando è essenzialmente non nullo, si può fare uno **sviluppo in serie**).

Per fare questo facciamo un'integrazione per parti :

$$n = C \int_0^{\infty} E^{1/2} \frac{1}{e^{\frac{E-\mu}{KT}} + 1} dE$$

$$n = C \frac{2}{3} \frac{E^{3/2}}{e^{\frac{E-\mu}{KT}} + 1} \Big|_0 - C \int_0 E^{1/2} \frac{d}{dE} \frac{1}{e^{\frac{E-\mu}{KT}} + 1} dE$$

il primo termine, per $E=$ è nullo (al denominatore l'esponenziale va all'infinito più velocemente del numeratore), ed è nullo anche per $E=0$, perché in quel caso il numeratore è nullo mentre il denominatore no :

$$n = - \frac{2}{3} C \int_0 E^{3/2} \frac{d}{dE} \frac{1}{e^{\frac{E-\mu}{KT}} + 1} dE$$

ora facciamo un cambio di variabile :

$$\equiv \frac{E - \mu}{KT}$$

da cui

$$E = KT + \mu; \quad dE = dKT$$

$$\frac{d}{dE} \frac{1}{e^{\frac{E-\mu}{KT}} + 1} = \frac{1}{KT} \frac{d}{d} \frac{1}{e + 1}$$

$$E = \quad = \quad ; \quad E = 0 \quad = -\frac{\mu}{KT}$$

e dunque

$$n = - \frac{2}{3} C \int_{-\frac{\mu}{KT}} (KT + \mu)^{3/2} \frac{d}{d} \frac{1}{e + 1} d .$$

A questo punto utilizziamo quanto visto riguardo alla derivata della distribuzione di Fermi. In particolare abbiamo visto che la derivata è diversa da zero solo quando $E - \mu$, con una larghezza di KT . Ma quando E vale proprio μ allora $=0$, mentre quando E spazia nell'intervallo in cui la derivata è non nulla, può arrivare al massimo ad allontanarsi da μ di un tratto KT , e dunque $E-\mu = \pm KT$ e dunque $=\pm 1$.

Dunque in tutto l'intervallo in cui la derivata (e dunque l'integrando) è non nulla, il valore di $\frac{1}{e + 1}$ è piccolo.

D'altra parte, sempre limitandoci ai valori in cui la derivata è non nulla (perché a questo punto possiamo limitare l'integrale solo a questo intervallo), vediamo che il primo termine dell'integrando (la parentesi) è tale che $\mu \gg KT$ (perché abbiamo appena visto che $\frac{1}{e + 1}$ è al più 1, e prima abbiamo visto che μ (che è dell'ordine di E_F), è \gg di KT , anche per grande temperature).

Allora possiamo sviluppare tutta la parentesi in serie di potenze rispetto a $(K T/\mu)$, attorno a 0:

$$(\mu + K T) = \mu^{3/2} \left(1 + \frac{K T}{\mu} \right)^{3/2}$$

$$\approx \mu^{3/2} \left[1 + \frac{3}{2} \frac{K T}{\mu} + \frac{3}{8} \left(\frac{K T}{\mu} \right)^2 \right]$$

(il prof al denominatore del terzo termine mette $\mu^{-1/2}$ e non μ^2 . In base a quello che viene in seguito credo sia più giusto come ho scritto io)

e dunque, sostituendo nell'integrale :

$$n = - \frac{2}{3} C \mu^{3/2} \int_{-\frac{\mu}{K T}} \left(1 + \frac{3}{2} \frac{K T}{\mu} + \frac{3}{8} \left(\frac{K T}{\mu} \right)^2 \right) \frac{d}{d} \frac{1}{e + 1} d .$$

Innanzitutto vediamo che il limite inferiore di integrazione si può approssimare a $-\infty$, perché abbiamo detto più volte che anche per temperature abbastanza alte si ha $\mu \gg K T$, e dunque il rapporto è molto grande.

A questo punto vediamo di integrare termine a termine.

primo termine

$$\int_{-\infty} \frac{d}{d} \frac{1}{e + 1} d = \frac{1}{e + 1} \Big|_{-\infty}^{\infty} = 0 - 1 = -1$$

dunque, considerando le costanti che stanno fuori, il primo termine contribuisce per

$$\frac{2}{3} C \mu^{3/2} .$$

secondo termine

$$\int_{-\infty} \frac{d}{d} \frac{1}{e + 1} d$$

possiamo dire direttamente che questo integrale è nullo.

Infatti la derivata della funzione di Fermi è pari (è una campana, e con il cambio di variabile è centrata sull'origine), e dunque moltiplicando per d , che è una funzione dispari, tutto l'integrando è una funzione dispari, e dunque integrata da $-\infty$ a ∞ dà zero.
dunque il secondo termine non dà contributo.

terzo termine

$$\int_{-\infty}^{\infty} \frac{d}{d} \frac{1}{e^{\dots} + 1} d$$

con gli stessi argomenti con i quali abbiamo detto che l'integrando del secondo termine era una funzione dispari, adesso l'integrando è una funzione pari, perché c'è e^{-2} ; dunque possiamo mettere fuori un fattore 2 e integrare solo tra 0 e ∞ :

$$= 2 \int_0^{\infty} \frac{d}{d} \frac{1}{e^{\dots} + 1} d$$

poi calcoliamo la derivata :

$$= -2 \int_0^{\infty} \frac{e^{-2d}}{(e^{-2d} + 1)^2} d$$

adesso moltiplichiamo numeratore e denominatore per e^{-2} :

$$= -2 \int_0^{\infty} \frac{e^{-2d} e^{-2d}}{(e^{-2d} + 1)^2 e^{-2d}} d$$

$$= -2 \int_0^{\infty} \frac{e^{-4d}}{(1 + e^{-2d})^2} d$$

ora, osserviamo che e^{-2d} è un numero minore di 1 (io non sono d'accordo : e^{-2d} per come è definito può essere anche negativo, e dunque e^{-2d} può essere anche maggiore di 1; comunque e^{-2d} è in modulo piccolo, e dunque credo si possa dire che e^{-2d} , anche se può essere maggiore di 1, è comunque piccolo).

Allora si può sviluppare in serie l'integrando rispetto a e^{-2d} , integrare termine a termine, e poi sommare. Il prof non fa i conti e fornisce direttamente il risultato :

$$= -\frac{2}{3}$$

e quindi, considerando le cose a fattore, il terzo termine contribuisce per.

$$-\frac{2}{3} C \mu^{3/2} \left(-\frac{3}{8} \left(\frac{KT}{\mu} \right)^2 - \frac{2}{3} \right)$$

$$\frac{2}{12} C \frac{(KT)^2}{\mu^{1/2}}$$

Allora, rimettendo insieme si ha finalmente un'espressione per il numero di elettroni per unità di volume :

$$n = \frac{2}{3} C \mu^{3/2} + \frac{2}{12} C \frac{(KT)^2}{\mu^{1/2}}.$$

Commenti

La dipendenza dalla temperatura sta sia esplicitamente nella parentesi del secondo termine, sia implicitamente, perché μ dipende dalla temperatura.

Comunque da questa equazione possiamo determinare la dipendenza di μ da n e dalla temperatura.

Tuttavia si tratta di un'equazione implicita, in quanto non si tratta di un'espressione 'polinomiale' in μ .

Tra l'altro il prof fa una breve divagazione : anche una semplice equazione di terzo grado, non è così banale come si potrebbe pensare. Ci sono le 'formule risolutive (dovute a Cardano), ma c'è la questione di scartare le soluzioni spurie, e ad esempio scrivere un algoritmo al computer che lo faccia è un lavoraccio.

Dunque 'tirare fuori' la $\mu(n, T)$ da questa equazione non è un lavoro semplice!

Allora facciamo delle approssimazioni.

Cominciamo a fare l'ipotesi che μ sia una funzione lentamente variabile della temperatura.

Verificheremo poi 'a posteriori' che questa ipotesi è 'consistente'.

Sappiamo che allo zero assoluto $\mu = E_F$, e non sappiamo che per temperature anche molto alte si ha $E_F \gg K T$.

D'altra parte se μ varia lentamente con la temperatura possiamo dire che è sempre $\mu \approx E_F$.

Allora, se al secondo membro moltiplichiamo e dividiamo per $\mu^{3/2}$:

$$n = \frac{2}{3} C \mu^{3/2} + \frac{2}{12} C \frac{\mu^{3/2}}{\mu^{3/2}} \frac{(KT)^2}{\mu^{1/2}}$$

$$n = \frac{2}{3} C \mu^{3/2} + \frac{2}{12} C \mu^{3/2} \left(\frac{KT}{\mu} \right)^2$$

e poiché abbiamo appena dimostrato che il rapporto che compare al secondo membro è molto minore di 1, concludiamo che il secondo termine è un 'termine correttivo' rispetto al primo termine, cioè la dipendenza dalla temperatura è data soprattutto dal primo termine.

Dunque l'approssimazione che facciamo è quella di assegnare al μ che compare al secondo termine il valore che ha allo zero assoluto (E_F), lasciando così com'è il μ che sta al primo termine (che è il termine che dà la gran parte della dipendenza da T) :

$$n = \frac{2}{3} C \mu^{3/2} + \frac{2}{12} C E_F^{3/2} \left(\frac{KT}{E_F} \right)^2$$

da cui

$$\frac{2}{3} C \mu^{3/2} = n - \frac{2}{12} C E_F^{3/2} \left(\frac{KT}{E_F} \right)^2$$

$$\mu^{3/2} = \frac{3}{2} \frac{n}{C} - \frac{2}{8} E_F^{3/2} \left(\frac{KT}{E_F} \right)^2.$$

A questo punto c'è un passaggio che non capisco : prima di tutto scompare la n , e questo potrebbe anche tornare : stiamo passando a fare i conti 'per singolo elettrone' (ma comunque non è chiaro, perché dovrebbe comparire la n al denominatore dell'altro termine).

Inoltre, non si capisce come, compare E_F anche al primo dei due termini al secondo membro, in modo da poterla mettere in evidenza.

Insomma, a me risulterebbe la seguente espressione

$$\mu(n, T) = \left[\frac{3}{2} \frac{n}{C} - \frac{2}{8} E_F^{3/2} \left(\frac{KT}{E_F} \right)^2 \right]^{2/3}$$

mentre il prof scrive (senza dare spiegazioni) :

$$\mu(T) = E_F \left[1 - \frac{2}{8} \left(\frac{KT}{E_F} \right)^2 \right]^{2/3}.$$

Ancora una volta, sfruttando il fatto che il rapporto KT/E_F è piccolo, sviluppiamo in serie di potenze (si usa la relazione nota $(1 \pm x)^n \approx 1 \pm nx$ (vedi)) da cui

$$\mu(T) = E_F \left[1 - \frac{2}{3} \frac{2}{8} \left(\frac{KT}{E_F} \right)^2 \right]$$

$$\boxed{\mu(T) = E_F \left[1 - \frac{2}{12} \left(\frac{KT}{E_F} \right)^2 \right]}$$

(espressione del potenziale chimico).

Commenti

questa espressione ci mostra che il potenziale chimico a temperature non nulle è minore del suo valore allo zero assoluto E_F (il secondo termine in parentesi è positivo).

Per valutare di quanto diminuisce, osserviamo che KT , per temperatura ambiente, è dell'ordine di $1/40$ eV, mentre E_F è dell'ordine di $1 \div 10$ eV, e dunque il rapporto è $(1/40)^2 \div (1/400)^2$ eV, dunque è un numero estremamente piccolo.

Cerchiamo di dare una spiegazione fisica a questo.

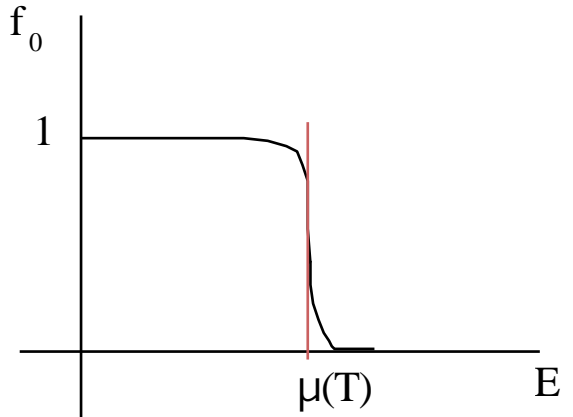
Rispetto a $T=0$ che succede quando si passa ad una temperatura non nulla?

Succede che alcuni elettroni che stanno sulla superficie di Fermi o poco sotto, vanno ad occupare uno stato eccitato, più alto in energia.

Dunque la $\mu(T)$ assume un valore che è il risultato dell'equilibrio tra la 'dis-occupazione' di alcuni stati ad energia più bassa e l'occupazione di alcuni stati ad energia più alta.

Ora, se si disoccupano degli stati la μ diminuisce, mentre se si occupano degli stati la μ aumenta.

Per capirlo, teniamo presente che μ è il 'centro' della zona della f_0 che passa da 1 a 0



Ma allora, poiché per ogni stato dis-occupato ce n'è uno occupato, si potrebbe pensare che la $\mu(T)$ rimanga ferma al valore iniziale E_F .

Il fatto è che bisogna tenere conto anche della distribuzione degli stati in energia $D(E)$.

Ora, la densità degli stati cresce con l'energia. Dunque uno stato che si disoccupa ad energia più bassa "pesa" di più (perché la densità è minore) dello stato che si occupa ad energia più alta (densità maggiore, dunque percentualmente conta di meno).

E dunque l'effetto di abbassamento della $\mu(T)$ prevale sull'effetto di innalzamento.

+ sistema bidimensionale

Per avvalorare questa tesi, andiamo a considerare un sistema bidimensionale (elettroni vincolati su un piano).

In questo caso la densità degli stati si calcola in maniera analoga al caso tridimensionale :

$$dN = \frac{L^2}{(2\pi)^2} d\vec{k}$$

dove questa volta il $d\vec{k}$ è un differenziale a due dimensioni, e dunque si tratta dell'area di una corona circolare e non del volume di una corona sferica.

Esplicitando questo differenziale in coordinate polari si ha

$$dN = \frac{L^2}{(2\pi)^2} 2\pi k dk.$$

Per passare alla densità degli stati in energia dobbiamo utilizzare la relazione che c'è tra E e \vec{k} e cioè :

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

$$dE = \frac{\hbar^2}{m} k dk$$

e dunque

$$dN = \frac{L^2}{2} \frac{m}{\hbar^2} dE.$$

Dunque nel caso bidimensionale succede che la densità degli stati non dipende dall'energia. Allora, per un sistema bidimensionale, facendo i conti si trova che $\mu(T)$ è una costante, pari ad E_F .

+ sistema unidimensionale

Già che ci siamo, facciamo i conti anche per un sistema unidimensionale :

$$dN = \frac{L}{2} dk$$

$$dN = \frac{L}{2} \frac{dk}{dE} dE.$$

Per passare alla densità degli stati in energia utilizziamo al solito la relazione :

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

e dunque

$$dN = \frac{L^2}{2} \frac{m}{\hbar^2} \frac{1}{k} dE$$

$$dN = \frac{L^2}{2} \frac{m}{\hbar^2} \frac{\hbar}{\sqrt{2mE}} dE.$$

Allora, nel caso unidimensionale, vediamo che la densità degli stati decresce con l'energia, anziché crescere.

Dunque, quando calcoliamo la $\mu(T)$ per il caso unidimensionale, troviamo che è una funzione crescente.

Dunque riassumendo vediamo che l'andamento del potenziale chimico dipende drammaticamente dalla dimensionalità del sistema.

A questo punto il prof comincia una digressione sul fatto che questo tipo di cose va molto di moda : sistemi confinati in piani, o in regioni le più disparate : problemi per le condizioni al contorno.

• Calore specifico degli e⁻ nei metalli

Anche per quanto riguarda il calore specifico, la procedura è simile a quella usata per calcolare $\mu(T)$.

Per calcolare l'energia totale bisogna calcolare il seguente integrale :

$$U = \int_0^{\infty} E D(E) f_0(E) dE.$$

Questa energia totale dipende dalla temperatura, tramite la dipendenza di f_0 dalla temperatura. Dunque il calore specifico è facilmente calcolato facendo la derivata rispetto alla temperatura :

$$C_v = \frac{dU}{dT}.$$

Ancora una volta, la possibilità di fare conti espliciti dipende dalla conoscenza della $D(E)$.

Se per $D(E)$ prendiamo la semplice espressione del caso di elettroni liberi si ha

$$U = C \int_0^{\infty} E^{3/2} f_0(E) dE.$$

Questo integrale è del tutto simile a quello usato per il calcolo di $\mu(T)$, tranne che qui l'esponente di E è $3/2$ anziché $1/2$.

Ancora una volta vogliamo far apparire la derivata di $f_0(E)$, e dunque integriamo per parti :

$$U = C \int_0^{\infty} \frac{2}{5} E^{5/2} \left(-\frac{df_0}{dE} \right) dE.$$

A questo punto possiamo fare lo stesso cambio di variabile

$$E \rightarrow \frac{E - \mu}{K T},$$

e procediamo nella stessa maniera, facciamo lo sviluppo in serie (questa volta c'è $E^{5/2}$), vediamo i termini pari ed i termini dispari, etc.

Inoltre sostituiamo a μ l'espressione che abbiamo trovato prima.

Il risultato è

$$U = \frac{3}{5} n E_F \left[1 + \frac{5}{12} \left(\frac{K T}{E_F} \right)^2 \right].$$

Vediamo che il primo termine è l'energia del sistema allo zero assoluto (energia media per particelle moltiplicata per il numero di particelle).

Il secondo termine lo possiamo considerare una 'correzione' del primo, che va col quadrato della temperatura.

Notiamo anche che ci sta E_F al denominatore, e dunque il secondo termine è piccolo.

Facendo la derivata otteniamo il calore specifico a volume costante :

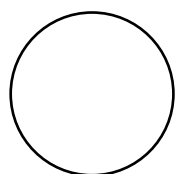
$$C_v = \frac{dU}{dT} = \frac{1}{4} \pi^2 K \frac{KT}{E_F^2} n E_F.$$

Vediamo che questo calore specifico dipende (linearmente) dalla temperatura.

A Proposito di questa dipendenza c'è un'interessante interpretazione 'fisica' che adesso vediamo.

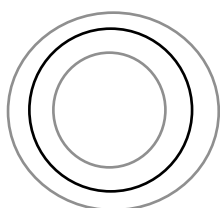
Allo zero assoluto, nello spazio \vec{k} c'è la superficie di Fermi, che racchiude tutti gli stati occupati.

Per sistemi semplici possiamo approssimare la superficie di Fermi ad una sfera :



T = 0

Aumentando la temperatura alcuni stati al di sotto della superficie di Fermi si dis-occupano, e alcuni stati al di sopra si occupano, creando così al posto della superficie di Fermi una corona sferica in cui gli stati sono parzialmente occupati :



T > 0

In generale alcuni elettroni hanno variato la loro energia.

Chiediamoci di che ordine di grandezza è questa variazione di energia.

Per valutarlo, valutiamo il numero totale di stati che sta nella corona sferica.

Il numero degli stati contenuti nella corona sferica è (approssimativamente) dato dalla densità degli stati al centro della corona sferica, cioè in corrispondenza dell'energia di Fermi, moltiplicato per lo 'spessore in energia' della corona sferica ΔE , che è dell'ordine di KT :

$$N = D(E_F) \Delta E.$$

Per ottenere una stima della variazione di energia elettronica moltiplichiamo dunque questo numero di elettroni per l'ordine di grandezza dell'energia che hanno acquisito eccitandosi, che è KT (spessore della corona sferica) :

$$U = D(E_F) (KT)^2.$$

Questa è la variazione di energia degli elettroni rispetto a $T=0$.

Da qui discende facilmente, derivando rispetto a T , la dipendenza lineare del calore specifico dalla temperatura.

Osservazioni

Questo è il calore specifico dovuto solo agli elettroni.

Vediamo se queste conclusioni hanno un range di validità : nei nostri conti abbiamo fatto della approssimazioni (sviluppo in serie) basandoci sull'ipotesi $k T \ll E_F$.

Abbiamo detto che E_F è dell'ordine di $1 \div 10$ eV; vediamo che affinché $k T$ arrivi allo stesso ordine di grandezza, la temperatura deve salire fino a $1000 \div 10000$ °K, che sono temperature che si hanno sulla superficie delle stelle (ad esempio sulla superficie del sole ci sono 5000 °K). Dunque anche sul sole staremmo proprio al limite di validità di questi risultati approssimati. Per temperature inferiori alle migliaia di gradi kelvin, che tra l'altro sono temperature a cui i metalli fondono, i conti che abbiamo fatto sono validi il calore specifico (elettronico) è lineare con la temperatura.

Vediamo che però, considerando solo il calore specifico degli elettroni, abbiamo trascurato l'energia delle vibrazioni reticolari.

Se dovessimo calcolare l'energia termodinamica totale del sistema (metallo), in prima approssimazione potremmo considerare le energie fononiche, poi separatamente le energie elettroniche, e sommarle.

Facendo così trascuriamo il fatto che forze tra gli ioni, e dunque le energie di oscillazione, sono influenzate dalla presenza degli elettroni, e il fatto che la presenza degli ioni modifica l'interazione tra gli elettroni.

Comunque questi effetti sono in prima approssimazione trascurabili.

Conseguentemente al fatto che, almeno in prima approssimazione, l'energia totale del sistema è la somma dell'energia elettronica e dell'energia vibrazionale, si ha che *il calore specifico effettivamente misurato è la somma del calore specifico elettronico più il calore specifico delle vibrazioni.*

Tuttavia abbiamo già visto a suo tempo (vedi) che il calore specifico delle vibrazioni reticolari non ha un unico andamento rispetto alla temperatura : al di sotto della temperatura di Debye l'andamento è T^3 (non so esattamente dove è stato studiato il calore specifico per $T < T_{Debye}$, aggiungere link), mentre al di sopra della temperatura di Debye si ha calore specifico costante (legge di Dulong - Petit).

Dunque bisogna stabilire 'a priori' le condizioni di temperatura.

Studiamo separatamente i due casi :

* temperature inferiori alla temperatura di Debye

In questo caso possiamo scrivere :

$$C_v = A T^3 + B T$$

dove il primo termine è quello fononico, e A dipende dalla velocità del suono nel metallo (vedi teoria relativa, non so dove), mentre il secondo termine è quello elettronico, appena calcolato :

$$C_v = \frac{1}{4} \cdot 2 k \frac{k}{E_F^2} n E_F T$$

e dunque $B = \frac{1}{4} \pi^2 2 K \frac{K}{E_F^2} n E_F$ che contiene quasi tutte costanti universali, tranne che E_F

contiene la densità elettronica e la massa efficace.

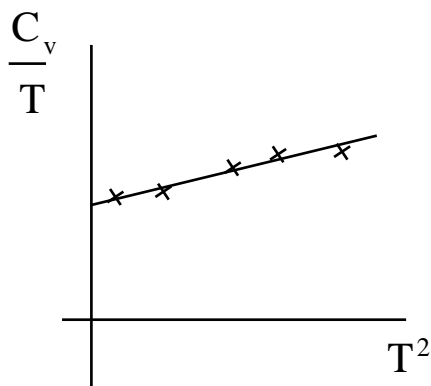
Possiamo dire che il primo coefficiente dipende dalle proprietà vibrazionali del sistema, e il secondo coefficiente dipende da 'proprietà di banda' del sistema (densità degli stati, massa efficace).

Quello che si può fare è effettuare delle misure sperimentali, soprattutto per temperature che tendono a zero, e poi confrontarle con i risultati della teoria.

La cosa più furba è mettere su un grafico la quantità :

$$\frac{C_v}{T} = B + A T^2$$

g graficarla rispetto a T^2 , in modo da ottenere una retta :



in questo modo la pendenza della retta è il coefficiente vibrazionale e l'intercetta è il coefficiente elettronico.

Se le considerazioni che abbiamo fatto sono corrette, questa retta dovrebbe continuare anche per temperature quasi nulle.

A naso possiamo dire che ci sono alcuni effetti legati alle basse temperature di cui non stiamo tenendo conto!

Primo fra tutti la superconduttività : la conducibilità che abbiamo calcolato in precedenza non mostra la divergenza improvvisa.

Comunque, a parte questo, i risultati sperimentali (per materiali non superconduttori) si accordano abbastanza bene alla previsione, tranne che per temperature molto basse l'andamento è un po' al di sopra della retta teorica.

Accenniamo qui ad un meccanismo, che però è tipico dei semiconduttori e non dei metalli, e che contribuisce a questo scostamento.

Nei semiconduttori gli elettroni sono disposti in due bande. Dunque quando le temperature sono abbastanza alte, gli elettroni popolano entrambe le bande, e il valore di n (numero di elettroni nella banda) che compare nel coefficiente elettronico è un valore 'mediato' sui due valori diversi delle due bande.

Quando la temperatura è molto bassa, gli elettroni tendono a popolare di più la banda di valenza, e

a spopolare la banda di conduzione, e dunque il 'peso' dei due valori di n cambia (a favore di quello della banda di valenza).

Questo tipo di fenomeno si può accentuare con il drogaggio.

Con il drogaggio si possono realizzare quelle che vengono definite 'trappole accettriche' e 'trappole donoriche', e dunque man mano che la temperatura si abbassa, si riempiono le trappole donoriche si riempiono, sottraendo elettroni alla conduzione. Ma se si sottraggono elettroni alla conduzione si modifica completamente il 'peso di banda di conduzione' e il 'peso di banda di valenza'.

Dunque può comparire una dipendenza 'extra' dal numero di impurezze presenti.

• Modello ancora più raffinato di conduzione

(quello che segue non è una sbobinatura, ma la copia degli appunti di Enzo (con integrazioni dagli appunti di Gaetano) perché io ero assente)

Nel caso di N particelle interagenti si hanno N traiettorie dinamiche.

Vogliamo introdurre uno spazio delle fasi nel cristallo con l'equazione di moto del momento cristallino e la velocità di gruppo.

Immaginiamo uno spazio delle fasi con $3N$ coordinate spaziali e $3N$ momenti cristallini. La dinamica di queste particelle è descritta con la traiettoria nello spazio delle fasi, che tiene conto di tutte le possibili interazioni.

La grandezza fondamentale è la funzione di distribuzione dei punti delle traiettorie nello spazio delle fasi :

$$f(\vec{r}, \vec{k}, t)$$

definita in modo che la quantità

$$f(\vec{r}, \vec{k}, t) d\vec{r} d\vec{k}$$

esprime il numero di traiettorie che passano nel volume $d\vec{r} d\vec{k}$ intorno al punto considerato (e dunque il numero di particelle).

In questo modo si tiene conto dell'interazione tra le particelle, e in generale di tutte le interazioni.

A questo punto occorre introdurre un'equazione a cui deve soddisfare la funzione f .

Questa è l'equazione di Boltzmann.

Per determinare l'equazione è stabilire in che regime si vuole determinare la f .

Studiando la conducibilità elettrica abbiamo in fatti osservato due fasi : una fase transiente e una fase stazionaria.

Vogliamo scrivere l'equazione cui soddisfa la $f(\vec{r}, \vec{k}, t)$ in condizioni stazionarie.

Dunque, se considero un elemento di volume nello spazio delle fasi, con un certo numero di particelle, al variare del tempo tale numero di particelle resta costante.

La $f(\vec{r}, \vec{k}, t)$ dipende dal tempo sia in maniera esplicita che in maniera implicita.

Allora quello che chiediamo è che la sua *derivata totale* rispetto al tempo sia nulla :

$$\frac{d}{dt} f(\vec{r}, \vec{k}, t) = 0.$$

Possiamo 'esplicitare' questa derivata nel modo seguente :

$$\frac{df}{dt} + \left(\frac{df}{dt} \right)_{\text{spost.}} + \left(\frac{df}{dt} \right)_{\text{coll.}} = 0$$

dove :

- il primo termine riguarda la dipendenza esplicita della f dal tempo;
- il secondo termine è un termine di 'evoluzione' dovuto alle forze esterne; questo termine tiene conto del 'ricambio' di particelle, dovuto al fatto che di per se alcune traiettorie sono entranti e altre sono uscenti dal volumetto;
- il terzo termine è dovuto alle *collisioni*, cioè all'interazione tra le particelle; tiene conto delle particelle entranti ed uscenti dal volumetto a causa di urti.

Nota Bene, con l'ipotesi di stazionarietà si eliminano tutte le fluttuazioni.

Vediamo gli ultimi due termini.

Il termine di spostamento abbiamo detto che descrive la dinamica del sistema :

$$\left(f \right)_{\text{spost.}} = f\left(\vec{r} - \vec{v} dt, \vec{k} - \dot{\vec{k}} dt, t\right) - f(\vec{r}, \vec{k}, t)$$

$$\left(f \right)_{\text{spost.}} = -\nabla_{\vec{r}} f \cdot \vec{v} - \nabla_{\vec{k}} f \cdot \dot{\vec{k}}.$$

A rigore, come visto in precedenza, la variabile corretta da usare non è \vec{k} ma la sua variazione $\dot{\vec{k}}$, e quindi dovremmo scrivere

$$f(\vec{r}, \dot{\vec{k}}, t).$$

Una variazione del momento implica la presenza di forze esterne.

Adesso assumiamo che la f non dipenda esplicitamente dal tempo, cioè che la sua forma funzionale non vari nel tempo :

$$\frac{\partial f}{\partial t} = 0$$

e dunque la condizione di stazionarietà diventa :

$$-\nabla_{\vec{r}} f \cdot \vec{v} - \nabla_{\vec{k}} f \cdot \dot{\vec{k}} + \left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{coll.}} = 0$$

$$-\nabla_{\vec{r}} \mathbf{f} \cdot \vec{\mathbf{v}} - \nabla_{\vec{k}} \mathbf{f} \cdot \frac{\vec{\mathbf{F}}_{\text{ext}}}{\hbar} + \left(\frac{\partial \mathbf{f}}{\partial t} \right)_{\text{coll.}} = 0$$

dove abbiamo usato la relazione tra $\dot{\vec{k}}$ e le forze esterne.

Cerchiamo adesso una valutazione complessiva del termine 'di interazione'.

Se chiamiamo \mathbf{f}_0 il valore che assume la \mathbf{f} all'equilibrio termodinamico, e immaginiamo di descrivere le collisioni tramite un tempo di rilassamento τ , che è un parametro fenomenologico da 'misurare' di volta in volta si ha :

$$\left(\frac{\partial \mathbf{f}}{\partial t} \right)_{\text{coll.}} = -\frac{\mathbf{f} - \mathbf{f}_0}{\tau}$$

L'effetto di campo esterno (come gradiente di \mathbf{T}) determina dunque una variazione $\mathbf{f} - \mathbf{f}_0$. Assumendo vera tale posizione sostituendola nella condizione di stazionarietà otteniamo

$$\frac{\mathbf{f} - \mathbf{f}_0}{\tau} = \nabla_{\vec{r}} \mathbf{f} \cdot \vec{\mathbf{v}} + \nabla_{\vec{k}} \mathbf{f} \cdot \frac{\vec{\mathbf{F}}_{\text{ext}}}{\hbar}$$

$$\mathbf{f} = \mathbf{f}_0 + \left(\nabla_{\vec{r}} \mathbf{f} \cdot \vec{\mathbf{v}} + \nabla_{\vec{k}} \mathbf{f} \cdot \frac{\vec{\mathbf{F}}_{\text{ext}}}{\hbar} \right)$$

Osserviamo che si tratta di un'equazione differenziale in 6 variabili (tre per \vec{r} e tre per \vec{k}). Questa forma ci indica che il termine tra parentesi è un termine correttivo.

In particolare il termine $\nabla_{\vec{k}} \mathbf{f} \cdot \frac{\vec{\mathbf{F}}_{\text{ext}}}{\hbar}$ dipende dai campi esterni, mentre dimostreremo che il termine $\nabla_{\vec{r}} \mathbf{f} \cdot \vec{\mathbf{v}}$ dipende dal gradiente di temperatura.

C'è quindi sempre una situazione, un particolare regime, in cui questi termini correttivi sono piccoli (piccolo scostamento da \mathbf{f}_0). In tale condizione possiamo trovare la soluzione in maniera ricorsiva : mettiamo \mathbf{f}_0 all'argomento dei gradienti al secondo membro, e troviamo una \mathbf{f}_1 ; poi mettiamo questa \mathbf{f}_1 all'argomento dei gradienti e otteniamo una \mathbf{f}_2 , e così via.

Dunque, per piccole correzioni :

$$\mathbf{f} = \mathbf{f}_0 + \left(\nabla_{\vec{r}} \mathbf{f}_0 \cdot \vec{\mathbf{v}} + \nabla_{\vec{k}} \mathbf{f}_0 \cdot \frac{\vec{\mathbf{F}}_{\text{ext}}}{\hbar} \right)$$

Adesso consideriamo che la \mathbf{f}_0 è la distribuzione di Fermi, che è nota.

La \mathbf{f}_0 dipende dall'energia della particella, dal potenziale chimico μ e dalla temperatura \mathbf{T} , ma non dipende dalla posizione esplicitamente. Tuttavia la temperatura dipende dalla posizione.

Tra tutte le cose da cui dipende la f_0 la temperatura è l'unica che può dipendere dalla posizione. In questo modo possiamo avere un gradiente di temperatura.

Ciò tiene conto del non equilibrio.

Ora vediamo che

$$\nabla_{\vec{k}} f_0 = 0$$

perché l'energia dipende da \vec{k} :

$$\nabla_{\vec{k}} f_0 = \frac{\partial f_0}{\partial E} \nabla_{\vec{k}} E.$$

Adesso riconosciamo la definizione di velocità di gruppo :

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

e dunque

$$\nabla_{\vec{k}} f_0 = \frac{\partial f_0}{\partial E} \hbar \vec{v}_g.$$

Invece riguardo all'altro termine si ha :

$$\nabla_{\vec{r}} f_0 = \frac{\partial f_0}{\partial T} \nabla_{\vec{r}} T$$

$$\nabla_{\vec{r}} f_0 = \frac{\partial f_0}{\partial E} \nabla_{\vec{r}} T \left(-\frac{E - \mu}{T} \right)$$

dove abbiamo utilizzato l'espressione esplicita della distribuzione

$$f_0 = \frac{1}{e^{\frac{E - \mu}{kT}} + 1}.$$

Allora, inserendo questi risultati nell'equazione si ha :

$$f = f_0 - \frac{\partial f_0}{\partial E} \vec{v} \left(\vec{F}_{\text{ext}} - \frac{E - \mu}{T} \nabla_{\vec{r}} T \right)$$

e dunque abbiamo ottenuto il preannunciato risultato che il 'termine correttivo' dipende dalle forze esterne e dal gradiente della temperatura.

A questo punto possiamo calcolare la corrente elettrica :

$$\vec{J} = \frac{2e}{(2\pi)^3} \int_{\text{spazio } \vec{k}} \vec{v} f(\vec{k}, \vec{r}) d\vec{k} \quad (\text{densità di corrente per unità di volume}).$$

Se siamo in assenza di gradiente di temperatura ($\nabla_{\vec{r}} T = 0$), sostituendo l'espressione della f trovata si ha :

$$\vec{J} = -\frac{e^2}{4\pi^3} \int_{\text{spazio } \vec{k}} \vec{v} (\vec{v} \cdot \vec{\tau}) \frac{\partial f_0}{\partial E} d\vec{k} = \vec{\tau} \cdot \vec{\tau}$$

e da qui possiamo calcolare il tensore di conducibilità.

$$\vec{\tau} = \frac{e^2}{4\pi^2} \int \vec{v} \vec{v} \left(-\frac{\partial f_0}{\partial E} \right) \frac{dS}{|\nabla_{\vec{k}} E|} dE;$$

ma a questo punto possiamo utilizzare il fatto che la derivata della distribuzione di Fermi è non nulla solo su un piccolo intervallo di energia attorno a μ , e dunque (possiamo approssimarla ad una delta di Dirac) possiamo limitare l'integrale alla sfera di Fermi :

$$\vec{\tau} = e^2 \int_{\text{sfera di Fermi}} \vec{v} \vec{v} dS.$$

Anche riguardo alla conduzione termica possiamo ripetere lo stesso discorso : tramite la funzione di distribuzione possiamo esprimere il flusso di energia :

$$= \frac{2}{(2\pi)^3} \int (E - \mu) \vec{v} f(\vec{k}, \vec{r}) d\vec{k}.$$

Adesso consideriamo che

$$dQ = T dS$$

$$dE = \mu dN = dU - T dS$$

e dunque

$$T dS = dU - \mu dN$$

ma $dU = E dN$ e allora

$$\boxed{T dS = (E - \mu) dN}$$

Alla fine si ottiene che :

$$\alpha_c = \frac{2}{(2\pi)^3} \int_{\text{Sfera di Fermi}} \vec{v} \vec{v} \frac{dS}{|\nabla_{\vec{k}} E|} \frac{1}{3} \frac{(kT)^2}{T}$$

e

$$\vec{J} = \frac{2e}{(2\pi)^3} \int \vec{v} f d\vec{k}.$$

Dato che f dipende sia dalle forze esterne che dal gradiente della temperatura, si trovano delle espressioni generali :

$$\begin{aligned} \vec{J} &= k_0 e^2 \vec{v} - k_1 \frac{e}{T} \nabla_{\vec{r}} T \\ &= k_1 e^2 \vec{v} - k_2 \frac{1}{T} \nabla_{\vec{r}} T \end{aligned}$$

dove

$$k_n = \frac{2}{(2\pi)^3} \int \vec{v} \vec{v} (E - E_F)^n \frac{\partial f_0}{\partial E} d\vec{k}.$$

Se ho il gradiente della temperatura e le forze esterne, e la corrente è nulla, si ha :

$$\frac{1}{|\nabla_{\vec{r}} T|} = \frac{k_1}{k_0 T e}$$

che è il coefficiente termoelettrico in forma generale.

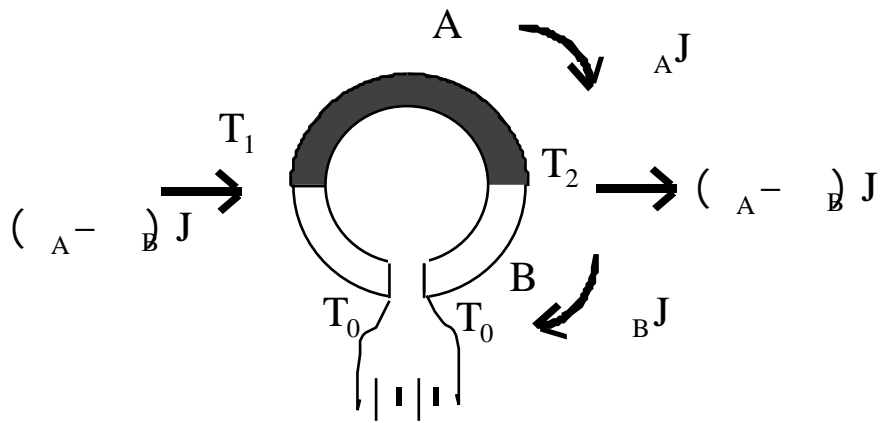
Se prendiamo k_1 e k_0 nel caso particolare di superficie sferica ritroviamo esattamente lo stesso risultato.

* effetto Peltier

Abbiamo visto fino ad ora che al gradiente di temperatura è associata una corrente elettrica. Esiste anche il fenomeno opposto : se un cavo elettrico genera una corrente elettrica, si osserva anche un gradiente di temperatura.

In altre parole, se il gradiente di temperatura è non nullo c'è pure un flusso di energia (vedi espressione finale di α_c). Questo effetto è chiamato *effetto Peltier*.

Se colleghiamo due conduttori di tipo diverso, e mettiamo le due giunzioni a due temperature diverse T_1 e T_2 , lungo il circuito (vedi figura) scorrerà un certoflusso di calore (corrente termica).



tuttavia i flussi nei due conduttori sono diversi, e dunque alle giunzioni c'è rispettivamente un assorbimento ed una dissipazione di calore, e dunque due temperature diverse.

Più precisamente, in assenza di gradienti di temperatura si ha

$$J = k_0 e^2 \quad (\text{corrente elettrica})$$

$$= \frac{k_1}{k_0} e \quad (\text{flusso di energia termica})$$

e la relazione tra le due è

$$= \frac{k_1}{k_2} \frac{1}{e} J = J$$

(vedi anche Bassani, pag 298)

Indice

• Conduzione elettrica	1
* approccio classico (Drude)	1
(conducibilità elettrica (classica))	2
* approccio quantistico	3
+ introduzione	3
+ teorema di Ehrenfest	3
+ la funzione d'onda dell'elettrone ('dinamica')	4
+ estensione del pacchetto d'onda (dimensioni dell'elettrone)	6
+ velocità di gruppo del pacchetto d'onda	8
+ equazioni dinamiche	8
(equazioni dinamiche)	10
+ commenti sulla seconda equazione dinamica	10
+ primo tentativo di equazione per $k(t)$	11
+ velocità di gruppo e legge di Ohm	13
(periodo della corrente periodica)	14
+ modello a più elettroni	14
+ modello a tre dimensioni	16
+ secondo tentativo di equazione per $k(t)$: ruolo dei fononi	17
(secondo tentativo di equazione per)	18
+ la massa efficace	19
(massa efficace)	20
+ significato fisico del momento cristallino	21
+ equazione per il 'momento lineare' dell'elettrone	23
(equazione per il momento dell'elettrone)	24
(variazione del momento cristallino)	24
+ commenti finali e conclusioni (conducibilità elettrica)	25
(equazione dinamica 'definitiva' per gli elettroni)	26
(conducibilità elettrica (quantistica))	27
• Lacune	28
* introduzione del concetto di lacuna	29
* momento cristallino della lacuna	30
* energia della lacuna	30
* velocità di gruppo della lacuna	31
* massa efficace della lacuna	31
* dinamica della lacuna	32
* caso concreto	33
+ trattazione elettronica	33
+ trattazione usando le lacune	35
• Effetti del campo magnetico	36
* approccio semiclassico *	36
(frequenza ciclotronica)	36
+ equazioni del moto	36
+ studio del moto	38
periodo ciclotronico	38
+ traiettoria nello spazio	39
superficie ad energia costante	40

traiettoria dell'elettrone, nello spazio	40
(traiettoria nello spazio reale)	42
* approccio quantistico *	43
+ considerazioni preliminari	43
+ studio della massa ciclotronica	44
- calcolo del periodo ciclotronico	44
(periodo ciclotronico (quantistico))	48
- definizione di massa ciclotronica	48
(massa ciclotronica (definizione))	48
- particella libera => massa ciclotronica = massa inerziale	48
- calcolo della massa ciclotronica	50
- campo magnetico lungo un 'asse principale di massa efficace'	51
(massa ciclotronica (minimo))	54
(massa ciclotronica (massimo))	54
- campo magnetico con direzione qualunque	55
* effetto Hall classico	58
+ equazione dinamica	58
(coefficiente di Hall)	64
* modello intermedio semiquantistico per l'effetto Hall	65
+ commenti al risultato intermedio	67
* richiami sui livelli di Landau	67
(livelli di Landau)	70
+ campo magnetico e degenerazione dei livelli di Landau	71
(degenerazione a n e p_z fissati)	72
+ densità totale degli stati in energia	74
* effetto Haas - van Halpen	76
- effetti del reticolo	78
* effetto Hall quantistico	83
• Conduzione termica	84
* leggi di Fourier	84
* modello 'quasistatico'	86
* velocità degli elettroni	87
* corrente di energia	88
(corrente di energia)	89
(corrente elettrica)	89
* sviluppi in serie	89
* coefficienti di Fourier e parametri termodinamici	91
(coefficiente di conducibilità termica)	94
* leggi statistiche	95
(legge di Wiedmann - Frantz)	98
• Modello più raffinato di conduzione	100
* il contributo fononico	100
* conducibilità elettrica	101
* conducibilità termica	104
• Potenziale chimico	106
- allo zero assoluto -	108
- a temperature non nulle -	110
(espressione del potenziale chimico)	118

- Calore specifico degli e- nei metalli 121
 - * temperature inferiori alla temperatura di Debye 124

- Modello ancora più raffinato di conduzione 125
 - (densità di corrente per unità di volume) 130
 - * effetto Peltier 131