

## Transizioni elettroniche nei solidi

- Abstract

Nella parte precedente del corso abbiamo studiato la struttura a bande degli elettroni nei solidi, la densità degli stati, e la forma delle bande ai punti critici.

Adesso vogliamo occuparci di spettroscopia ovvero vogliamo studiare i fenomeni emissione e di assorbimento di radiazione nei solidi

In questo studio utilizzeremo le informazioni che abbiamo sulla struttura dello spettro elettronico.

Useremo un modello semiclassico in cui tratteremo il cristallo quantisticamente mentre la radiazione sarà descritta dalle equazioni di Maxwell.

L'interazione con la radiazione sarà trattata come perturbazione dipendente dal tempo e dunque la teoria perturbativa time-dependent fornisce delle probabilità di transizione e delle regole di selezione, da applicare per la spettroscopia nel visibile, nell'ultravioletto, e addirittura nei raggi x.

- Il termine perturbativo

A struttura abbiamo studiato l'interazione tra radiazione elettromagnetica: In quella sede abbiamo visto, dopo qualche approssimazione (vedi qui, qui, il termine perturbativo che descrive l'interazione tra una particella carica (l'elettrone) e un campo elettromagnetico (il campo della radiazione) è :

$$\begin{aligned} H' &= -i \frac{e \hbar}{m c} \vec{A} \cdot \vec{\nabla} \\ &= \frac{e}{m c} \vec{A} \cdot \vec{P} \\ &= \frac{e}{m c} \left( \vec{A}_0 e^{i(\vec{q} \cdot \vec{r} - t)} + \text{c.c.} \right) \cdot \vec{P}. \end{aligned}$$

Nel caso di molte particelle (gli elettroni nel solido) la perturbazione è dunque somma di termini di questo tipo :

$$H' = \sum_i \left( \frac{e}{m c} e^{i(\vec{q} \cdot \vec{r}_i - t)} \vec{A}_0 \cdot \vec{P}_i + \text{c.c.} \right)$$

dove :

- \*  $\vec{q}$  è il vettore d'onda della radiazione incidente,
- \*  $\vec{r}_i$  è la posizione dell'elettrone ~~esimo~~, <sup>i-esimo</sup>,
- \*  $\vec{P}_i$  è il momento dell'elettrone ~~i~~ <sup>i</sup>-esimo.

Dunque si tratta di una perturbazione dipendente dal tempo.  
 Supponiamo che i campi dell'onda elettromagnetica non siano modificati dalla presenza del cristallo.

• **Il transition rate**

Tornando allo studio dell'interazione radiazione - materia fatto a struttura, ricordiamo che in quella sede abbiamo dapprima studiato in astratto una 'perturbazione armonica' (vedi) e da questo studio è venuto fuori il cosiddetto 'termine risonante' (vedi).  
 Abbiamo poi studiato una teoria semiclassica, perturbativa, dell'interazione radiazione materia (vedi qui e qui) da cui è venuta fuori la 'regola aurea di Fermi' (vedi). Da questi studi in definitiva viene fuori che il 'transition rate' (probabilità di transizione per unità di tempo) da uno stato iniziale  $i$  ad uno stato finale  $f$  (dove questi due sono stati del sistema imperturbato) è dato da

$$P_{i \rightarrow f} = \frac{1}{\hbar^2} \left| \langle i | W | f \rangle \right|^2 \delta(E_i - E_f \pm \hbar \omega) \quad (\text{transition rate}).$$

(Il prof parla di probabilità di transizione, ma credo che sia più corretto parlare di 'rate', cioè probabilità per unità di tempo, perché qui non compare il tempo. Comunque credo che sia un dettaglio)

Notiamo che la delta garantisce la conservazione dell'energia : la differenza di energia tra stato iniziale e finale può essere solo un quanto di energia, assorbito o ceduto (d)al campo.  
 (ricordiamo che questa 'delta' viene dal limite del termine risonante, vedi Cohen vol 2 appendice II, e vedi 'teoria perturbativa (II)').

Inoltre abbiamo posto

$$W \equiv \sum_i \frac{e}{m c} e^{i \vec{q} \cdot \vec{r}_i} \vec{A}_0 \cdot \vec{P}_i + c.c.$$

che rappresenta la parte indipendente dal tempo della perturbazione.

Con questa posizione, l'operatore di perturbazione (dipendente dal tempo) si scrive

$$H' = W e^{-i \omega t} + W e^{i \omega t}.$$

(controllare se per caso non c'è un errore dovuto al fatto che già  $W$  è nella forma "termine + cc.")

• **Le regole di selezione**

Siamo interessati, come nella spettroscopia atomica, a delle regole (di selezione) che ci dicano quali transizioni sono permesse (probabilità non nulla) e quali sono proibite (probabilità (quasi)

nulla).

Il transition rate, a causa della  $(E_i - E_f \pm \hbar \omega)$  che vi compare (ricordiamo che viene dalla parte dipendente dal tempo  $e^{i\omega t}$  della perturbazione) implica già di per sé una regola di selezione :  
 “possono avvenire solo le transizioni tra stati che hanno una differenza di energia pari a  $\hbar \omega$ ”.

Vogliamo adesso studiare l'elemento di matrice che compare nella perturbazione, per vedere se questo introduce delle altre regole di selezione 'supplementari'.

Anticipiamo qui che troveremo un criterio per cui le transizioni sono 'verticali' (guardando il grafico delle bande), ovvero sono tali che il momento cristallino si conserva, anche se non in modo rigoroso.

si parla di verticalità perché se disegniamo le bande di energia in un grafico Energia - momento cristallino, le transizioni a  $\vec{k}$  costante sono segmenti verticali che vanno da una banda all'altra.

### • Calcoli sull'elemento di matrice

Osserviamo che 'il sistema imperturbato' è un sistema a molte particelle identiche.

Se utilizziamo l'approssimazione di Hartree-Fock (vedi teoria degli elettroni nei cristalli) gli stati iniziale e finale sono dei determinanti di Slater, in cui le 'funzioni di singola particella' sono delle funzioni di Bloch.

Ricordiamo poi che questi stati di singola particella (spettro) sono individuati da due indici di cui uno discreto è l'indice di banda, e quello continuo, vettoriale, è il vettore di Bloch, o 'momento cristallino'.

Considerando adesso l'operatore  $\hat{W}$  notiamo che questo è un 'operatore a un corpo', cioè è somma di operatori che agiscono ognuno su un solo elettrone.

Se applichiamo la teoria delle perturbazioni approssimata al prim'ordine ad un sistema a molte particelle 'studiati in campi medi' ((?)) e che vuol dire? forse che 'in campo medio' e cioè con metodi tipo Hartree-Fock, lo stato è un determinante di Slater, e l'operatore di perturbazione, al prim'ordine è un operatore ad un corpo... il risultato è che la transizione avviene (probabilità  $\neq 0$ ) solo se gli stati iniziale e finale (det. di Slater) differiscono solo per uno stato di singola particella. In altre parole la teoria prevede che transisca solo un elettrone alla volta.

Sottolineiamo che questo è vero solo al prim'ordine di approssimazione della teoria perturbativa.

Alla luce di questa osservazione possiamo concludere che nella formula del transition rate (e in particolare per calcolare l'elemento di matrice) possiamo evitare di descrivere lo stato del sistema imperturbato con l'intero determinante di Slater, e conservare solo uno stato di singola particella. ((?)) dubbi : chiarire alla luce del 'funzionamento' degli operatori ad un corpo (vedi fisica molecolare))

In un certo senso è come se considerassimo una particella alla volta.

Consideriamo la transizione di un elettrone tra uno stato della banda  $n$  con momento cristallino  $\vec{k}$  verso uno stato finale nella banda  $n'$  e con momento  $\vec{k}'$ .

Possiamo dire che l'elemento di matrice della (parte indipendente dal tempo) della perturbazione (che compare nel transition rate) è

$$\langle n \vec{k} | \frac{e}{m c} e^{i \vec{q} \cdot \vec{r}} \vec{A}_0 \cdot \vec{p} | n' \vec{k} \rangle$$

dove dunque le funzioni d'onda dello stato iniziale e finale sono funzioni di Bloch di un singolo elettrone.

Ricordiamo che nello studio della spettroscopia atomica, a questo punto si fa lo 'sviluppo in multipoli' che consiste nello sviluppare in serie l'esponenziale.

Alla base di questo sviluppo in multipoli c'è il fatto che l'orbitale nel caso atomico è *localizzato in una piccola regione*, e dunque l'argomento dell'esponenziale è piccolo (se la lunghezza d'onda è abbastanza grande) e quindi l'esponenziale è anch'esso piccolo, cioè sviluppabile in serie.

Ma a differenza del caso atomico, qui la funzione d'onda di singola particella è una funzione di Bloch, e dunque è dislocata *su tutto il cristallo*, e non localizzata attorno a un atomo. Quindi non possiamo fare l'approssimazione ai primi ordini di multipolo!

Dunque ci porteremo tutto l'esponenziale nei conti.

Calcoliamo innanzitutto l'azione dell'operatore di momento lineare su uno stato descritto da una funzione di Bloch :

$$\vec{P}_{n \vec{k}}(\vec{r}) = -i \hbar \vec{\nabla}_{\vec{r}} \left( e^{i \vec{k} \cdot \vec{r}} u_{n \vec{k}}(\vec{r}) \right)$$

prima di applicare la derivata sviluppiamo la  $u_{n \vec{k}}(\vec{r})$  in serie di Fourier sul reticolo reciproco, in quanto come sappiamo questa funzione è (per definizione di funzione di Bloch) una funzione periodica sul reticolo diretto :

$$u_{n \vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} c_{\vec{G}}(\vec{n}, \vec{k}) e^{i \vec{G} \cdot \vec{r}}$$

e dunque, quando applichiamo la derivata si ha :

$$\begin{aligned} \vec{P}_{n \vec{k}}(\vec{r}) &= -i \hbar \vec{\nabla}_{\vec{r}} \left( e^{i \vec{k} \cdot \vec{r}} \sum_{\vec{G}} c_{\vec{G}}(\vec{n}, \vec{k}) e^{i \vec{G} \cdot \vec{r}} \right) \\ &= -i \hbar \vec{\nabla}_{\vec{r}} \sum_{\vec{G}} c_{\vec{G}}(\vec{n}, \vec{k}) e^{i (\vec{k} + \vec{G}) \cdot \vec{r}} \\ &= -i \hbar i (\vec{k} + \vec{G}) \sum_{\vec{G}} c_{\vec{G}}(\vec{n}, \vec{k}) e^{i (\vec{k} + \vec{G}) \cdot \vec{r}} \\ &= \hbar (\vec{k} + \vec{G}) \sum_{\vec{G}} c_{\vec{G}}(\vec{n}, \vec{k}) e^{i (\vec{k} + \vec{G}) \cdot \vec{r}}. \end{aligned}$$

Dunque l'elemento di matrice che compare nel transition rate è :

$$\begin{aligned} \langle n\vec{k} | \frac{e}{m c} e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}} \vec{A}_0 \cdot \vec{p} | n'\vec{k}' \rangle &= \\ &= \left\langle n\vec{k} \left| \frac{e}{m c} e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}} \vec{A}_0 \cdot \left( \hbar (\vec{k}' + \vec{G}') \sum_{\vec{G}} c_{\vec{G}}(n', \vec{k}') e^{i(\vec{k}'+\vec{G}')\cdot\vec{r}} \right) \right. \right\rangle \\ &= \frac{e\hbar}{m c} \int_{n\vec{k}} \vec{A}_0 \cdot (\vec{k}' + \vec{G}') \left( \sum_{\vec{G}} c_{\vec{G}}(n', \vec{k}') e^{i(\vec{k}'+\vec{G}'+\vec{q})\cdot\vec{r}} \right) d\vec{r} \end{aligned}$$

se adesso sviluppiamo anche la funzione di Bloch di sinistra in serie di Fourier abbiamo il prodotto di due serie, che è la 'serie della serie' (tutti i prodotti 'incrociati') :

$$\begin{aligned} &= \frac{e\hbar}{m c} \int e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}} u_{n\vec{k}}(\vec{r}) \vec{A}_0 \cdot (\vec{k}' + \vec{G}') \left( \sum_{\vec{G}} c_{\vec{G}}(n', \vec{k}') e^{i(\vec{k}'+\vec{G}'+\vec{q})\cdot\vec{r}} \right) d\vec{r} \\ &= \frac{e\hbar}{m c} \int \left( e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}} \sum_{\vec{G}} c_{\vec{G}}(n, \vec{k}) e^{-i\vec{G}\cdot\vec{r}} \right) \vec{A}_0 \cdot (\vec{k}' + \vec{G}') \left( \sum_{\vec{G}} c_{\vec{G}}(n', \vec{k}') e^{i(\vec{k}'+\vec{G}'+\vec{q})\cdot\vec{r}} \right) d\vec{r} \\ &= \frac{e\hbar}{m c} \int \left( \sum_{\vec{G}} c_{\vec{G}}(n, \vec{k}) e^{-i(\vec{k}+\vec{G})\cdot\vec{r}} \right) \vec{A}_0 \cdot (\vec{k}' + \vec{G}') \left( \sum_{\vec{G}} c_{\vec{G}}(n', \vec{k}') e^{i(\vec{k}'+\vec{G}'+\vec{q})\cdot\vec{r}} \right) d\vec{r} \\ &= \frac{e\hbar}{m c} \int \sum_{\vec{G}} \sum_{\vec{G}'} c_{\vec{G}}(n, \vec{k}) e^{-i(\vec{k}+\vec{G})\cdot\vec{r}} \vec{A}_0 \cdot (\vec{k}' + \vec{G}') c_{\vec{G}'}(n', \vec{k}') e^{i(\vec{k}'+\vec{G}'+\vec{q})\cdot\vec{r}} d\vec{r} \end{aligned}$$

e, portando fuori dall'integrale tutto ciò che non dipende dalla posizione

$$= \frac{e\hbar}{m c} \sum_{\vec{G}} \sum_{\vec{G}'} c_{\vec{G}}(n, \vec{k}) c_{\vec{G}'}(n', \vec{k}') \vec{A}_0 \cdot (\vec{k}' + \vec{G}') \int e^{i(-\vec{k}-\vec{G}+\vec{k}'+\vec{G}'+\vec{q})\cdot\vec{r}} d\vec{r}$$

ma, dalle proprietà della serie di Fourier, sappiamo che l'integrale che compare è uguale ad una **delta di Dirac**, e dunque in definitiva l'elemento di matrice è :

$$\langle n\vec{k} | \frac{e}{m c} e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}} \vec{A}_0 \cdot \vec{p} | n'\vec{k}' \rangle = \sum_{\vec{G}, \vec{G}'} A(n, \vec{k}, n', \vec{k}', \vec{G}, \vec{G}') (\vec{k}' - \vec{k} + \vec{G}' - \vec{G} + \vec{q})$$

dove

**A** è un qualche coefficiente

$\vec{k}$  e  $\vec{k}'$  sono i momenti cristallini iniziale e finale

$\vec{G}$  e  $\vec{G}'$  sono vettori del reticolo reciproco.

Adesso valutiamo l'ordine di grandezza di  $\vec{q}$ , che ricordiamo è il vettore d'onda della radiazione incidente.

il modulo del vettore d'onda della radiazione è

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

dove  $\lambda$  è la lunghezza d'onda della radiazione.

Se la radiazione è nel visibile o nell'ultravioletto, la sua lunghezza d'onda è **molto maggiore del raggio di Bohr**, che sappiamo essere dello stesso ordine di grandezza dei parametri reticolari (lunghezza dei vettori di traslazione elementare del reticolo diretto), che chiamiamo  $a_0$ . D'altra parte sappiamo che il modulo dei vettori di traslazione elementare del reticolo reciproco (che indichiamo con  $d_r$ ) è inversamente proporzionale a quelli del reticolo diretto, e quindi possiamo scrivere

$$\lambda \gg a_0 \gg \frac{1}{d_r}$$

ovvero

$$\frac{1}{\lambda} \ll d_r$$

D'altra parte possiamo dire che sia i vettori del reticolo reciproco  $\vec{G}$  e  $\vec{G}'$  che i momenti cristallini  $\vec{k}$  e  $\vec{k}'$  sono dell'ordine di grandezza di  $d_r$ .

(?) ma come, ma se il momento cristallino può assumere 'con continuità' tutti i valori all'interno della zona di Brillouin, quindi anche valori prossimi a zero! E' vero che in realtà ha un andamento discreto, ma i valori minimi che può assumere sono anche alcuni ordini di grandezza al di sotto delle lunghezze del reticolo reciproco, o no? . Questa è una cosa da chiedere al prof...)

Dunque possiamo concludere che

$$|\vec{q}| \ll |\vec{k}|, |\vec{k}'|, |\vec{G}|, |\vec{G}'|.$$

Allora in pratica il vettore d'onda della radiazione  $\vec{q}$  si può trascurare nell'argomento della delta! :

$$\delta(\vec{k}' - (\vec{k} - \vec{q}) + \vec{G} - \vec{G}') \approx \delta(\vec{k}' - \vec{k} + \vec{G} - \vec{G}').$$

D'altra parte, se consideriamo  $\delta([\vec{k}' - \vec{k}] + [\vec{G} - \vec{G}'])$  vediamo che la differenza tra un momento cristallino e un vettore del reticolo reciproco non è mai nulla, dunque gli unici casi in cui la delta è non nulla sono  $\vec{k} = \vec{k}'$  (a meno di  $\vec{q}$ , che abbiamo deciso di trascurare) e  $\vec{G} = \vec{G}'$ .

In altre parole

$$([\vec{k}' - \vec{k}] + [\vec{G}' - \vec{G}]) = (\vec{k}' - \vec{k}) + (\vec{G}' - \vec{G}),$$

e quindi

$$\langle n, \vec{k} | \frac{e}{m c} e^{i \vec{q} \cdot \vec{r}} \vec{A}_0 \cdot \vec{p} | n', \vec{k}' \rangle = \sum_{\vec{G}, \vec{G}'} A(n, \vec{k}, n', \vec{k}', \vec{G}, \vec{G}') (\vec{k}' - \vec{k}) (\vec{G}' - \vec{G})$$

$$\langle n, \vec{k} | \frac{e}{m c} e^{i \vec{q} \cdot \vec{r}} \vec{A}_0 \cdot \vec{p} | n', \vec{k}' \rangle = \sum_{\vec{G}} A(n, \vec{k}, n', \vec{k}', \vec{G}) (\vec{k}' - \vec{k})$$

$$\langle n, \vec{k} | \frac{e}{m c} e^{i \vec{q} \cdot \vec{r}} \vec{A}_0 \cdot \vec{p} | n', \vec{k}' \rangle = B(n, \vec{k}, n', \vec{k}', \vec{G}) (\vec{k}' - \vec{k})$$

dove abbiamo scritto la somma sul reticolo reciproco come un'unico termine  $B$ .

Dunque ecco ottenuta la regola di selezione annunciata :

sono permesse solo transizioni che conservano il momento cristallino dello stato :

$$n, \vec{k} \rightarrow n', \vec{k}' \quad (\text{regola di selezione}).$$

Come corollario vediamo che non sono possibili transizioni tra stati della stessa banda, perché in tal caso sarebbero uguali sia l'indice di banda che il momento cristallino di stato iniziale e finale, e dunque sarebbe una 'non transizione'!

### • Conseguenze dello spettro continuo

A differenza del caso atomico, nel caso dei cristalli non possiamo preparare il sistema in modo da conoscere lo stato iniziale dell'elettrone.

Invece per l'atomo si può mettere il sistema allo zero assoluto e dedurre che l'elettrone sta nello stato fondamentale.

Di un cristallo possiamo conoscere lo spettro (bande), e come sono disposti gli stati elettronici nelle bande.

Quando inviamo radiazione monocromatica sul cristallo, e misuriamo l'intensità della radiazione in uscita, conoscendo l'intensità della radiazione incidente, possiamo calcolare l'intensità della radiazione assorbita.

In una situazione del genere, non sappiamo qual'è lo stato iniziale dell'elettrone che ha fatto la transizione responsabile dell'assorbimento (per altro nemmeno lo stato di arrivo).

Dunque per i cristalli l'indagine spettroscopica è più complessa.

In particolare, riguardo al **transition rate**, osserviamo che quello che abbiamo sviluppato fin qui è riferito alla transizione tra due stati ben precisi!

Poiché non possiamo limitarci a studiare la transizione tra due singoli stati, dovremo sviluppare altri conti, per trovare un transition rate per transizioni di cui sia fissata solo la differenza di energia.

### - riempimento delle bande

Dicevamo che del cristallo possiamo già conoscere la struttura delle bande. Allora, se il sistema sta allo zero assoluto, possiamo studiare il riempimento delle bande, basandoci sul principio di Pauli,

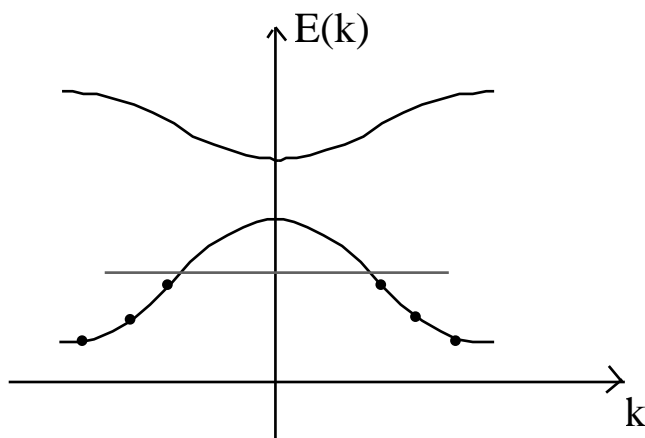
nell'ipotesi che allo zero assoluto l'energia è minima.

Inoltre possiamo anche utilizzare il criterio che, poiché  $E(\vec{k}) = E(-\vec{k})$ , le bande si devono riempire sempre in maniera simmetrica.

Concentriamoci su una sola banda, la *banda di valenza*, cioè quella più alta in energia tra quelle occupate. Mettiamoci a  $T=0$ , e riempiamo questa banda col criterio di minimizzare l'energia e col principio di esclusione di Pauli, simmetricamente.

Quando abbiamo sistemato tutti gli elettroni del cristallo, si potrà definire, nello «spazio dei vettori d'onda» (spazio dei momenti cristallini) la superficie interna alla zona di Brillouin che sia «luogo dei momenti cristallini degli elettroni che hanno energia massima». L'energia massima, posseduta dagli elettroni più energetici, si definisce **energia di Fermi**, e la superficie da loro individuata si definisce **superficie di Fermi**.

Possiamo fare un grafico in cui lo spazio del momento cristallino è ridotto a una dimensione :



Questo discorso fatto per gli elettroni più energetici vale anche per elettroni ad energie più basse. Concludiamo che fissata un'energia (quella massima 'di Fermi' o un'altra) questa individua un insieme di valori del momento cristallino, cioè i momenti cristallini posseduti dall'insieme degli elettroni che hanno quell'energia.

Questi valori del momento cristallino individuano una superficie nello spazio  $\vec{k}$ , che si trova grazie alla 'relazione di dispersione'  $E(\vec{k})$ .

Ad esempio la superficie di Fermi è definita dall'equazione

$$E_v(\vec{k}) = E_{\text{Fermi}}$$

dove il pedice  $v$  individua la banda di valenza.

(osservazione sulla superficie ad energia costante : il termine superficie credo sia usato a sproposito, e porta un pò fuori strada. Bisogna immaginare uno spazio a 4 dimensioni, le tre componenti del momento cristallino e l'energia. In questo spazio, una relazione tra una componente e le altre tre (quella che io ho spesso chiamato impropriamente 'relazione di dispersione', cioè  $E(\vec{k})$ ) definisce un 'luogo di punti'. Si tratta di un luogo di punti dello spazio  $\vec{k}$  (che per esempio hanno la stessa energia), dunque un insieme di punti a tre dimensioni. In uno spazio a quattro dimensioni, un insieme a tre dimensioni è una 'ipersuperficie'. Il grafico che in genere si dà delle 'bande' è ovviamente una semplificazione, in cui il momento cristallino è ridotto ad una sola dimensione, sull'asse delle ascisse, e l'energia è sull'asse delle ordinate. Se si limita il momento cristallino ad un piano, e si mette su un terzo l'energia si ha, in questo caso sì, una superficie. Il caso reale ha ancora una dimensione in più!).

Chiarito questo, a proposito di questi valori dell'energia, cioè di queste (iper)superfici, possiamo



parlare di 'livelli' dello spettro (che è comunque continuo "a bande").

### - superficie congiunta

Torniamo dunque al problema della spettroscopia.

Sappiamo che una certa transizione comporta l'assorbimento di una certa energia  $\hbar$ , perché è quella che manca tra radiazione incidente e radiazione emergente. Riguardo a qual'è la coppia di stati, iniziale e finale, tra cui è avvenuta la transizione, possiamo solo dire che

$$E_n(\vec{k}) - E_{n'}(\vec{k}) = \pm \hbar$$

dove il '+' vale per le emissioni di energia; il '-' vale per gli assorbimenti,  $n$  e  $n'$  sono gli indici di banda rispettivamente dello stato iniziale e finale, e  $\vec{k}$  è il momento cristallino che deve essere uguale per stato iniziale e finale.

Così come l'equazione  $E_n(\vec{k}) = \text{cost}$  definisce una superficie nello spazio  $\mathbf{k}$ , così anche l'equazione  $E_n(\vec{k}) - E_{n'}(\vec{k}) = \pm \hbar$  definisce una superficie, che viene detta **superficie congiunta** degli stati iniziale e finale.

Osserviamo che questa superficie non riguarda una sola banda, come nel caso precedente, ma riguarda due bande diverse: la banda dello stato iniziale e la banda dello stato finale (ricorda che abbiamo visto che devono essere due bande diverse!).

(?) dubbio: ho usato l'espressione 'la superficie *riguarda* due bande'. Nel caso di superficie equienergetica è abbastanza chiaro che la superficie *appartiene* ad una banda. Nel caso della superficie congiunta qual'è la situazione? E' una superficie composta da due superfici disgiunte ognuna appartenete ad una banda (come suggerisce il caso semplice con  $\mathbf{k}$  a una dimensione)? boh?)

### **- transition rate per famiglie di transizioni**

Ritorniamo sulla nozione di transition rate.

Abbiamo già osservato che quello che abbiamo calcolato in precedenza era il transition rate tra una determinata coppia di stati iniziale e finale, che ricordiamo era proporzionale all'elemento di matrice (della parte indipendente dal tempo) dell'operatore di perturbazione tra i due stati iniziale e finale.

Invece qui noi possiamo accedere solo alla probabilità che una transizione con una certa differenza di energia abbia luogo.

Dunque per avere una stima teorica di questa quantità dobbiamo moltiplicare il transition rate relativo ad una sola coppia di stati (visto prima) per il numero di coppie di stati che hanno quella differenza di energia!

Inoltre c'è un'ulteriore complicazione: bisognerebbe tenere conto della statistica, cioè del fatto che gli stati hanno una certa probabilità di occupazione.

Dunque in generale, stabilita una certa differenza di energia, ci sarà una certa famiglia di coppie "stato iniziale - stato finale" con quella differenza di energia. Se denotiamo con  $n_i$  e  $n_f$  rispettivamente le probabilità di occupazione (distribuzione di Fermi-Dirac), la probabilità di transizione complessiva per unità di tempo avrà la forma:

$$P = \sum_{i,f} n_i (1 - n_f) P_{i,f}$$

dove la somma, che si intende su tutte le coppie “stato iniziale - stato finale” con la differenza di energia in questione, è in realtà un integrale, in quanto lo spettro è continuo.

(notiamo che per lo stato finale ci serve la probabilità che sia libero (principio di Pauli), e dunque compare il complemento all'unità della probabilità di occupazione)

Riguardo alle probabilità di occupazione, in generale queste dipendono dalla temperatura, ma questa dipendenza è abbastanza lenta, e in prima approssimazione possiamo trascurarla. Inoltre, per semplicità, in questo studio non terremo conto affatto delle probabilità di occupazione. Detto in altro modo, supporremo che la probabilità che tutti gli stati iniziali (della famiglia con fissata differenza di energia) sia 1, e che per quelli finali sia zero.

Questa condizione si ottiene ad esempio per i metalli allo zero assoluto se si considerano transizioni tra la banda di conduzione e la banda di valenza, perché allo zero assoluto la distribuzione di Fermi è una distribuzione a gradino.

Dunque rimane solo da tenere conto dell'integrazione del transition rate di tutte le coppie di stati con fissata differenza di energia.

Questa integrazione sarà un'integrazione nello spazio  $\vec{k}$ , e riguardo al ‘vincolo’ che la differenza di energia sia ‘fissata’, non occorre specificarlo, perché c'è la delta nel “transition rate per singola coppia” che ci pensa a ‘selezionare’ le coppie, e dunque integriamo su tutta la zona di Brillouin.

Notare anche che ogni coppia di stati iniziale e finale è caratterizzata dallo stesso  $\vec{k}$ , a causa della regola di selezione che abbiamo visto prima!

Dunque il transition rate “globale” è :

$$P_{n,n'}(\hbar) = \frac{2V}{(2\pi)^3} \int_{B.Z.} P_{i,f} d\vec{k}$$

(?) non so da dove esce 'sto fattore  $\frac{V}{(2\pi)^3}$  !)

$$P_{n,n'}(\hbar) = \frac{1}{\hbar^2} \frac{2V}{(2\pi)^3} \int_{B.Z.} |\langle \text{in} | \mathbf{W} | \text{fin} \rangle|^2 (\mathbf{E}_i - \mathbf{E}_f \pm \hbar) d\vec{k}$$

Ora, si può dimostrare che la dipendenza da  $\vec{k}$  dell'elemento di matrice che compare nell'integrale è ‘debole’, e dunque possiamo portarlo fuori dall'integrale :

$$P_{n,n'}(\hbar) = \frac{1}{\hbar^2} \frac{2V}{(2\pi)^3} |\langle \text{in} | \mathbf{W} | \text{fin} \rangle|^2 \int_{B.Z.} (\mathbf{E}_i - \mathbf{E}_f \pm \hbar) d\vec{k}$$

Introduciamo ora la seguente relazione ‘matematica’ (cfr anche “Bassani Parravicini”) :

$$\int [\mathbf{E}_n(\vec{k}) - \mathbf{E}_n(\vec{k}) \pm \hbar] d\vec{k} = \int_{E_n(\vec{k}) - E_n(\vec{k}) = \hbar} \frac{ds}{|\nabla[\mathbf{E}_n(\vec{k}) - \mathbf{E}_n(\vec{k})]|}$$

(possibile interpretazione (mia) : a sinistra abbiamo un integrale nello spazio  $\vec{k}$ , che rappresenta un certo volume. A ben vedere, se immergiamo lo spazio  $\vec{k}$  in uno spazio a 4 dimensioni in cui compare anche l'energia, questo volume è quello racchiuso tra due superfici equienergetiche la cui energia differisca di  $\hbar$  (superficie congiunta) (vedi la 'delta' nell'integrale). Dunque questa relazione viene fuori da considerazioni analoghe a quelle fatte quando abbiamo calcolato la densità degli stati.

Andando a sostituire questa relazione nell'espressione precedente si ha :

$$P_{n, n'}(\hbar) = \frac{1}{\hbar^2} \frac{2V}{(2\pi)^3} \left| \langle \text{in} | \mathbf{W} | \text{fin} \rangle \right|^2 \int_{E_n(\vec{k}) - E_{n'}(\vec{k}) = \hbar} \frac{ds}{\left| \nabla [E_{n'}(\vec{k}) - E_n(\vec{k})] \right|}$$

$$P_{n, n'}(\hbar) = \frac{1}{\hbar^2} \left| \langle \text{in} | \mathbf{W} | \text{fin} \rangle \right|^2 \left[ \frac{2V}{(2\pi)^3} \int_{E_n(\vec{k}) - E_{n'}(\vec{k}) = \hbar} \frac{ds}{\left| \nabla [E_{n'}(\vec{k}) - E_n(\vec{k})] \right|} \right].$$

Richiamiamo ora la nozione di 'densità degli stati' (vedi).

Abbiamo visto che la densità di stati con una certa energia fissata è data da :

$$g_n(\epsilon) = \frac{2V}{(2\pi)^3} \int_{E_n(\vec{k}) = \epsilon} \frac{ds}{\left| \nabla E_n(\vec{k}) \right|}$$

dove l'integrale è esteso alla superficie equienergetica con energia  $\epsilon$ .

Se confrontiamo questa quantità con l'espressione che ho raggruppato nella parentesi quadra dell'espressione della probabilità totale

$$\frac{2V}{(2\pi)^3} \int_{E_n(\vec{k}) - E_{n'}(\vec{k}) = \hbar} \frac{ds}{\left| \nabla [E_{n'}(\vec{k}) - E_n(\vec{k})] \right|}$$

possiamo dire che si tratta della densità (in energia) degli stati che si trovano su una superficie congiunta (quante coppie di punti nello spazio  $\vec{k}$  sono tali che la differenza in energia degli stati che rappresentano è pari ad una certa energia) :

$$g_{n, n'}(\hbar) = \frac{2V}{(2\pi)^3} \int_{E_n(\vec{k}) - E_{n'}(\vec{k}) = \hbar} \frac{ds}{\left| \nabla [E_n(\vec{k}) - E_{n'}(\vec{k})] \right|}.$$

Ciò posto, in definitiva la probabilità che una transizione con una certa differenza di energia abbia luogo è :

$$P_{\hbar} = \left| \langle \text{in} | \mathbf{W} | \text{fin} \rangle \right|^2 g_{n, n'}(\hbar).$$

Osserviamo che data l'espressione della densità questo consiste nel sommare su tutte le coppie di stati con fissata differenza di energia.

Da quanto detto, ricordiamo che questa formula è valida nelle seguenti ipotesi :

a) 'la probabilità di coppia' (cioè 'l'elemento di matrice') non dipende dal momento cristallino (o dall'indice di banda), in modo da poterlo mettere a fattore della somma sugli stati (somma sulle coppie di stati che appartengono alla superficie congiunta)

b) tutti gli stati iniziali sono occupati e tutti gli stati finali sono liberi e dunque accessibili.

Se questa seconda ipotesi non è vera bisogna tenere conto delle probabilità di occupazione e di non occupazione (che sono dati rispettivamente dalla "statistica di Fermi" e dal suo complemento all'unità) riferiti rispettivamente agli stati iniziali e finali della superficie congiunta.

Ricordiamo che per queste probabilità c'è una dipendenza dalla temperatura, ma questa è in genere molto lenta : la curva di Fermi, che a  $T=0$  è un gradino, e al crescere della temperatura si 'smussa', ma di poco (infatti  $\frac{KT}{E_f} \sim 10^{-3}$ ).

Consideriamo infine che potrebbe accadere che esistano più di una banda finale, e/o più di una banda iniziale, fissata la differenza di energia.

In tal caso compariranno delle somme su  $n'$  e/o  $n$  rispettivamente.

\* Interpretazione dei dati sperimentali

Ricordiamo che quando abbiamo studiato la *densità degli stati in energia* siamo stati in grado di trovarne un'espressione esplicita solo in prossimità dei punti critici delle bande (perché lì conosciamo il dominio di integrazione di un certo integrale...) (vedi).

In particolare ricordiamo che gli andamenti sono del tipo

$$g(E) \propto E^{1/2}$$

(per i punti sella per metà l'andamento è costante).

Poiché abbiamo visto che il transition rate, e dunque l'intensità della radiazione assorbita è

$$P_{\hbar} \propto g_{n,n'}(\hbar)$$

il modello prevede che attorno ai punti critici si abbia

$$P_{\hbar} \propto g_{n,n'}(\hbar) \propto \hbar^{1/2}.$$

In altre parole si prevede un andamento parabolico, o costante e parabolico (punti sella) dell'intensità rispetto alla frequenza (la parabola è 'coricata').

Dunque poiché ci è noto l'andamento del transition rate in funzione della frequenza, possiamo 'a ritroso' individuare i punti critici come quelli in cui si ha quel particolare andamento dell'assorbimento di energia.

Ma bisogna fare **attenzione!** infatti questi sarebbero i punti critici della superficie congiunta, e non i punti critici di una singola banda!

Infatti possono esserci punti critici della superficie congiunta (differenza) che non sono punti critici

nè per la banda 'di partenza' nè per la 'banda di arrivo'.

Infatti se si annulla il gradiente della funzione differenza, nulla si può dire sui gradienti delle singole funzioni!

Dunque questo tipo di informazione non è utilizzabile direttamente!

Il problema è stato risolto con l'utilizzo dei laser, e in generale delle sorgenti che fossero "tunables" e inoltre sufficientemente intense, in modo che la radiazione riemessa non si confondesse col rumore.

Infatti, utilizzando ad esempio la *luce di sincrotrone* è possibile far avvenire transizioni che interessano gli elettroni di "core" che transiscono da uno stato legato, descritto dunque da un orbitale atomico, verso la banda di conduzione o la banda di valenza.

Poiché lo stato di partenza ha un'energia fissata, non dipendente dal momento cristallino, abbiamo che la banda 'di partenza' è 'piatta', e dunque la differenza di energia ci dà direttamente informazioni sulla banda dello stato finale!

In questo modo possiamo trovare i punti critici di una particolare banda.

Riassumiamo la procedura :

- si fa una mappa dell'assorbimento della radiazione in funzione della frequenza

- l'assorbimento è direttamente proporzionale al transition rate

- in alcune zone dello spettro di frequenza della radiazione dovremmo incontrare degli andamenti dello stesso tipo di quelli calcolati per il transition rate attorno ai punti critici, e cioè 'parabolici', o costanti e parabolici.

Dunque alla fine di questa procedura dovremmo aver individuato il momento cristallino dei punti critici.

Se mettiamo questi risultati sperimentali nella struttura a bande che abbiamo calcolato teoricamente, col metodo del tight binding o dell'elettrone quasi libero, facendo dei fit al computer possiamo risalire quantitativamente alla struttura a bande, e collegarla con tutte le altre transizioni che si rilevano sperimentalmente.

((?) non ho del tutto chiaro questo ultimo procedimento, questo 'fit' a cui accenna).

Inoltre notiamo che la curvatura delle 'bande' (ipersuperfici) nelle vicinanze dei punti critici è legata alle 'masse efficaci'.

Poiché le masse efficaci hanno molta importanza fisica, quando andiamo ad indagare 'la struttura delle bande' ci interessa ricostruire anche questa *curvatura nei pressi dei punti critici*.

\* Casi notevoli

Ci sono delle situazioni particolarmente semplici in cui la sola misura del coefficiente di assorbimento fornisce direttamente dei parametri fisici importanti del materiale.

Vediamo ad esempio il caso dei semiconduttori.

Innanzitutto anticipiamo alcune cose che vedremo in seguito :

i semiconduttori e gli isolanti a  $T=0$  hanno tutte le bande completamente piene. La differenza è

che a  $T = 0$  per gli isolanti non cambia niente, mentre per i semiconduttori l'agitazione termica 'promuove' qualche elettrone in banda di conduzione.

I metalli hanno una banda di valenza solo parzialmente piena.

Abbiamo le seguenti situazioni :

semiconduttore diretto (ad es. arseniuro di gallio)

[...]

dunque la frequenza a cui comincia l'assorbimento, per i semiconduttori diretti (e non per quelli indiretti) ci dice direttamente **l'energia di gap**.

Per i conduttori indiretti si può con artifici permettere le transizioni indirette (che non conservano il momento cristallino).

Infine citiamo l'esistenza di transizioni infrabanda, che violano dunque la condizione di conservazione del momento cristallino, e che hanno frequenze nell'infrarosso.