

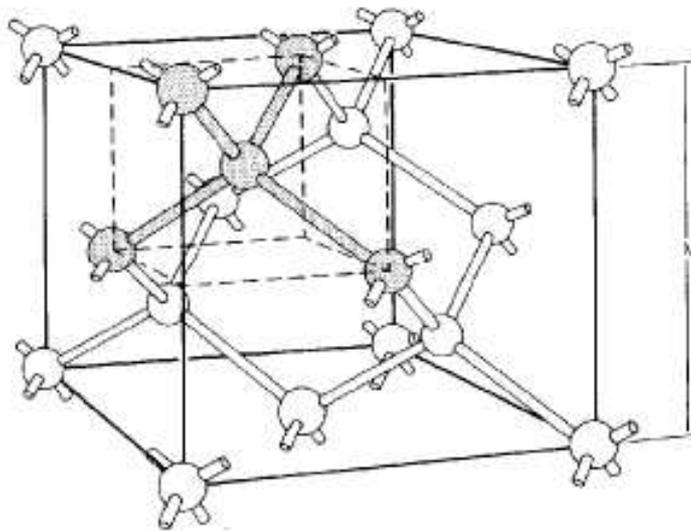
*LS in Scienze per l'Ingegneria*  
*corso di Fisica Moderna II –seconda parte–*  
*prof. Giuseppe Zollo*



LA SAPIENZA

*appunti brevi di*

# **Fisica dello Stato Solido**



*cura di Vito Roppo*  
*anno accademico 2004-2005*

Le pagine seguenti costituiscono una breve introduzione ai concetti fondamentali della fisica dello stato solido con particolare riferimento

**indice**

Cap.	Titolo	Pag.
I.	Richiami di Meccanica Quantistica	4
II.	Operatore Hamiltoniano di un sistema quantistico e approssimazioni	11
	<i>II.1 approssimazione di Frozen Core</i>	
	<i>II.2 approssimazione di Born-Oppenheimer (o adiabatica)</i>	
	<i>II.3 approssimazione di Singolo elettrone</i>	
III.	Modello di Drude	22
IV.	Modello di Sommerfeld	26
V.	Distribuzione di Fermi	31
VI.	Modello di Sommerfeld in 3D	35
	<i>VI.1 soluzione dell'equazione di Schrödinger</i>	
	<i>VI.2 condizioni al contorno periodiche</i>	
	<i>VI.3 quantizzazione della quantità di moto nel modello di Sommerfeld</i>	
VII.	Densità di energia e di stati nel modello di Sommerfeld	48
VIII.	Modello di Sommerfeld a temperatura non nulla	53
	<i>VIII.1 espansione di Sommerfeld</i>	
IX.	Struttura cristallina dei materiali	67
	<i>IX.1 reticolo reciproco</i>	
X.	Onde di Bloch	78
XI.	Conseguenze del teorema di Bloch	84
XII.	Rappresentazione grafica delle bande di energia	93
XIII.	Densità di energia e di stati nella teoria di Bloch	100
XIV.	Equazione di Schrödinger nello spazio reciproco	107
XV.	Conduzione elettronica	111
	<i>XV.1 dinamica del vettore d'onda per un elettrone libero</i>	
	<i>XV.2 dinamica del vettore d'onda e velocità per un elettrone di Bloch</i>	
	<i>XV.3 valore di aspettazione di <math>\hat{p}</math> per un elettrone di Bloch</i>	
	<i>XV.4 corrente elettrica e trasporto nella teoria di Bloch</i>	
XVI.	Approssimazione di massa efficace	132

# Capitolo I

## Brevi richiami di meccanica quantistica

In meccanica quantistica le proprietà di una particella sono descritte da funzioni d'onda che definiscono univocamente lo stato del sistema. In particolare il modulo quadro della funzione d'onda associato a una particella (per esempio  $|\psi(x, \sigma)|^2$ ) rappresenta la probabilità che la particella sia dotata di spin  $\sigma$  e sia localizzata nel punto  $x$ . Pertanto queste funzioni d'onda, essendo pertanto legate a grandezze fisiche, devono godere di opportune proprietà:

1. devono essere funzioni a singolo valore;
2. devono essere continue e prive di singolarità;

Questa circostanza, ad esempio, esclude la possibilità che in tali funzioni sia coinvolta una delta di Dirac, in quanto ciò comporterebbe la possibilità di poter misurare con precisione la posizione o la velocità di una particella nello spazio, violando così il principio di Indeterminazione

$$\psi(\underline{r}, t) \neq \delta(\underline{r} - \underline{r}_0) \phi(\underline{p}) \quad (\text{I.1})$$

con  $\phi(\underline{p}) \neq 0$  in un intervallo limitato, oppure

$$\psi(\underline{r}, t) \neq \delta(\underline{p} - \underline{p}_0) \phi(\underline{r}) \quad (\text{I.2})$$

3. devono poi essere normalizzate, cioè

$$\int_V \psi^*(\underline{r}, \underline{p}) \psi(\underline{r}, \underline{p}) dV = 1. \quad (\text{I.3})$$

### *1.1 Operatori in meccanica quantistica*

In meccanica quantistica la misura di una grandezza fisica consiste nell'applicazione dell'operatore corrispondente alla funzione d'onda del sistema.

Gli operatori più comuni sono quattro:

- posizione  $\hat{x} \rightarrow x$ ,  
l'applicazione dell'operatore posizione è da intendersi come una moltiplicazione della variabile  $x$  per la funzione d'onda (per esempio  $\hat{x}\psi = x\psi$ );
- tempo  $\hat{t} \rightarrow t$ ,

anche l'applicazione dell'operatore tempo è da intendersi come una moltiplicazione della variabile  $t$  per la funzione d'onda (per esempio  $\hat{t}\psi = t\psi$ );

- quantità di moto  $\hat{p} \rightarrow \frac{\hbar}{i} \nabla$ ,

esempio  $\hat{p}_x\psi = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x}\psi$  dove  $\hat{p}_x$  è la componente dell'operatore quantità di moto lungo l'asse  $x$ ;

- energia  $\hat{E} \rightarrow -\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial t}$ .

Tutti gli altri operatori si ottengono mediante il principio di corrispondenza, partendo cioè dalla definizione classica della grandezza fisica corrispondente e sostituendo gli operatori già noti. Per esempio, l'operatore momento angolare si ottiene partendo dalla sua espressione classica

$$\underline{b} = \underline{r} \times \underline{p} \tag{I.4}$$

sostituendo i corrispondenti operatori

$$\hat{b} = \hat{x} \times \frac{\hbar}{i} \nabla \tag{I.5}$$

si ottiene

$$\begin{vmatrix} \hat{i} & \hat{j} & \hat{k} \\ x & y & z \\ \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} & \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial y} & \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial z} \end{vmatrix} =$$

$$= \hat{i} \left( y \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial y} \right) - \hat{j} \left( x \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} \right) + \hat{k} \left( x \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} \right) \quad (\text{I.6})$$

### *I.2 Prodotto interno*

Si definisce prodotto interno (o scalare) tra due funzioni d'onda la quantità

$$\langle \phi | \psi \rangle = \int_V \phi^* \psi dV \quad (\text{I.7})$$

tale prodotto non è commutativo,  $\langle \phi | \psi \rangle \neq \langle \psi | \phi \rangle$ .

Si può definire l'operatore aggiunto  $\hat{\alpha}^a$  di un operatore dato  $\hat{\alpha}$  quell'operatore per il quale risulta  $\langle \phi | \hat{\alpha} \psi \rangle = \langle \hat{\alpha}^a \phi | \psi \rangle$ . Nel caso in cui l'operatore aggiunto coincida con l'operatore dato,  $\hat{\alpha} = \hat{\alpha}^a$ , esso si dice autoaggiunto o hermitiano.

### *I.3 Autovalori e autostati di un operatore*

In taluni casi il risultato dell'applicazione di un operatore su una funzione d'onda fornisce è la stessa funzione d'onda moltiplicata per uno scalare. In tal caso lo stato rappresentato dalla funzione d'onda in oggetto prende il nome di autostato dell'operatore, la funzione d'onda prende il nome di autofunzione dell'operatore e lo scalare prende il nome di autovalore dell'operatore dato. Per esempio le autofunzioni e gli autovalori dell'operatore energia si ottengono dalla integrazione della seguente equazione detta “agli autovalori”

$$-\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial t} \psi = E \psi \quad (\text{I.8})$$

integrando per parti si ottiene

$$\frac{d\psi}{\psi} = -\frac{i}{\hbar} E dt \quad (\text{I.9})$$

da cui si ricava

$$\psi(t) = A e^{-\frac{i}{\hbar} E t} \quad (\text{I.10})$$

che è l'autofunzione dell'operatore energia corrispondente all'autovalore  $E$ . Si osserva che questa autofunzione non è univocamente definita in quanto ogni possibile funzione ottenibile da questa mediante l'aggiunta di un termine di fase costante è ancora autofunzione dell'operatore energia.

In relazione agli operatori hermitiani si dimostra che essi hanno sempre autovalori reali. Poiché in meccanica quantistica gli operatori utilizzati devono rappresentare delle grandezze fisiche, è necessario che essi siano hermitiani. Infatti un tale operatore applicato ad una sua autofunzione restituisce un autovalore reale che, per quanto detto prima, rappresenta il risultato dell'operazione di misura.

Si dimostra inoltre che l'insieme di tutte le autofunzioni di un determinato operatore hermitiano costituiscono un set completo. Ciò significa che ogni funzione d'onda può essere espressa come combinazione lineare di quell'insieme di autofunzioni. Ad esempio, sia  $\phi(\underline{r}, t)$  una funzione d'onda rappresentativa dello stato di un sistema.

Dette  $\psi_i$  le autofunzioni di un determinato operatore si può sempre scrivere,

$$\phi = \sum_i c_i \psi_i \quad (\text{I.11})$$

dove  $c_i$  sono i coefficienti della combinazione lineare. In particolare come abbiamo già visto ciò è possibile utilizzando le autofunzioni dell'operatore energia. I coefficienti  $c_i$  si ottengono eseguendo il prodotto interno

$$\langle \psi_i | \phi \rangle = c_i \quad (\text{I.12})$$

Il significato di questi coefficienti si ricava immediatamente dalla seguente considerazione: imponendo la condizione di normalizzazione

$$\langle \phi | \phi \rangle = 1 \quad (\text{I.13})$$

si ricava

$$\sum_i |c_i|^2 = 1 \quad (\text{I.14})$$

Si vede quindi come  $|c_i|^2$  è interpretabile come la probabilità che lo stato del sistema sia rappresentato dall'autofunzione  $\psi_i$ , in quanto la somma di tutte le probabilità di occupare gli stati è 1.

#### *1.4 Principio di indeterminazione*

Il principio di indeterminazione, come già accennato, stabilisce una relazione di indeterminazione tra coppie di grandezze coniugate che

pertanto non possono essere entrambe misurate con precisione infinita su un determinato stato. Per esempio, prendendo posizione e quantità di moto si dovrà avere

$$\Delta x \Delta p_x \geq \hbar \quad (\text{I.15})$$

dove  $\Delta x$  e  $\Delta p_x$  rappresentano rispettivamente le incertezze sulla misura della posizione e della quantità di moto. Il principio è valido solo per le grandezze che non commutano.

## Capitolo II

# Operatore Hamiltoniano di un sistema quantistico e approssimazioni

L'operatore Hamiltoniano  $\hat{H}$  è l'equivalente operatoriale dell'energia, ossia la somma di energia cinetica e potenziale.

$$H = \frac{1}{2}mv^2 + U(\mathbf{r}) = \frac{1}{2} \frac{p^2}{m} + U(\mathbf{r})$$

(II.1)

La forma dell'operatore in meccanica quantistica si ottiene mediante il principio di corrispondenza

$$\hat{H} = \frac{1}{2m} \frac{\hbar}{i} \nabla \frac{\hbar}{i} \nabla + U(\mathbf{r}) = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U(\mathbf{r})$$

(II.2)

Pertanto l'applicazione dell'operatore  $\hat{H}$  a una funzione d'onda deve essere equivalente alla applicazione dell'operatore energia  $\hat{E}$  introdotto nel capitolo precedente; si ha quindi

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U(\underline{r}) \right] \Phi(\underline{r}, t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Phi(\underline{r}, t) \quad (\text{II.3})$$

questa equazione è detta equazione Schrödinger. L'equazione agli autovalori per l'operatore Hamiltoniano deriva direttamente da questa qualora si ipotizzi che la funzione  $\Phi(\underline{r}, t)$  sia del tipo

$$\Phi(\underline{r}, t) = \Psi(\underline{r}) e^{-\frac{i}{\hbar}Et} \quad (\text{II.4})$$

Infatti in tal modo si ottiene

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U(\underline{r}) \right] \Phi(\underline{r}, t) = E \Phi(\underline{r}, t) \quad (\text{II.5})$$

da cui si evince che  $\Phi(\underline{r}, t)$  è autofunzione dell'operatore Hamiltoniano. Semplificando il fattore esponenziale si ottiene anche

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U(\underline{r}) \right] \Psi(\underline{r}) = E \Psi(\underline{r}) \quad (\text{II.6})$$

da cui risulta anche che la parte spaziale dell'autofunzione è anch'essa autofunzione dell'operatore  $\hat{H}$ . L'equazione agli autovalori appena esposta viene in genere indicata come equazione di Schrödinger indipendente dal tempo.

Per un sistema costituito da N elettroni l'Hamiltoniano assume la seguente forma

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \nabla_{r_i}^2 + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{|r_i - r_j|} \quad (\text{II.7})$$

in cui l'Hamiltoniano contiene un termine di interazione a due corpi

$$\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{|r_i - r_j|}. \quad (\text{II.8})$$

Come già accennato il problema fondamentale consiste nel risolvere l'equazione agli autovalori

$$\hat{H} \psi_i = \epsilon_i \psi_i \quad (\text{II.9})$$

Questa equazione è di difficile soluzione soprattutto nel caso di sistemi realistici con N elevato. Inoltre c'è da notare che in tali sistemi vanno considerati anche i nuclei (supposti in numero M), allo scopo di considerare l'intero sistema oggetto di studio. Pertanto l'Hamiltoniano dell'intero sistema viene scomposto in tre termini: il primo dovuto ai soli elettroni, il secondo dovuto ai soli nuclei e il terzo contenente l'interazione tra elettroni e nuclei

$$\hat{H} = \hat{H}_{el} + \hat{H}_{nucl} + \hat{H}_{el-nuc}; \quad (\text{II.10})$$

esplicitando

$$\hat{H}_{el} = -\sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{r_i}^2 + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{|r_i - r_j|} \quad (\text{II.11})$$

$$\hat{H}_{nucl} = -\sum_{i=1}^M \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{\underline{R}_i}^2 + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^M \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^M w(\underline{R}_i - \underline{R}_j) \quad (\text{II.12})$$

$$\hat{H}_{el-nucl} = \sum_{i=1}^M \sum_{j=1}^N v(\underline{R}_i - \underline{r}_j) \quad (\text{II.13})$$

dove con  $\underline{R}_i$  si è indicata la posizione del nucleo i-esimo e con  $\underline{r}_i$  la posizione dell'elettrone i-esimo. Nell'Hamiltoniano riguardante i nuclei si è supposto che tutti abbiano la stessa massa e si è indicato con  $w$  il potenziale di interazione coulombiano nucleo-nucleo; nell'Hamiltoniano riguardante l'interazione elettroni-nuclei si è invece considerato un termine di interazione coulombiano  $v$  tra l'elettrone e lo ione positivo.

### II.1 Approssimazione di Frozen Core

Tale approssimazione consiste nel considerare gli elettroni di core, energeticamente più legati al nucleo, solidali al nucleo stesso; essi, pertanto, concorrono a definire uno ione avente carica schermata e non saranno più inclusi nell'Hamiltoniana elettronica. Questa approssimazione è giustificata dal fatto che gli elettroni di core non influenzano sostanzialmente le proprietà chimiche del sistema e vale qualora non si intendano studiare fenomeni fisici che coinvolgono gli elettroni di core come invece avviene per esempio per la spettroscopia di fotoemissione da raggi X.

Avendo adottato tale approssimazione l'Hamiltoniano assume la seguente forma

$$\hat{H} = \hat{H}_{el} + \hat{H}_{ion} + \hat{H}_{el-ion} \quad (\text{II.14})$$

in cui

$$\hat{H}_{el} = -\sum_{i=1}^S \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{\underline{r}_i}^2 + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^S \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^S \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{|\underline{r}_i - \underline{r}_j|} \quad (\text{II.15})$$

$$\hat{H}_{ion} = -\sum_{i=1}^M \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{\underline{R}_i}^2 + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^M \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^M w'(\underline{R}_i - \underline{R}_j) \quad (\text{II.16})$$

$$\hat{H}_{el-ion} = \sum_{i=1}^M \sum_{j=1}^S v'(\underline{R}_i - \underline{r}_j) \quad (\text{II.17})$$

dove  $w'$  è l'interazione coulombiana ione-ione e  $v$  è l'interazione coulombiana ione-elettrone. Si fa notare che il numero di particelle coinvolte non è più  $M+N$  ma  $M+S$  dove  $S$  è il numero degli elettroni di valenza esplicitamente considerati. Pertanto l'autofunzione del sistema dipenderà dalla posizione degli ioni e degli elettroni di valenza

$$\psi = \psi(\underline{R}_1, \dots, \underline{R}_M; \underline{r}_1, \dots, \underline{r}_S). \quad (\text{II.18})$$

## II.2 Approssimazione di Born-Oppenheimer (o adiabatica)

Questa approssimazione nasce dalla considerazione che la massa degli elettroni è circa 1/1840 di quella dei protoni e quindi è naturale pensare che la dinamica di questi ultimi sia lenta rispetto alla dinamica degli elettroni. In quest'ottica è possibile studiare il problema separando le due dinamiche e cioè considerando che la dinamica degli elettroni avvenga mantenendo gli ioni fissi. Si osserva però che tale approssimazione può non valere in alcune situazioni ad esempio quando

si studia un sistema con elettroni a bassissima energia oppure quando si studia un sistema ad alta temperatura o nel caso di reazioni chimiche.

Matematicamente tale approssimazione consiste nel fattorizzare l'autofunzione in due termini, di cui il primo dipendente solo dalle posizioni ioniche e il secondo dalle posizioni elettroniche parametrizzate sulle posizioni ioniche.

$$\psi(\underline{\mathbf{R}}_1, \dots, \underline{\mathbf{R}}_M; \underline{\mathbf{r}}_1, \dots, \underline{\mathbf{r}}_S) = \phi(\underline{\mathbf{R}}_1, \dots, \underline{\mathbf{R}}_M) \Psi_{\underline{\mathbf{R}}_1, \dots, \underline{\mathbf{R}}_M}(\underline{\mathbf{r}}_1, \dots, \underline{\mathbf{r}}_S). \quad (\text{II.19})$$

Naturalmente cambiando le posizioni ioniche (ad esempio nel caso in cui si studi una dinamica dei gradi di libertà ionici) occorre riparametrizzare la dipendenza del fattore d'onda elettronico sulle nuove posizioni ioniche.

La funzione d'onda degli elettroni dipende quindi solo parametricamente dalle posizioni ioniche e pertanto le dinamiche risultano indipendenti.

Questo si osserva anche matematicamente in quanto la distribuzione di probabilità della funzione d'onda del sistema risulta fattorizzata nel prodotto delle distribuzioni di probabilità relative a ioni e elettroni.

$$|\psi|^2 = |\phi|^2 |\Psi|^2 \quad (\text{II.20})$$

Probabilisticamente ciò corrisponde ad assumere l'indipendenza dei due eventi.

Dal punto di vista pratico l'approssimazione adiabatica equivale a suddividere l'asse temporale in intervalli sufficientemente piccoli in ciascuno dei quali la dinamica degli ioni è, per così dire, congelata.

Focalizzando lo studio su tali intervalli sarà apprezzabile pertanto solo la dinamica degli elettroni.

Con tale approssimazione l'equazione di Schrödinger assume la seguente forma

$$(\hat{H}_{el} + \hat{H}_{ion} + \hat{H}_{el-ion}) \phi(\underline{\mathbf{R}}) \Psi_{\underline{\mathbf{R}}}(\underline{\mathbf{r}}) = \varepsilon \phi(\underline{\mathbf{R}}) \Psi_{\underline{\mathbf{R}}}(\underline{\mathbf{r}}). \quad (\text{II.21})$$

in cui le varie parti dell'operatore verranno applicate separatamente a  $\phi$  e a  $\Psi$  ottenendo

$$\phi \hat{H}_{el} \Psi + \Psi \hat{H}_{ion} \phi + \hat{H}_{el-ion}(\phi \Psi) = \varepsilon \phi \Psi \quad (\text{II.22})$$

in quanto  $\hat{H}_{el}$  non agisce su  $\phi$  e  $\hat{H}_{ion}$  non agisce su  $\Psi$ . Se si esprime il termine dell'Hamiltoniano  $\hat{H}_{el-ion}$  come

$$\hat{H}_{el-ion} = \sum_{i=1}^M \sum_{j=1}^S v'(\underline{\mathbf{R}}_i - \underline{\mathbf{r}}_j) = \sum_{j=1}^S \left[ \sum_{i=1}^M v'(\underline{\mathbf{R}}_i - \underline{\mathbf{r}}_j) \right] = \sum_{j=1}^S V_L(\underline{\mathbf{r}}_j) \quad (\text{II.23})$$

avendo cioè sommato il potenziale dovuto a tutti gli ioni per ogni singolo elettrone, l'Hamiltoniano di interazione  $\hat{H}_{el-ion}$  dipenderà esplicitamente solo dagli elettroni e si applicherà solo a  $\Psi$ . Il termine  $V_L(\underline{\mathbf{r}}_j)$  rappresenta il potenziale che compete all'elettrone  $j$ -esimo in virtù sua interazione con tutti gli ioni del sistema. L'espressione allora diventa

$$\phi \hat{H}_{el} \Psi + \Psi \hat{H}_{ion} \phi + \phi \hat{H}_{el-ion} \Psi = \varepsilon \phi \Psi \quad (\text{II.24})$$

e dividendo per  $\Psi \phi$  si ottiene

$$\frac{\hat{H}_{ion} \phi}{\phi} + \frac{\hat{H}_{el} \Psi}{\Psi} + \frac{\hat{H}_{el-ion} \Psi}{\Psi} = \varepsilon. \quad (\text{II.25})$$

In questa espressione il primo termine a primo membro dipende solo da  $\underline{R}$  (tramite  $\phi$ ) e il secondo e terzo termine dipendono solo da  $\underline{r}$  (tramite  $\Psi$ ). La somma di questi termini deve essere uguale all'autovalore dell'energia. Poiché questi termini dipendono separatamente da  $\underline{R}$  e  $\underline{r}$ , affinché la loro somma sia costante devono essere costanti indipendentemente. E' lecito quindi estrarre il secondo e terzo termine a primo membro e porre

$$\hat{H}_{el}\Psi + \hat{H}_{el-ione}\Psi = E\Psi \quad (\text{II.26})$$

cioè

$$(\hat{H}_{el} + \hat{H}_{el-ione})\Psi = E\Psi \quad (\text{II.27})$$

dove E rappresenta l'autovalore di una nuova Hamiltoniana contenente soltanto i gradi di libertà elettronici. E' utile ricordare che l'autovalore E dipende solo parametricamente dalla particolare configurazione degli ioni, ritenuta stabile durante l'evoluzione degli elettroni.

Per comodità si ridefinisce l'Hamiltoniano come somma di un termine cinetico e un termine di potenziale

$$\hat{H} = -\sum_{i=1}^S \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{\underline{r}_i}^2 + V_{\underline{R}}(\underline{r}_1, \dots, \underline{r}_S) \quad (\text{II.28})$$

con

$$V_{\underline{R}}(\underline{r}_1, \dots, \underline{r}_S) = V_{\underline{R}}(\underline{r}) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^S \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^S \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{|\underline{r}_i - \underline{r}_j|} + \sum_{j=1}^S V_L(\underline{r}_j). \quad (\text{II.29})$$

In definitiva con tale approssimazione si è ridotto il problema di (M+S) corpi a un problema di S corpi, ossia solo degli elettroni di valenza.

### II.3 Approssimazione di singolo elettrone

Nonostante la semplificazione notevole apportata dalle due precedenti approssimazioni, il problema risulta ancora irrisolvibile soprattutto a causa delle difficoltà matematiche legate al termine di interazione coulombiano (II.25). Si adotterà pertanto una nuova approssimazione, detta di singolo elettrone, il cui obiettivo è trasformare l'equazione a S corpi in una equazione a singolo corpo in cui il termine di interazione coulombiano a due corpi sia rappresentato mediante un potenziale medio agente sul singolo elettrone. In altre parole si pensa che gli elettroni si muovano indipendentemente gli uni dagli altri risentendo dell'azione reciproca soltanto tramite un potenziale medio.

Matematicamente questo si traduce nella fattorizzazione dell'autofunzione elettronica in termini di singolo elettrone

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_S) = \Psi_1(\mathbf{r}_1) \Psi_2(\mathbf{r}_2) \dots \Psi_S(\mathbf{r}_S). \quad (\text{II.30})$$

Applicando tale autofunzione nell'equazione agli autovalori si giunge ad ottenere l'equazione agli autovalori di singolo elettrone

$$\hat{H} \Psi_i = E \Psi_i \quad (\text{II.31})$$

dove

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r}). \quad (\text{II.32})$$

Questo risultato si ottiene mediante il principio Variazionale, minimizzando cioè il valore di aspettazione dell'energia con l'autofunzione fattorizzata (II.26).

$$\min \langle \hat{H} \rangle = \min \int_V \Psi^* \hat{H} \Psi \, dV \quad \rightarrow \quad \Psi \text{ fondamentale.}$$

Operando in questo modo si ricava appunto la (II.28) in cui  $V(\underline{r})$  è dato dalla seguente

$$V(\underline{r}) = V_L(\underline{r}) + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int_V \frac{\sum_{j, j \neq i} \phi_j^*(\underline{r}') \phi_j(\underline{r}')}{|\underline{r} - \underline{r}'|} \, dV. \quad (\text{II.33})$$

Nella (II.29) i potenziali ionico ed elettronico risultano ancora distinti e, in particolare, il potenziale elettronico è interpretabile come il potenziale generato da tutti gli elettroni eccetto l' $i$ -esimo, nel punto in cui si trova l'elettrone  $i$ -esimo. Il potenziale di Hartree non contiene alcuna informazione sul modo in cui l'elettrone  $j$ -esimo, distribuito nello spazio con la sua funzione d'onda, agisce sull'elettrone  $i$ -esimo ma rappresenta l'effetto medio che la funzione d'onda dell'elettrone  $j$ -esimo esercita su quello  $i$ -esimo. Tale calcolo, pur estremamente semplificato rispetto al problema a  $S$  corpi, è sufficientemente complesso e ancora necessita dell'uso di procedimenti iterativi numerici autoconsistenti.

In realtà le soluzioni dell'equazione (II.28) e (II.29) producono una autofunzione non antisimmetrica. Si vedrà invece che il principio di Pauli impone che la funzione d'onda di un elettrone sia antisimmetrica; pertanto la soluzione trovata non è propriamente rappresentativa di un elettrone. Si ovvia a questo applicando una variante di questa approssimazione, detta di Hartree-Fock, che combina linearmente in maniera opportuna le autofunzioni di singolo elettrone in modo da

ottenere una autofunzione antisimmetrica. Questa procedura però, che si effettua ancora tramite il principio variazionale, implica l'aggiunta di un potenziale detto di scambio, che nasce proprio dall'esigenza di antisimmetria dell'autofunzione derivante direttamente dal principio di esclusione di Pauli.

In definitiva mediante tre approssimazioni si è ricondotta una equazione a  $M+N$  corpi a un problema di singolo corpo in cui il potenziale agente sull'elettrone sia la sovrapposizione di un potenziale ionico e di un potenziale elettronico medio dovuto a tutti gli altri elettroni presenti nel sistema. Passeremo nel seguito ad illustrare i modelli storicamente adottati nella fisica dello stato solido e ad interpretarli alla luce di queste approssimazioni.

## Capitolo III

### Modello di Drude

Il modello di Drude è storicamente il primo modello sviluppato allo scopo di spiegare le proprietà dei solidi. L'approccio adottato, puramente classico, è basato sull'idea che gli elettroni in un metallo costituiscono un gas perfetto. Valgono pertanto le seguenti ipotesi:

1. gli elettroni non interagiscono tra loro se non mediante urti elastici;
2. le interazioni elettrone-ione vengono trascurate;
3. la distribuzione di energia degli elettroni è la distribuzione classica di Boltzmann.

La dinamica del sistema dipende sostanzialmente da urti tra elettroni intesi come particelle; se  $\tau$  è il tempo medio intercorso tra due urti successivi,  $1/\tau$  rappresenterà il numero medio di urti nell'unità di tempo. Pertanto la probabilità che un elettrone urti un qualsiasi altro elettrone nell'intervallo di tempo  $dt$  è data da

$$dP(t,t+dt) = \frac{1}{\tau} dt. \quad (\text{III.1})$$

Nell'ambito del modello ipotizzato, affinché il gas rimanga in equilibrio termodinamico è necessario che gli elettroni emergenti da un urto seguano le statistiche classiche di Maxwell e Boltzmann valutate alla temperatura della zona in cui è avvenuto l'urto. Si ipotizza quindi che la velocità degli elettroni emergenti da un urto segua la statistica classica e abbia direzione e verso casuali.

Ricordiamo che la distribuzione di Maxwell è data da

$$f(\underline{v})d\underline{v} = \frac{N}{V} \left( \frac{m}{2\pi KT} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{mv^2}{2KT}} d\underline{v} \quad (\text{III.2})$$

con  $f(\underline{v})d\underline{v}$  numero di particelle con velocità compresa nell'intervallo  $(\underline{v}, \underline{v}+d\underline{v})$ , e  $N/V$  numero di particelle per unità di volume. La distribuzione del modulo delle velocità si ottiene integrando sull'angolo solido

$$f(v)dv = 4\pi \frac{N}{V} \left( \frac{m}{2\pi KT} \right)^{\frac{3}{2}} v^2 e^{-\frac{mv^2}{2KT}} dv \quad (\text{III.3})$$

dove adesso  $f(v)dv$  è il numero di particelle con velocità in modulo compresa nell'intervallo  $(v, v+dv)$ . Nel caso in questione di elettroni non

interagenti a distanza, l'energia meccanica si limita a quella cinetica e la distribuzione di Boltzmann si riduce facilmente a quella di Maxwell. E' utile ricordare inoltre che questa distribuzione presenta un massimo che, all'aumentare della temperatura, si sposta verso valori di velocità di picco maggiori.

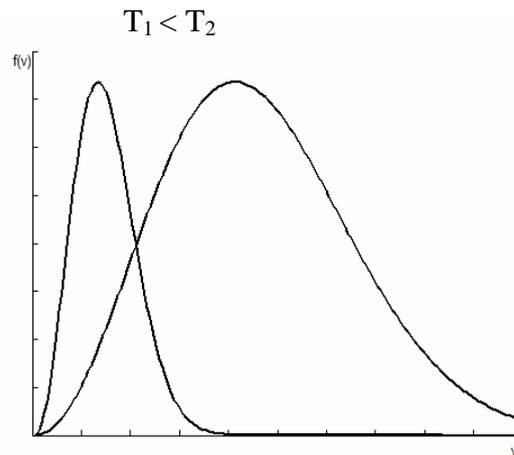


fig.III.1 distribuzione di Maxwell per differenti valori di temperatura

Volendo ragionare in termini di distribuzione di energia, un sistema classico come quello considerato segue una distribuzione tale per cui

$$f(E)dE = Ae^{-E/KT} \quad (\text{III.4})$$

rappresenta la probabilità che una particella a temperatura T abbia energia meccanica compresa tra E e E+dE con A costante definita da condizioni di normalizzazione.

Il modello di Drude così implementato presenta però alcuni problemi: infatti la teoria cinetica dei gas e il principio di equipartizione dell'energia stabiliscono che ogni elettrone contribuisce mediante un termine di energia media pari a

$$\frac{1}{2}m \langle v^2 \rangle = \frac{3}{2}kT .$$

(III.5)

L'energia interna totale del gas di elettroni è quindi facilmente ottenibile dalla precedente moltiplicandola per il numero  $N$  di elettroni presenti nel sistema. Derivando tale energia rispetto alla temperatura si ottiene la capacità termica a volume costante

$$C_v = \frac{\partial U}{\partial T} = \frac{3}{2}KN$$

(III.6)

che è costante con la temperatura. Sperimentalmente invece si osserva che il calore molare di un metallo tende a zero per temperature vicine allo zero assoluto. Tale comportamento è comprensibile in quanto l'energia termica degli elettroni dovrebbe annullarsi in prossimità dello zero assoluto. Un'altra discrepanza tra la previsione di Drude e i risultati sperimentali riguarda i valori del  $C_v$  ottenuti a temperatura ambiente : tra questi e i valori misurati si riscontra infatti una differenza di due ordini di grandezza. I limiti del modello di Drude richiedono pertanto un approccio quanto-meccanico.

## Capitolo IV

### Modello di Sommerfeld

Questo modello mantiene le stesse ipotesi del modello di Drude ma le interpreta in chiave quantistica, associando all'elettrone una funzione d'onda soluzione dell'equazione di Schrödinger. Alla luce dell'equazione agli autovalori di singolo elettrone (II.27) l'ipotesi di elettroni non interagenti si traduce nell'assenza del termine di interazione coulombiana di Hartree nel potenziale di interazione. Inoltre, dovendo trascurare l'interazione dell'elettrone con tutti gli ioni del sistema, come prescritto dall'ipotesi di gas di elettroni liberi, anche il potenziale  $V(r)$  nella (II.28) va trascurato. In definitiva l'ipotesi di gas di elettroni

liberi consiste nel porre a zero qualunque potenziale agente sul singolo elettrone.

L'equazione agli autovalori (II.26) si riduce quindi a

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\Psi_i = E \Psi_i \quad (\text{IV.1})$$

in cui cioè compare una Hamiltoniana con il solo termine cinetico. Limitando la funzione d'onda a una sola dimensione si ottiene

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}\Psi(x) = E \Psi(x) \quad (\text{IV.2})$$

ossia

$$\frac{d^2}{dx^2}\Psi(x) = -\frac{2mE}{\hbar^2}\Psi(x) = \alpha^2\Psi(x) \quad (\text{IV.3})$$

con

$$\alpha = \pm \frac{i}{\hbar}\sqrt{2mE} \quad (\text{IV.4})$$

la soluzione sarà del tipo

$$\Psi(x) = C \cos\left(\frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}x + \Phi\right) \quad (\text{IV.5})$$

dove C e  $\Phi$  sono delle costanti determinate in base alle condizioni al contorno. Ovviamente la riduzione del problema a una dimensione comporta che l'elettrone sia confinato lungo una retta. La natura quantistica dell'approccio richiede che si tenga conto del principio di esclusione di Pauli che, per particelle con funzione d'onda

antisimmetrica come gli elettroni, implica l'utilizzo di una statistica quantistica descritta dalla funzione di Fermi.

Sulla (IV.5) imponiamo le condizioni al contorno consistenti nell'immaginare l'elettrone rinchiuso in una scatola di lunghezza  $L$ ; sulle pareti della scatola si impone che la probabilità di trovare l'elettrone sia nulla e che, quindi sia nulla la funzione d'onda

$$\begin{cases} \Psi(x=0) = 0 \rightarrow \Phi = \pi/2 \rightarrow \Psi(x) = C \operatorname{sen}\left(\frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} x\right) \\ \Psi(x=L) = 0 \rightarrow \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} L = \pm n \pi \end{cases} \quad (\text{IV.6})$$

La soluzione è pertanto sinusoidale del tipo  $C \operatorname{sen}(\omega x)$  in cui è possibile definire una pulsazione  $\omega$  e una lunghezza d'onda  $\lambda$  tali che

$$\omega = \frac{2\pi}{\lambda} = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} \quad (\text{IV.7})$$

da cui si ottiene

$$\lambda = \frac{2\pi \hbar}{\sqrt{2mE}} \quad (\text{IV.8})$$

Dalla seconda condizione inoltre si evince che l'energia non può assumere qualunque valore ma valori discreti caratterizzati da valori interi  $n=1,2,3,\dots$

$$E_n = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\pi}{\ell}\right)^2 n^2 \quad (\text{IV.9})$$

Tale quantizzazione dell'energia si ripercuote anche sulla distribuzione di probabilità attraverso la sua lunghezza d'onda che dovrà soddisfare la (IV.8) con  $E=E_n$  da cui risulta

$$\lambda = \frac{2L}{n} \quad (\text{IV.10})$$

con  $n=1, 2, 3, \dots$ . Lo stato fondamentale, cioè quello a minima energia, si ottiene con  $n=1$  ed è caratterizzato dall'energia

$$E_1 = \frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{\pi}{\ell} \right)^2 \quad (\text{IV.11})$$

con la lunghezza d'onda pari a  $2L$ ; ciò significa che la distribuzione di probabilità è caratterizzata da un semiperiodo avente un massimo al centro della scatola e due nodi sulle pareti.

Per numeri quantici superiori  $n=2,3,4, \dots$  si ottengono diverse distribuzioni di probabilità, cioè diversi autostati caratterizzati da energie crescenti.

In definitiva per ogni  $n$ , intero naturale, esiste una autofunzione e un autovalore che corrisponde all'energia dell'elettrone che occupa quello stato. Gli autostati di energia sono caratterizzati da un numero di semiperiodi pari al numero quantico  $n$ .

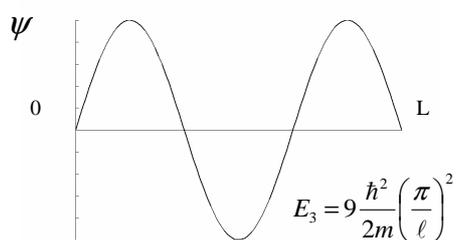
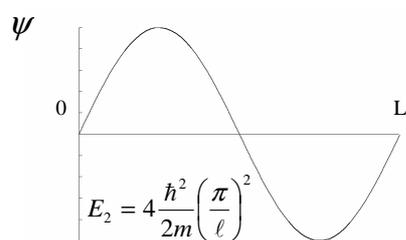
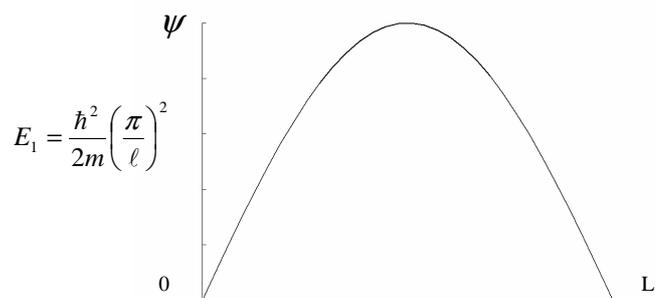


fig.IV.1 grafico delle distribuzioni d'onda relative ai numeri quantici  $n=1,2,3$

## Capitolo V

### Distribuzione di Fermi

La statistica di particelle con spin seminteri è regolata dalla seguente funzione di Fermi

$$f(E) = \frac{1}{e^{\frac{E-\mu}{kT}} + 1} \quad (\text{V.1})$$

che ha per parametri la temperatura assoluta  $T$ , in gradi Kelvin, e il potenziale chimico elettronico  $\mu$  che è definito come la variazione di energia che compete al sistema qualora sia aggiunto un elettrone. Il significato della funzione di Fermi è probabilistico: il valore assunto dalla funzione per l'energia  $E$ , infatti, rappresenta la probabilità di

occupazione di un autostato avente energia  $E$ . A tal proposito si noti che codominio della funzione è l'intervallo  $(0,1)$  e che la funzione di Fermi assume valore  $0,5$  quando  $E=\mu$ . Il potenziale chimico elettronico può quindi essere considerato come il valore di transizione tra stati con elevata probabilità di occupazione (al limite probabilità unitaria) e stati con scarsa probabilità di occupazione (al limite zero). Al variare della temperatura la funzione cambia forma sostanzialmente modificando l'estensione della regione di transizione. Per temperature tendenti a  $0K$  la funzione tende alla funzione gradino separando così in modo netto gli stati sicuramente occupati dagli stati sicuramente vuoti. Al crescere della temperatura la regione di transizione si estende e ciò implica l'esistenza di stati con probabilità di occupazione compresa tra zero e uno.

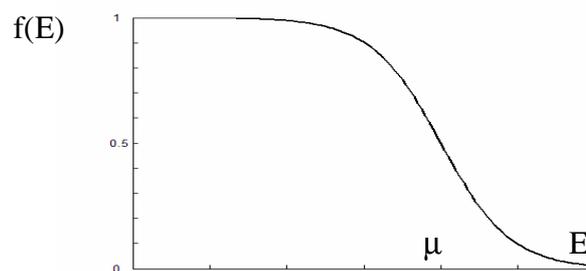


fig.V.1 diagramma della distribuzione di Fermi per temperature superiori a  $0K$

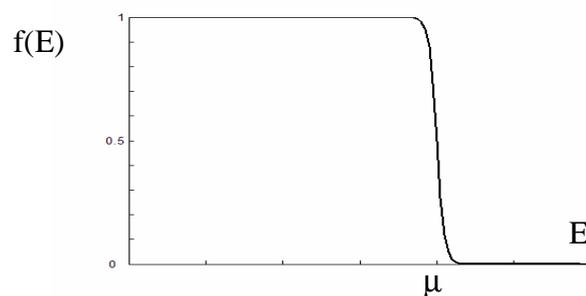


fig.V.2 diagramma della distribuzione di Fermi per temperature tendenti a  $0K$

Iniziamo ad analizzare la statistica di un gas di elettroni a 0K. In tal caso la distribuzione di probabilità assume a seguente forma analitica

$$\lim_{T \rightarrow 0} f(E) = \begin{cases} 1 & \text{se } E < \mu \\ 0 & \text{se } E > \mu \end{cases} \quad (\text{V.2})$$

oppure più formalmente

$$\lim_{T \rightarrow 0} f(E) = 1 - \Theta(E - \mu_{T=0}) \quad (\text{V.3})$$

dove la scrittura  $T=0$  posta a pedice di  $\mu$  indica che quest'ultimo è in realtà dipendente leggermente dalla temperatura. La forma della funzione di Fermi a 0K permette di definire univocamente l'occupazione degli autostati dell'energia. Infatti, partendo da quelli a energia più bassa, si procederà sistemando due elettroni con spin opposti su ogni stato avente energia  $E < \mu$  fino ad esaurimento del numero totale di elettroni. Il primo stato disponibile ad energia  $E > \mu$  rimarrà vuoto così come tutti i successivi

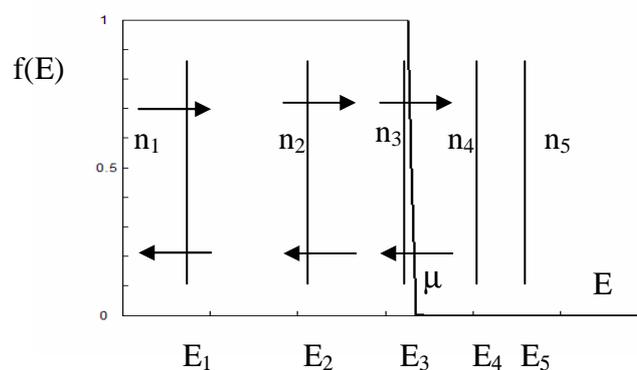


fig.V.3 Schema di riempimento degli stati nel caso  $T=0$  K

Alla luce di quanto visto è possibile dire che lo stato dell'elettrone è completamente definito da due numeri quantici,  $n$  che indica l'energia e  $\sigma$  che rappresenta lo spin ( $\pm 1/2$ ). Il riempimento degli stati in questo modo è ovviamente dettato dall'esigenza di minimizzare l'energia del sistema. Quest'ultima si ottiene sommando per ogni elettrone l'energia ad esso associata, ossia l'energia dello stato da esso occupato.

Lo studio del modello di Sommerfeld a temperatura nulla, tramite la statistica di Fermi, non consente però il calcolo del calore molare in quanto questa grandezza è legata alla variazione dell'energia in funzione della temperatura. Sarà quindi necessario studiare il sistema a temperature diverse da 0K e ciò verrà effettuato in un capitolo successivo.

Lo studio effettuato a 0K in una dimensione può essere generalizzato risolvendo l'equazione di Schrödinger in 3 dimensioni.

## Capitolo VI

### Modello di Sommerfeld in 3D

#### *VI.1 Soluzione dell'equazione di Schrödinger*

Come già effettuato in una dimensione si risolve l'equazione agli autovalori di singolo elettrone dove per semplicità si omette l'indice  $i$

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\Psi = E \Psi ;$$

(VI.1)

la funzione  $\Psi$  è una funzione di punto nello spazio a tre dimensioni. Supponendo di essere in un sistema di riferimento cartesiano

$$\Psi = \Psi(x, y, z) = \Psi(\underline{r}). \quad (\text{VI.2})$$

Esplicitando tale dipendenza si ottiene

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial z^2} \right) = E \Psi \quad (\text{VI.3})$$

oppure anche

$$\left( \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial z^2} \right) = -\frac{2mE}{\hbar^2} \Psi. \quad (\text{VI.4})$$

E' possibile risolvere tale equazione per separazione di variabili, mediante la fattorizzazione della funzione d'onda

$$\Psi(x, y, z) = X(x)Y(y)Z(z) \quad (\text{VI.5})$$

che introdotta nell'equazione (VI.4) restituisce

$$\ddot{X}(x)YZ + X\ddot{Y}(y)Z + XY\ddot{Z}(z) = -\frac{2mE}{\hbar^2} XYZ \quad (\text{VI.6})$$

Supponendo  $\Psi(x, y, z) \neq 0$  e dividendo tutto per XYZ si ha

$$\frac{\ddot{X}(x)}{X} + \frac{\ddot{Y}(y)}{Y} + \frac{\ddot{Z}(z)}{Z} = -\frac{2mE}{\hbar^2} \quad (\text{VI.7})$$

Analogamente alla soluzione dell'equazione di Helmholtz questa equazione presenta a primo membro tre termini dipendenti rispettivamente solo da x, solo da y e solo da z. Dovendo la loro somma essere costante, saranno tutti e tre indipendentemente costanti

$$\begin{aligned}\frac{\ddot{X}(x)}{X} &= -k_x^2 \rightarrow \frac{d^2 X(x)}{dx^2} + k_x^2 X(x) = 0 \\ \frac{\ddot{Y}(y)}{Y} &= -k_y^2 \rightarrow \frac{d^2 Y(y)}{dy^2} + k_y^2 Y(y) = 0 \\ \frac{\ddot{Z}(z)}{Z} &= -k_z^2 \rightarrow \frac{d^2 Z(z)}{dz^2} + k_z^2 Z(z) = 0\end{aligned}$$

(VI.8)

con  $k_x^2, k_y^2$  e  $k_z^2$  costanti in generale complesse. In questo modo il problema tridimensionale si è ridotto a tre problemi unidimensionali nelle tre direzioni cartesiane, che ammettono le seguenti soluzioni armoniche

$$X(x) = A_x \sin(k_x x + \Phi_x)$$

$$Y(y) = A_y \sin(k_y y + \Phi_y)$$

$$Z(z) = A_z \sin(k_z z + \Phi_z)$$

(VI.9)

Le costanti  $k_x, k_y$  e  $k_z$  non sono arbitrarie in quanto dovranno soddisfare la condizione di separabilità

$$k_x^2 + k_y^2 + k_z^2 = k^2 = \frac{2mE}{\hbar^2}$$

(VI.10)

che si ottiene sostituendo il sistema (VI.8) nell'equazione (VI.7).

Le quantità  $A_x, A_y, A_z, \Phi_x, \Phi_y$  e  $\Phi_z$  sono costanti determinate dall'imposizione delle condizioni al contorno. Infatti assumendo che l'elettrone sia confinato in un parallelepipedo di lati  $L_x, L_y$  e  $L_z$  e procedendo come nel caso unidimensionale si ottiene

$$\Phi_x, \Phi_y, \Phi_z = 0$$

(VI.11)

e

$$k_x = n \frac{\pi}{L_x}; \quad k_y = m \frac{\pi}{L_y}; \quad k_z = p \frac{\pi}{L_z} \quad (\text{VI.12})$$

con n,m,p interi. Unendo questi risultati la funzione d'onda stazionaria tridimensionale sarà quindi

$$\Psi(x, y, z) = A \sin(k_x x) \sin(k_y y) \sin(k_z z) \quad (\text{VI.13})$$

avendo inglobato in A tutte le costanti.

La condizione di separabilità diventa

$$\pi^2 \left[ \left( \frac{n}{L_x} \right)^2 + \left( \frac{m}{L_y} \right)^2 + \left( \frac{p}{L_z} \right)^2 \right] = \frac{2mE}{\hbar^2}. \quad (\text{VI.14})$$

Nel caso tridimensionale quindi lo stato dell'elettrone è completamente definito da 4 numeri quantici (n, m, p e  $\sigma$ ). Tuttavia è possibile avere stati "degeneri" di energia, ossia stati caratterizzati da diversi numeri quantici (e quindi da diverse funzioni d'onda) ma con uguali valori di energia. Per esempio se  $L_x=L_y=L_z$  gli stati (n=1;m=0;p=0), (n=0;m=1;p=0) e (n=0;m=0;p=1) sono degeneri.

L'energia di uno stato dipende quindi dai tre numeri quantici che lo caratterizzano (n,m,p) oltre che dalle dimensioni del volume di confinamento.

$$E = \frac{\hbar^2}{2m} \pi^2 \left[ \left( \frac{n}{L_x} \right)^2 + \left( \frac{m}{L_y} \right)^2 + \left( \frac{p}{L_z} \right)^2 \right] \quad (\text{VI.15})$$

## VI.2 Condizioni al contorno periodiche

Affinché il modello di Sommerfeld tridimensionale rappresenti realisticamente le proprietà di un gas di elettroni in un materiale cristallino è necessario considerare le dimensioni reali di un campione di tale materiale. Tuttavia se si assume un volume di confinamento realistico (pari cioè al volume di un campione realistico) si otterrebbero autostati di energia non più discreti ma distribuiti in un continuo: infatti osservando che la differenza di energia tra due stati energeticamente attigui è data da

$$\Delta E_x = \frac{\hbar}{2m} \pi^2 \frac{(2n+1)}{L_x^2} \quad (\text{VI.16})$$

quanto maggiori sono le dimensioni del volume di confinamento, tanto minore è  $\Delta E$ . Al limite si ottiene  $\Delta E = 0$  per dimensioni realistiche.

Si pensi infatti che anche per un campione cubico di solo 1mm di lato si avrebbe sempre  $L_x^2, L_y^2, L_z^2 \gg \hbar$ . Per ridurre questo problema si adottano condizioni al contorno periodiche che consistono nel pensare che l'elettrone non sia più confinato in un volume di dimensioni necessariamente ridotte, ma libero di occupare tutto il volume di un campione realistico definito dalla ripetizione di un volume elementare nelle tre direzioni. La distribuzione di probabilità e la funzione d'onda dell'elettrone dovranno necessariamente rispecchiare anch'esse tale periodicità.

In tal caso le condizioni al contorno sono meno stringenti in quanto si ammette che l'elettrone possa essere presente ai bordi: questi ultimi infatti non rappresentano più pareti di una scatola ma soltanto piani di

separazione ideali tra repliche identiche dell'unità elementare che ripetuta nelle tre direzioni definisce un campione di dimensioni infinite.

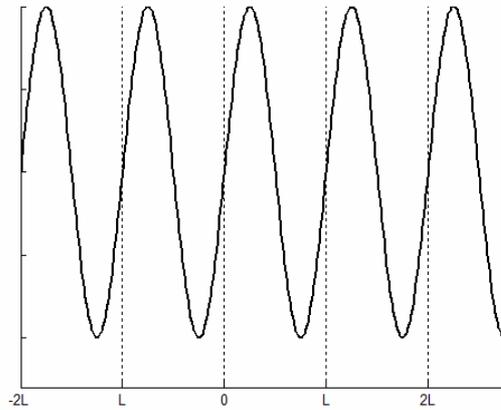


fig.VI.1 .Esempio di funzione d'onda che rispetta condizioni al contorno periodiche

Operando anche stavolta mediante la separazione delle variabili si prenderanno le soluzioni dei problemi unidimensionali non più come combinazione di funzioni periodiche sinusoidali ma come combinazione di funzioni esponenziali

$$X(x) = A_x e^{\pm ik_x x}$$

$$Y(y) = A_y e^{\pm ik_y y}$$

$$Z(z) = A_z e^{\pm ik_z z}$$

(VI.17)

Le condizioni al contorno periodiche, dette anche di Born-Von Karman, impongono le seguenti relazioni

$$X(x + L_x) = X(x)$$

$$Y(y + L_y) = Y(y)$$

$$Z(z + L_z) = Z(z).$$

(VI.18)

che esplicitamente forniscono, ad esempio, lungo l'asse x

$$A_x e^{\pm i k_x (x+L_x)} = A_x e^{\pm i k_x x} \quad (\text{VI.19})$$

cioè

$$e^{\pm i k_x L_x} = 1 \quad \rightarrow \quad k_x L_x = 2\pi n \quad (\text{VI.20})$$

da cui si ottiene

$$\begin{aligned} k_x &= \frac{2\pi n}{L_x} \\ k_y &= \frac{2\pi m}{L_y} \\ k_z &= \frac{2\pi p}{L_z} \end{aligned} \quad (\text{VI.21})$$

La condizione di separabilità rimane invariata rispetto al caso non periodico

$$k_x^2 + k_y^2 + k_z^2 = \frac{2mE}{\hbar^2} \quad (\text{VI.22})$$

e cioè

$$(2\pi)^2 \left[ \left( \frac{n}{L_x} \right)^2 + \left( \frac{m}{L_y} \right)^2 + \left( \frac{p}{L_z} \right)^2 \right] = \frac{2mE}{\hbar^2} \quad (\text{VI.23})$$

L'energia quindi è data da

$$E = \frac{\hbar^2}{2m} (2\pi)^2 \left[ \left( \frac{n}{L_x} \right)^2 + \left( \frac{m}{L_y} \right)^2 + \left( \frac{p}{L_z} \right)^2 \right] = \frac{\hbar^2}{2m} k^2 \quad (\text{VI.24})$$

Facciamo notare ancora una volta che anche in questo caso lo stato di un elettrone è caratterizzato da quattro numeri quantici  $n$ ,  $m$ ,  $p$  e  $\sigma$ . Inoltre anche in questo caso la differenza di energia tra due stati successivi è inversamente proporzionale alle dimensioni dell'unità ripetitiva periodica che però, a differenza di prima, ha dimensioni molto ridotte rispetto a quelle di un campione realistico.

La relazione di dispersione lega l'energia dello stato al modulo del vettore d'onda  $\underline{k}$  definito come

$$\underline{k} = k_x \underline{i} + k_y \underline{j} + k_z \underline{k}. \quad (\text{VI.25})$$

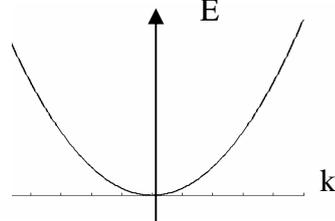


fig.VI.2 Curva di dispersione  $E(k)$

Questa relazione di dispersione (che è una parabola) determina le energie degli stati in corrispondenza dei valori di  $k$  consentiti. In termini del vettore d'onda  $\underline{k}$  la funzione d'onda può essere espressa come

$$\Psi(\underline{r}) = A e^{\pm i \underline{k} \cdot \underline{r}} \quad (\text{VI.26})$$

che è analoga all'espressione di un'onda piana nel dominio della frequenza. Occorre ricordare che l'unica grandezza che ha senso considerare è il suo modulo quadro  $|\Psi|^2$  che rappresenta la distribuzione spaziale di probabilità per l'elettrone in questione. Poiché  $|\Psi|^2 = A^2$ , e poiché integrando su tutto lo spazio si deve avere la certezza di trovare l'elettrone, occorre imporre  $A=1$ . Ciò, tuttavia, conduce ad una

incongruenza in quanto implica che l'elettrone sia sicuramente presente in tutti i punti dello spazio, essendo  $|\Psi|^2=1$  indipendentemente da  $\mathbf{r}$ . Questo è un evidente paradosso che aiuta a comprendere come la (VI.27) non possa essere considerata come una funzione d'onda elettronica a tutti gli effetti. La (VI.26) deve essere quindi considerata solo un'autosoluzione dell'equazione di Schrödinger; l'insieme di tutte le autosoluzioni definisce un set completo che può essere, come nell'algebra lineare, composto in combinazione lineare atta a rappresentare una qualunque funzione d'onda elettronica.

Per semplicità supponiamo che l'unità ripetitiva sia cubica, ossia

$$L_x=L_y=L_z=L \quad (\text{VI.27})$$

in tal caso il modulo del vettore d'onda vale più semplicemente

$$k = \frac{2\pi}{L} \sqrt{n^2 + m^2 + p^2} . \quad (\text{VI.28})$$

Poiché si dispone di un numero infinito di livelli di energia ma di un numero finito di elettroni a disposizione ci si può chiedere quale sarà il livello occupato a più alta energia, ovvero quanti sono gli stati completamente occupati. Questo numero sarà inevitabilmente legato al potenziale chimico elettronico  $\mu$ . L'energia dell'ultimo stato occupato, detta energia di Fermi, corrisponde a un particolare vettore d'onda  $k_F$  tale per cui

$$E_F = \frac{\hbar^2}{2m} k_F^2 . \quad (\text{VI.29})$$

Per risolvere la questione si consideri il problema in due dimensioni e si disegni una griglia in cui i valori di  $n$  e  $m$  consentiti, riportati su due assi cartesiani rappresentanti  $k_x$  e  $k_y$ , individuano i punti corrispondenti agli stati consentiti.

La minima distanza che separa due stati attigui è  $2\pi/L$ ; a ogni stato viene allora associato un quadrato di lato  $2\pi/L$  centrato sul punto corrispondente allo stato. Il numero di stati sarà quindi ottenuto dividendo l'area totale a disposizione per l'area associata a ciascuno stato.

In tre dimensioni la procedura concettualmente non cambia, considerando il volume totale a disposizione e il volume associato a ciascuno stato, che in questo caso vale

$$|\Delta k| = \left( \frac{2\pi}{L} \right)^3.$$

(VI.30)

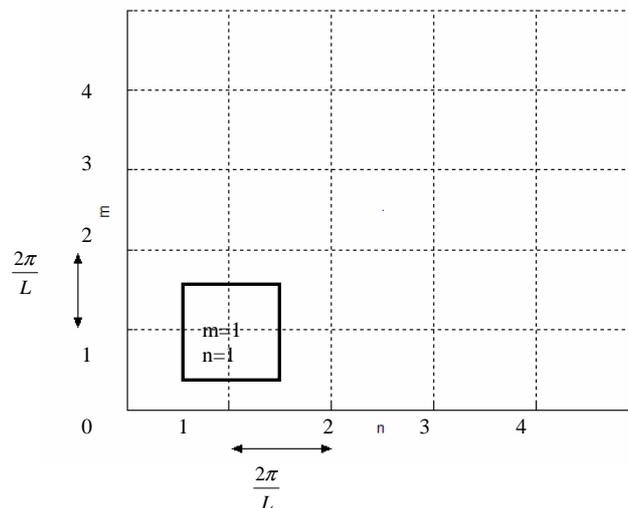


fig.VI.3 Griglia degli stati consentiti in un caso bidimensionale

Questo è possibile in quanto a temperatura nulla gli stati occupati sono tutti e soli gli stati con energia inferiore o uguale a  $E_F$  (energia  $< \mu$ ).

Il volume totale a disposizione, che conterrà tutti gli stati, sarà dato dalla sfera che ha per raggio  $k_F$ , cioè

$$V_F = \frac{4}{3} \pi k_F^3. \quad (\text{VI.31})$$

Allora il numero di stati occupati sarà

$$n_s = \frac{\frac{4}{3} \pi k_F^3}{\left(\frac{2\pi}{L}\right)^3} = \frac{V}{6\pi^2} k_F^3 = \frac{N}{2} \quad (\text{VI.31})$$

dove  $N$  è il numero degli elettroni nel sistema. Infatti in ogni stato caratterizzato dai tre numeri quantici  $n, m, p$  è possibile alloggiare al più 2 elettroni con spin opposti. Se il numero degli elettroni è dispari, il numero degli stati occupati totalmente o parzialmente è dato da  $(N+1)/2$ .

Nota la densità elettronica  $N/V$ ,  $k_F$  si ottiene dalla

$$\frac{k_F^3}{3\pi^2} = \frac{N}{V} = n \quad (\text{VI.32})$$

ossia

$$k_F = \sqrt[3]{3\pi^2 n} \quad (\text{VI.33})$$

mentre l'energia di Fermi vale

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

(VI.34)

### VI.3 Quantizzazione della quantità di moto nel modello di Sommerfeld

Come detto in precedenza l'operatore quantità di moto è

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

(VI.35)

Applicandolo all'autofunzione dell'operatore Hamiltoniano (VI.26)

$$\hat{p} \Psi = \frac{\hbar}{i} \nabla \Psi.$$

(VI.36)

si ottiene

$$\hat{p} \Psi = \frac{\hbar}{i} (i \underline{k} \Psi) = \hbar \underline{k} \Psi$$

(VI.37)

che dimostra come  $\Psi$  sia anche autofunzione della quantità di moto. Ciò implica che gli operatori  $\hat{p}$  e  $\hat{H}$  commutano,  $[\hat{H}, \hat{p}] = 0$ , ossia che  $\hat{p}$  è una costante del moto. Questo infatti si ottiene considerando il suo valore di aspettazione

$$\langle \hat{p} \rangle = \int_V \Psi^* \hat{p} \Psi dV$$

(VI.38)

derivandolo rispetto al tempo  $\frac{\partial}{\partial t} \langle \hat{p} \rangle$  e tenendo conto dell'equazione di Schrödinger dipendente dal tempo

$$\hat{E} \Psi = -\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial t} \Psi. \quad (\text{VI.39})$$

si ottiene

$$\frac{\partial}{\partial t} \langle \hat{p} \rangle = \int_V \Psi^* [\hat{H}, \hat{p}] \Psi dV \quad (\text{VI.40})$$

che si annulla se  $[\hat{H}, \hat{p}] = 0$ .

E' interessante poi osservare dalla (VI.37) che  $\hbar k$  è l'autovalore dell'operatore  $\hat{p}$ ; pertanto la quantizzazione del vettore d'onda  $\underline{k}$  implica quella della quantità di moto e quindi quella della velocità. Ciò era d'altronde prevedibile in considerazione del fatto che l'operatore Hamiltoniano è costituito solo dal termine cinetico; la quantizzazione dell'energia deve quindi corrispondere alla quantizzazione della velocità.

La circostanza secondo cui gli operatori  $\hat{p}$  e  $\hat{H}$ , nel caso in questione, commutino ossia abbiano autostati in comune era facilmente intuibile ragionando classicamente: poiché si considerano gli elettroni liberi, cioè non soggetti ad alcuna forza, l'energia complessiva dipende solo dalla quantità di moto; pertanto gli operatori quantistici ottenuti mediante il principio di corrispondenza non possono che essere nella stessa relazione, il che implica che essi commutano necessariamente.

## Capitolo VII

# Densità di energia e di stati nel modello di Sommerfeld

L'energia totale del sistema, a temperatura nulla, è data dalla somma delle energie di tutti gli  $N$  elettroni distribuiti su  $N/2$  stati con energia inferiore o uguale a  $E_F$

$$E_{tot} = \sum_{k=0}^{k_F} 2 E(k) = \sum_{k=0}^{k_F} 2 \frac{\hbar^2}{2m} k^2$$

(VII.1)

dove  $E(\underline{k})$  è l'energia dello stato caratterizzato dal vettore d'onda  $\underline{k}$ .  
Ricordando che la separazione minima tra gli stati è

$\Delta k_{\min} = \Delta k_x = \Delta k_y = \Delta k_z = 2\pi/L$ , è possibile prendere come unità di lunghezza ripetitiva un multiplo di  $L$ ,  $L_n = nL$ , che è ancora una unità di lunghezza ripetitiva. Al limite per  $L_n$  molto grande la separazione tra i  $k$  diventa piccolissima,  $\Delta k \rightarrow 0$ , e la sommatoria nella (VII.1) diventa una somma integrale di una funzione di  $k$ . Sia  $F(\underline{k})$  una generica funzione dipendente dal vettore d'onda  $\underline{k}$  della quale occorre calcolare una somma su tutti gli stati occupati. La si moltiplichi e la si divida per  $|\underline{\Delta k}|$  e ricordando

$$|\underline{\Delta k}| = \left(\frac{2\pi}{L}\right)^3 = \frac{(2\pi)^3}{V} \quad (\text{VII.2})$$

si ottiene

$$F_{tot} = \sum_{k=0}^{k_F} F(\underline{k}) \frac{|\underline{\Delta k}|}{|\underline{\Delta k}|} = \frac{V}{(2\pi)^3} \sum_{k=0}^{k_F} F(\underline{k}) |\underline{\Delta k}| \quad (\text{VII.3})$$

effettuando quindi il limite per  $|\underline{\Delta k}| \rightarrow 0$ ,  $|\underline{\Delta k}|$  diventa un differenziale e la sommatoria diventa un integrale. Dalla precedente è possibile calcolare la stessa grandezza per unità di volume, in questo modo è possibile eliminare il volume dal numeratore che per  $L \rightarrow \infty$  è un infinito di ordine  $\alpha$ , con  $\alpha = 3$ .

$$f_{tot} = \frac{F_{tot}}{V} = \lim_{\Delta k \rightarrow 0} \sum_{k=0}^{k_F} \frac{F(\underline{k})}{8\pi^3} |\underline{\Delta k}| = \int_{k_{\min}}^{k_F} \frac{F(\underline{k})}{8\pi^3} d\underline{k} \quad (\text{VII.4})$$

con  $d\underline{k} = dk_x dk_y dk_z$ . Adottando per il calcolo integrale questa strategia e osservando che in questo caso la funzione

$$F(\underline{k}) = F(k) = 2 \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \quad (\text{VII.5})$$

si ottiene la densità di energia del gas di elettroni (ossia l'energia per unità di volume) come

$$\varepsilon = \frac{E_{tot}}{V} = \frac{1}{4\pi^3} \int_{k=0}^{k_F} \frac{\hbar^2}{2m} k^2 dk. \quad (\text{VII.6})$$

Tale espressione, integrata in coordinate polari all'interno della sfera di Fermi ( $k \leq k_F$ ) fornisce la densità di energia per il gas di elettroni

$$\begin{aligned} \varepsilon &= \frac{1}{4\pi^3} \iiint \frac{\hbar^2}{2m} k^2 k^2 \sin \theta dk d\phi d\theta = \\ &= \frac{1}{4\pi^3} \int_0^\pi \sin \theta d\theta \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^{k_F} \frac{\hbar^2}{2m} k^4 dk = \frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{\pi^2} \frac{k^5}{5} \Big|_0^{k_F} = \frac{\hbar^2}{10m\pi^2} k_F^5 \end{aligned} \quad (\text{VII.7})$$

Usando la (VI.24) si osserva quindi come la densità di energia sia legata alla densità di elettroni

$$\varepsilon = \frac{\hbar^2}{10m\pi^2} k_F^5 = \frac{\hbar^2}{10m\pi^2} (3\pi^2 n)^{\frac{5}{3}} \quad (\text{VII.8})$$

Dividendo poi la densità di energia per la densità di elettroni si ottiene il contributo di energia medio fornito da ciascun elettrone

$$E_m = \frac{\varepsilon}{n} = \frac{E_{tot}}{N} = \frac{\hbar^2}{10m} \frac{k_F^5}{\pi^2} \left( \frac{3\pi^2}{k_F^3} \right) = \frac{3}{5} \frac{\hbar^2}{2m} k_F^2 = \frac{3}{5} E_F. \quad (\text{VII.9})$$

A 0K quindi l'energia media dell'elettrone è 3/5 dell'energia di Fermi. Ciò significa che gli elettroni si addensano su stati ad energia più alta;

questo deriva dal fatto che, ricordando la (IV.9), gli stati a energia più bassa sono energeticamente più distanti tra loro. A verifica di questo, si andrà ora a calcolare la densità di stati e la densità di energia  $D(E)$  tale che  $D(E)dE$  è la frazione compresa tra  $E$  e  $E+dE$  dell'energia totale per unità di volume del gas di elettroni.

Preso un generico  $\tilde{k} < k_F$ , gli stati contenuti all'interno della sfera di raggio  $\tilde{k}$ , quindi con energia minore dell'energia  $E_{\tilde{k}}$ , sono dati dal rapporto tra il volume di questa sfera e il volumetto elementare associato a ciascuno stato  $\underline{k}$ . Utilizzando la (VI.10) e la (VI.24) si ha

$$N_k(E) = \frac{\frac{4}{3}\pi k^3}{\left(\frac{2\pi}{L}\right)^3} = \frac{V}{6\pi^2} k^3 = \frac{V}{6\pi^2 \hbar^3} (2mE)^{\frac{3}{2}} \quad (\text{VII.10})$$

Per avere il numero di stati compresi nell'intervallo  $(E, E+dE)$  occorre differenziare la (VII.10) ottenendo

$$dN_k(E) = \frac{V}{4\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}} \sqrt{E} dE. \quad (\text{VII.11})$$

La frazione di elettroni aventi energia compresa tra  $(E, E+dE)$  è data da

$$dN(E) = 2dN_k(E) = \frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}} \sqrt{E} dE \quad (\text{VII.12})$$

Si definisce quindi  $N(E)$  il numero di elettroni (o di stati, compreso il numero di spin) per unità di energia pari a

$$N(E) = \frac{dN(E)}{dE} = \frac{V}{2\pi^2} \left( \frac{2m}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \sqrt{E}.$$

(VII.13)

Dividendo la (VII.13) per il volume totale si ottiene la densità di stati (compreso lo spin) per unità di energia

$$D(E) = \frac{N(E)}{V} = \frac{1}{2\pi^2} \left( \frac{2m}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \sqrt{E}$$

(VII.14)

E' facile verificare, anche graficamente, come questa aumenti all'aumentare di E, e ciò corrisponde appunto ad un addensamento degli stati ammissibili ad energie vicine ad  $E_F$ .

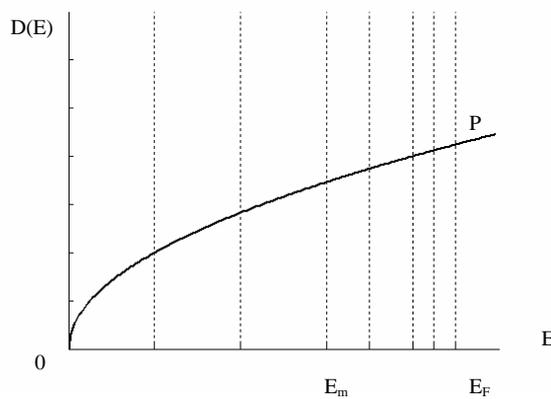


fig.VII.1 Densità degli stati per unità di energia in funzione dell'energia

Con le linee verticali si sono rappresentati simbolicamente i livelli di energia permessi. Superata l'energia di Fermi, anche se la densità aumenta, i livelli non vengono più presi in considerazione in quanto vuoti.

## Capitolo VIII

# Modello di Sommerfeld a temperatura non nulla

Qualora si consideri il gas di elettroni a temperature maggiori di 0K occorre considerare esplicitamente una difficoltà aggiuntiva legata alla forma della distribuzione di Fermi che non è più una funzione discontinua, ma è continua tra  $E=0$  e  $E=\infty$ . Pertanto la probabilità di occupazione degli stati non è più semplicemente zero o uno ma assumerà valori continui nell'intervallo  $[0,1]$ . Tuttavia l'equazione agli autovalori di singolo elettrone

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\Psi = E \Psi$$

(VIII.1)

non viene affatto alterata rispetto al caso già trattato per temperatura nulla. Infatti l'operatore Hamiltoniano non dipende direttamente dalla temperatura. In conseguenza di ciò gli autostati e gli autovalori dell'energia rimangono inalterati a patto che si mantengano le stesse condizioni al contorno. E' ancora valida quindi l'espressione della densità di stati precedentemente calcolata.

Come accennato, la differenza principale è legata a una distribuzione di probabilità continua, il che comporta che esisteranno degli stati con energia superiore a  $\mu$  con una probabilità di occupazione diversa da zero (nella fig.VIII.1 E''); similmente uno stato con energia minore di  $\mu$  potrà avere una probabilità di occupazione inferiore a 1 (nella fig.VIII.1 E').

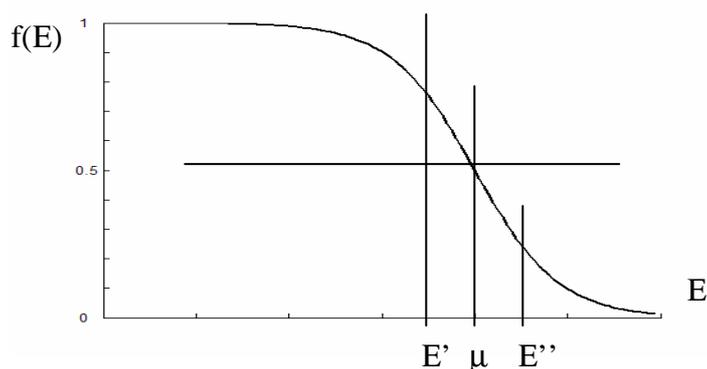


fig.VIII.1 Probabilità di occupazione di stati a temperatura diversa da 0K

Il numero complessivo di elettroni nel sistema è dato da

$$N = 2 \sum_k f(E(k)) \quad (\text{VIII.2})$$

dove il termine nella sommatoria è proprio la probabilità di occupazione di ciascuno stato e il fattore 2 indica la possibilità di avere 2 elettroni per ogni stato in corrispondenza dei due valori di spin. L'energia complessiva del gas di elettroni, che verrà indicata semplicemente con  $E_{\text{tot}}$ , è ottenuta

moltiplicando l'energia di ogni stato per la sua probabilità di occupazione e sommando tale quantità su tutti gli stati disponibili

$$E_{tot} = 2 \sum_k E(k) f(E(k)) \quad (\text{VIII.3})$$

Con considerazioni analoghe a quelle proposte per il sistema a temperatura nulla, si può effettuare il passaggio dal discreto al continuo, nel dominio di  $\underline{k}$ , prendendo l'unità di lunghezza ripetitiva sufficientemente grande. Generalizzando il calcolo si definisce una funzione generica  $F[E(k)]$  che, nei casi esaminati riguardanti il calcolo del numero totale di elettroni  $N$  e dell'energia totale  $E_{tot}$ , varrà rispettivamente

$$F[E(k)] = \begin{cases} 2f(E(k)) \rightarrow \text{se } N \\ 2E(k)f(E(k)) \rightarrow \text{se } E_{tot} \end{cases} \quad (\text{VIII.4})$$

Quindi si procederà come nel caso a temperatura nulla, moltiplicando e dividendo per  $|\underline{\Delta k}|$  ed esplicitando il denominatore

$$I = \sum_k F[E(k)] \left( \frac{|\underline{\Delta k}|}{|\underline{\Delta k}|} \right) = \frac{V}{8\pi^3} \sum_k F[E(k)] |\underline{\Delta k}| \quad (\text{VIII.5})$$

La densità della quantità generica  $I$  è data da

$$i = \frac{I}{V} = \frac{1}{8\pi^3} \sum_k F[E(k)] |\underline{\Delta k}| \quad (\text{VIII.6})$$

ed effettuando il passaggio al limite per  $|\underline{\Delta k}| \rightarrow 0$  si ottiene

$$i = \frac{I}{V} = \frac{1}{8\pi^3} \int_k F[E(k)] \underline{dk} .$$

(VIII.7)

Per il calcolo della densità di elettroni si avrà quindi

$$n = \frac{N}{V} = \frac{1}{4\pi^3} \int_0^\infty f(E(k)) \underline{dk}$$

(VIII.8)

mentre per il calcolo della densità di energia si avrà

$$u = \frac{E_{tot}}{V} = \frac{1}{4\pi^3} \int_0^\infty E(k) f(E(k)) \underline{dk} .$$

(VIII.9)

Tali integrali si risolvono esplicitando  $\underline{dk}$  in coordinate sferiche, in quanto le funzioni integrande dipendono solo dal modulo di  $\underline{k}$

$$u = \iiint \frac{E(k) f(E(k))}{4\pi^3} k^2 \sin \theta d\theta dk d\phi = \frac{1}{\pi^2} \int E(k) f(E(k)) k^2 dk$$

(VIII.10)

Differenziando la relazione di dispersione (VII.6)

$$dE = \frac{\hbar^2}{2m} 2k dk$$

(VIII.11)

e utilizzando la (VI.10) è possibile esprimere il differenziale dk nel differenziale dE

$$dk = \frac{2m}{\hbar^2} \frac{1}{2k} dE = \frac{2m}{\hbar^2} \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\hbar^2}{2mE}} dE = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}} \frac{dE}{\sqrt{E}} .$$

(VIII.12)

Quindi la densità di energia vale

$$u = \int_0^{\infty} \frac{Ef(E)}{\pi^2} \frac{2m}{\hbar^2} E \frac{1}{2} \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}} \frac{dE}{\sqrt{E}} = \int_0^{\infty} Ef(E) \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}} \sqrt{E} dE$$

(VIII.13)

L'integrando può essere formalizzato ricordando l'espressione della densità di energia (IX.14). In termini di  $D(E)$  la densità degli stati (compreso lo spin)  $u$  si scrive come

$$u = \int_0^{\infty} E f(E) D(E) dE$$

(VIII.14)

ossia come la somma integrale dell'energia che compete ad uno stato appartenente all'intervallo  $(E, E+dE)$  moltiplicata per la sua probabilità di occupazione e moltiplicata per la densità di stati presente in quell'intervallo.

Tornando a scrivere l'espressione in modo generico, si avrà per una grandezza generica  $i$

$$i = \int_0^{\infty} F[E] D(E) dE$$

(VIII.15)

Spesso è utile estendere il dominio dell'integrale tra  $-\infty$  e  $+\infty$  e a tale scopo definiamo la quantità  $D^*(E)$

$$D^*(E) = \begin{cases} D(E) \rightarrow \text{se } E > 0 \\ 0 \rightarrow \text{se } E < 0 \end{cases}$$

(VIII.16).

in tal modo

$$i = \int_{-\infty}^{+\infty} F[E] D^*(E) dE$$

(VIII.17)

Al fine di evidenziare il ruolo della funzione di Fermi nell'integrale, introduciamo la funzione  $H(E)$  che vale  $H(E) = D^*(E)$  se si affronta il calcolo della densità di elettroni oppure  $H(E) = E D^*(E)$  se si tratta il calcolo della densità di energia. Pertanto l'integrale  $i$  da risolvere viene espresso sinteticamente come

$$i = \int_{-\infty}^{+\infty} f(E)H(E)dE \quad (\text{VIII.18})$$

Se  $H(E)$  è integrabile, si può procedere per parti; se  $K(E)$  è la primitiva di  $H(E)$ , ossia

$$\frac{d}{dE} K(E) = H(E) \rightarrow K(E) = \int_{-\infty}^E H(E')dE' \quad (\text{VIII.19})$$

si ha

$$i = K(E)f(E)\Big|_{-\infty}^{+\infty} - \int_{-\infty}^{+\infty} K(E) \frac{df(E)}{dE} dE = - \int_{-\infty}^{+\infty} K(E) \frac{df(E)}{dE} dE \quad (\text{VIII.20})$$

in quanto  $f(E) \rightarrow 0$  per  $E \rightarrow +\infty$  mentre  $K(E)$ , per come è stato definito, è nullo per  $E = -\infty$ .

### *VIII.1 Espansione di Sommerfeld*

Poiché la funzione di Fermi varia solo nell'intorno di  $\mu$ , la sua derivata è diversa da zero solo in questo intorno.

La proprietà generica  $i$ , dipendendo dai valori di  $\frac{df(E)}{dE}$  (vedi (VIII.20)), dipenderà solo dall'integrando nell'intorno di  $\mu$ ; di conseguenza nella (VIII.19) si sostituirà  $K(E)$  con il suo sviluppo di

Taylor centrato su  $\mu$ . Tale procedimento prende il nome di espansione di Sommerfeld.

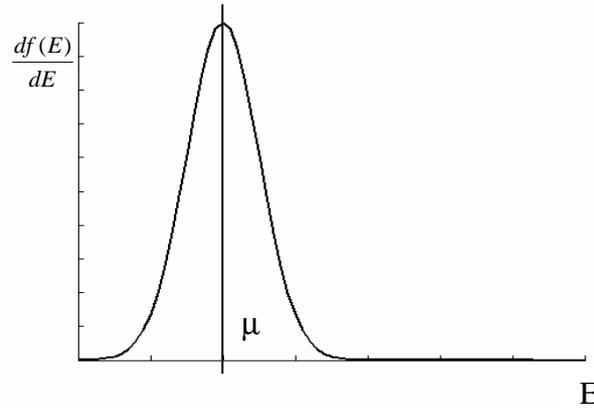


fig.VIII.2 Derivata della funzione di Fermi

$$\begin{aligned}
 K(E) &= K(\mu) + \left. \frac{dK}{dE} \right|_{\mu} (E - \mu) + \frac{1}{2} \left. \frac{d^2 K}{dE^2} \right|_{\mu} (E - \mu)^2 + \dots = \\
 &= K(\mu) + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(E - \mu)^n}{n!} \left. \frac{d^n K}{dE^n} \right|_{\mu}
 \end{aligned}
 \tag{VIII.21}$$

Quindi utilizzando la (VIII.20) e osservando che

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{df(E)}{dE} dE = \int_{-\infty}^{+\infty} df = f(\infty) - f(-\infty) = 0 - 1 = -1
 \tag{VIII.22}$$

l'integrale si risolve come

$$\begin{aligned}
 i &= - \int_{-\infty}^{+\infty} \left( K(\mu) + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(E - \mu)^n}{n!} \left. \frac{d^n K(E)}{dE^n} \right|_{\mu} \right) \frac{df(E)}{dE} dE = \\
 &= -K(\mu) \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{df(E)}{dE} dE - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n!} \int_{-\infty}^{+\infty} (E - \mu)^n \left. \frac{d^n K(E)}{dE^n} \right|_{\mu} \frac{df(E)}{dE} dE
 \end{aligned}
 \tag{VIII.23}$$

Osservando che la funzione  $\frac{df(E)}{dE}$  è pari nell'intorno di  $\mu$  i contributi diversi da zero sono solo quelli nei quali tale funzione è moltiplicata per una funzione analogamente pari nell'intorno di  $\mu$ . Questa osservazione si traduce nella eliminazione dei termini della sommatoria che sono dispari nell'intorno di  $\mu$  cioè quelli in cui l'indice  $n$  è dispari. Si ottiene quindi

$$i = K(\mu) - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{(2n)!} \left. \frac{d^{2n} K(E)}{dE^{2n}} \right|_{\mu} \int_{\mu-\infty}^{+\infty} (E - \mu)^{2n} \frac{df(E)}{dE} dE \quad (\text{VIII.24})$$

Reintroducendo la funzione  $H(E)$  nell'integrale in luogo della sua primitiva si ottiene

$$i = K(\mu) - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{(2n)!} \left. \frac{d^{(2n-1)} H(E)}{dE^{(2n-1)}} \right|_{\mu} \int_{\mu-\infty}^{+\infty} (E - \mu)^{2n} \frac{df(E)}{dE} dE \quad (\text{VIII.25})$$

Esplicitando la funzione di Fermi, si operi la seguente la sostituzione di variabile

$$y = \frac{E - \mu}{KT} \rightarrow \frac{dy}{dE} = \frac{1}{KT} \rightarrow dy = \frac{1}{KT} dE \quad (\text{VIII.26})$$

la derivata della funzione di Fermi diventa

$$\frac{df(E)}{dE} = \frac{df(E)}{dy} \frac{dy}{dE} = - \frac{e^y}{KT(e^y + 1)^2} \quad (\text{VIII.27})$$

Con questa sostituzione il termine  $n$ -esimo della sommatoria si trasforma in

$$\begin{aligned}
 & \frac{1}{(2n)!} \left. \frac{d^{(2n-1)} H(E)}{dE^{(2n-1)}} \right|_{\mu} \int_{\mu}^{+\infty} (E - \mu)^{2n} \frac{df(E)}{dE} = \\
 & = - \frac{1}{(2n)!} \left. \frac{d^{(2n-1)} H(E)}{dE^{(2n-1)}} \right|_{\mu} \int_{\mu}^{+\infty} (KT)^{2n} y^{2n} \frac{e^y}{KT(e^y + 1)^2} KT dy = \\
 & = - \frac{1}{(2n)!} (KT)^{2n} \left. \frac{d^{(2n-1)} H(E)}{dE^{(2n-1)}} \right|_{\mu} \int_{\mu}^{+\infty} \frac{y^{2n} e^y}{(e^y + 1)^2} dy = \\
 & = (KT)^{2n} \left. \frac{d^{(2n-1)} H(E)}{dE^{(2n-1)}} \right|_{\mu} a_n
 \end{aligned}
 \tag{VIII.28}$$

con

$$a_n = - \frac{1}{(2n)!} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{y^{2n} e^y}{(e^y + 1)^2} dy
 \tag{VIII.29}$$

L'ultimo integrale è risolvibile numericamente per ogni valore di n fornendo quei termini  $a_n$  opportunamente tabulati. In definitiva la proprietà  $i$  vale

$$\begin{aligned}
 i & = K(\mu) + \sum_{n=1}^{\infty} (KT)^{2n} \left. \frac{d^{(2n-1)} H(E)}{dE^{(2n-1)}} \right|_{\mu} a_n = \\
 & = \int_{-\infty}^{\mu} H(E) dE + \sum_{n=1}^{\infty} (KT)^{2n} \left. \frac{d^{(2n-1)} H(E)}{dE^{(2n-1)}} \right|_{\mu} a_n
 \end{aligned}
 \tag{VIII.30}$$

Ad esempio per  $n=1,2$  si ha

$$\begin{aligned}
 a_1 & = \frac{\pi^2}{6} \\
 a_2 & = \frac{7}{360} \pi^4
 \end{aligned}
 \tag{VIII.31}$$

Limitando il calcolo al secondo ordine in temperatura (n=1) la densità di elettroni e di energia valgono rispettivamente

$$n = \int_{-\infty}^{+\infty} D^*(E) f(E) dE = \int_{-\infty}^{\mu} D^*(E) dE + \frac{\pi^2}{6} (KT)^2 \left. \frac{dD^*(E)}{dE} \right|_{E=\mu} \quad (\text{VIII.32})$$

$$u = \int_{-\infty}^{+\infty} E D^*(E) f(E) dE = \int_{-\infty}^{\mu} E D^*(E) dE + \frac{\pi^2}{6} (KT)^2 \left. \frac{d}{dE} [E D^*(E)] \right|_{E=\mu} \quad (\text{VIII.33})$$

L'integrale a secondo membro viene calcolato sviluppandolo come funzione di  $\mu$  in serie di Taylor nell'intorno di  $E_F$  e arrestandosi al primo ordine

$$\int_{-\infty}^{\mu} D^*(E) dE = \int_{-\infty}^{E_F} D^*(E) dE + D^*(E_F)(\mu - E_F) \quad (\text{VIII.34})$$

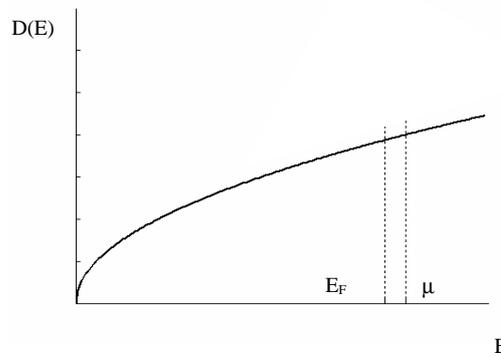


fig.VIII.3 Areola aggiuntiva al calcolo dell'integrale nella (VIII.34)

Ciò equivale a calcolare l'integrale fino a  $E_F$  e ad aggiungere l'areola del rettangolino indicato in figura. Quindi per la densità elettronica si avrà

$$n = \int_{-\infty}^{E_F} D^*(E)dE + D^*(E_F)(\mu - E_F) + \frac{\pi^2}{6}(KT)^2 \left. \frac{dD^*(E)}{dE} \right|_{E=\mu} \quad (\text{VIII.35})$$

Poiché, come si è visto in precedenza,  $D^*(E)$  non è dipendente dalla temperatura e il numero di elettroni è supposto costante rispetto al caso a temperatura nulla, deve risultare

$$\int_{-\infty}^{E_F} D^*(E)dE = \frac{N}{V} = n \quad (\text{VIII.36})$$

permettendo la semplificazione nella (VIII.35). Questa infatti diventa

$$D^*(E_F)(\mu - E_F) + \frac{\pi^2}{6}(KT)^2 \left. \frac{dD^*(E)}{dE} \right|_{E=\mu} = 0 \quad (\text{VIII.37})$$

esplicitando il potenziale chimico elettronico si ottiene

$$\mu = E_F - \frac{\pi^2}{6}(KT)^2 \left. \frac{\dot{D}^*(E)}{D^*(E)} \right|_{E=E_F} \quad (\text{VIII.38}).$$

da cui si evidenzia che  $\mu$  diminuisce quadraticamente con la temperatura. Si fa notare che è stata applicata una ulteriore approssimazione nel calcolare il rapporto in  $E_F$  piuttosto che in  $\mu$ . Un'espressione più semplice della (VIII.38), si ottiene calcolando la derivata di  $D(E)$

$$\dot{D}^*(E) = \frac{1}{2\pi^2} \left( \frac{2m}{\hbar} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{1}{2\sqrt{E}} \rightarrow \frac{\dot{D}^*(E_F)}{D^*(E_F)} = \frac{1}{2E_F} \quad (\text{VIII.39})$$

quindi si ottiene

$$\mu(T) = E_F - \frac{\pi^2 (KT)^2}{6 \cdot 2E_F} \quad (\text{VIII.40})$$

Osservando che  $E_F$  è dell'ordine dell'elettronvolt e  $K$  è  $8,61 \times 10^{-5}$  eV/K, il termine correttivo dipendente dalla temperatura è in realtà di modesta entità. Si osserva che mentre a temperatura nulla  $\mu = E_F$ , a temperatura non nulla  $\mu < E_F$ , il che significa che occorre meno energia per estrarre un elettrone o che l'incremento di energia prodotto dall'aggiunta di un elettrone è più piccolo di  $E_F$ . Ciò infatti è giustificabile considerando che un elettrone aggiuntivo può andare a collocarsi anche su stati di energia pari o inferiori a  $E_F$  in quanto esistono stati non completamente pieni anche ad energie inferiori ad  $E_F$ . Per quanto riguarda invece la densità di energia, dalla (VIII.12) si ricava

$$\begin{aligned} u &= \int_{-\infty}^{E_F} E D^*(E) dE + E_F D^*(E_F)(\mu - E_F) + \\ &+ \frac{\pi^2}{6} (KT)^2 (D^*(E_F) + E_F \dot{D}^*(E_F)) = \\ &= \int_{-\infty}^{E_F} E D^*(E) dE + E_F \left[ D^*(E_F)(\mu - E_F) + \frac{\pi^2}{6} (KT)^2 \dot{D}^*(E_F) \right] + \\ &+ \frac{\pi^2}{6} (KT)^2 D^*(E_F) = \int_{-\infty}^{E_F} E D^*(E) dE + \frac{\pi^2}{6} (KT)^2 D^*(E_F) \end{aligned} \quad (\text{VIII.41})$$

dove il termine in parentesi quadre è nullo per la (VIII.37). Anche in questo nell'ultimo termine della (VIII.41) si è adottata l'approssimazione consistente nel calcolare la  $\dot{D}^*(E)$  in  $E_F$  piuttosto che in  $\mu$ . Osservando che il primo termine a secondo membro della (VIII.41) è proprio la l'energia del sistema a temperatura nulla si ottiene la densità di energia in funzione della temperatura

$$u(T) = u(T_0) + \frac{\pi^2}{6} (KT)^2 D^*(E_F) \quad (\text{VIII.42})$$

E' possibile con questo approccio derivare tale densità di energia per ricavare la capacità termica a volume costante e cioè il calore molare a volume costante che è ad essa proporzionale

$$C_V = \left. \frac{du}{dT} \right|_V = \frac{\pi^2}{3} K T D(E_F) \quad (\text{VIII.43})$$

Una conseguenza diretta del miglioramento del modello da parte di Sommerfeld consiste nell'aderenza di questa espressione ai risultati sperimentali, anche se solo a basse temperature (circa  $T=3-4\text{K}$ ), dove infatti la dipendenza del calore molare con la temperatura è lineare. Questo indica che a basse temperature il contributo principale al calore molare (o al calore specifico) di un metallo è dovuto principalmente al gas di elettroni (oggetto della teoria di Sommerfeld). Tuttavia per alte temperature, lontane dallo zero assoluto, accanto al termine lineare compare un addendo che varia col cubo della temperatura e che diventa dominante. Si potrebbe pensare erroneamente che la teoria di Sommerfeld sia in grado di spiegare l'esistenza di tale termine mediante l'aggiunta del termine successivo nell'espansione di Sommerfeld che, per l'appunto, è cubico in temperatura. Tuttavia questo termine non può in alcun modo spiegare il termine cubico sperimentale, in quanto è inferiore ad esso per diversi ordini di grandezza. In altre parole, il termine cubico dell'espansione di Sommerfeld non è responsabile del termine cubico che compare nei risultati sperimentali e ciò rappresenta un grosso limite in questo modello.

Inoltre un limite severo alla validità della teoria di Sommerfeld consiste nell'osservazione che le espressioni della conducibilità e della resistività ricavate in quest'ambito (non trattate in queste pagine) non dipendono affatto dalla temperatura come invece riscontrato sperimentalmente.

Inoltre in quest'ambito non è assolutamente contemplata la possibilità che un materiale possa avere delle caratteristiche di anisotropia per la conduzione, ancora una volta in contrasto con la realtà sperimentale.

Infine il limite più grave della teoria di Sommerfeld è che questa non consente alcuna distinzione tra conduttori, semiconduttori e isolanti, in quanto essa prende esclusivamente in considerazione un gas di elettroni liberi che non interagiscono con il reticolo cristallino.

Sostanzialmente i limiti del modello consistono nell'aver trascurato completamente l'interazione degli elettroni con gli ioni del reticolo cristallino. Per tutti questi motivi si sposterà ora lo studio verso la struttura cristallina dei materiali.

## Capitolo IX

# Struttura cristallina dei materiali

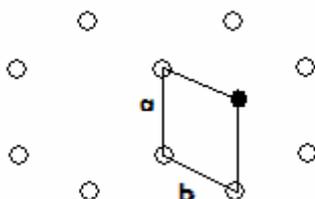
I materiali cristallini sono caratterizzati da una unità ripetitiva che, replicandosi nelle tre direzioni spaziali, determina una struttura periodica avente proprietà dipendenti dallo specifico materiale in oggetto. La disposizione ordinata di unità, o punti, nello spazio viene descritta mediante il concetto di reticolo di Bravais. Un reticolo di Bravais è un reticolo ordinato di punti che gode delle seguenti proprietà:

- ogni punto del reticolo deve essere equivalente; ossia deve essere caratterizzato dallo stesso intorno, cioè da ogni punto del reticolo

di Bravais si osserva la medesima disposizione degli altri punti appartenenti al reticolo;

- presi arbitrariamente quattro punti del reticolo (O,A,B,C) e i vettori ( $\underline{a}$ ,  $\underline{b}$  e  $\underline{c}$ ) che uniscono O ad A, B e C, qualsiasi altro punto del reticolo è individuato da un vettore combinazione lineare con coefficienti interi relativi di  $\underline{a}$ ,  $\underline{b}$ ,  $\underline{c}$ .

Ad esempio, nel caso 2D un reticolo non classificabile come reticolo di Bravais è il reticolo a “nido d’ape”.



*fig. IX.1 reticolo è costituito dai nodi bianchi,  
esso non è di Bravais perché il nodo nero non fa parte dl reticolo*

Il reticolo di Bravais in 3D è definito quindi da tre vettori fondamentali ( $\underline{a}_1, \underline{a}_2, \underline{a}_3$ ) tali che ogni nodo del reticolo si può ottenere con una combinazione lineare a coefficienti interi relativi di questi tre vettori. Il primo vettore fondamentale  $\underline{a}_1$  parte da un nodo O e arriva a uno dei nodi più vicini (A); il secondo vettore  $\underline{a}_2$  fondamentale parte da O e termina in un nodo primo vicino (B) scelto escludendo il nodo A in modo tale che  $\underline{a}_2$  non sia parallelo ad  $\underline{a}_1$ ; allo stesso modo si sceglie il terzo vettore fondamentale che congiunge il nodo O con il più vicino tra in nodi rimanenti e in modo tale da non essere complanare con i primi due vettori. Così definiti tali vettori saranno linearmente indipendenti. A

meno di non avere due primi vicini tali da generare due vettori collineari, questo è un modo univoco di definire i vettori fondamentali.



*fig. IX.2 Un esempio di reticolo di Bravais 2D e di suoi vettori fondamentali, con un nodo caratterizzato da una struttura con simmetria ad asse ternario(ESCHER)*

Il volume del parallelepipedo definito dai tre vettori fondamentali, intesi come spigoli, è detto “cella unitaria”, univocamente definita al pari dei tre vettori fondamentali.

Il concetto di “cella primitiva” generalizza quello di cella unitaria; la cella primitiva si ottiene con lo stesso procedimento ma sciogliendo il vincolo consistente nella scelta dei nodi più vicini per la definizione dei vettori fondamentali. Tuttavia i vettori della cella primitiva devono essere

tali per cui il volume della cella primitiva sia pari a quello della cella unitaria. Sotto quest'ottica la cella unitaria è una particolare cella primitiva, cioè quella cella primitiva ottenuta scegliendo sempre i nodi più vicini. Il reticolo si può ottenere ripetendo la cella primitiva, o la cella unitaria, lungo le direzioni dei rispettivi vettori fondamentali.

Un modo alternativo per descrivere la periodicità di un reticolo consiste nel definire una particolare unità ripetitiva detta “cella di Wigner-Seitz”. Questa si ottiene partendo da un nodo qualsiasi e tracciando tutti i segmenti che lo collegano a tutti gli altri nodi; per ogni segmento si traccia un piano perpendicolare al segmento stesso passante per il suo punto medio. Tra questi piani ce ne saranno alcuni che delimiteranno il più piccolo volume attorno al nodo. Tale volume è appunto la cella di Wigner-Seitz.

Da queste definizioni si deduce che un reticolo di Bravais è intrinsecamente infinito.

Tutti i possibili reticoli di Bravais si classificano in base alle proprietà di simmetria; si possono infatti definire delle operazioni che portano il reticolo a sovrapporsi a se stesso. Tali operazioni sono dette di simmetria e si suddividono in tre gruppi

1. operazioni di simmetria che lasciano almeno un punto fisso, ossia
  - rotazioni attorno a un punto o un asse (lasciano inalterati o un punto o tutti i punti di un asse);
  - riflessioni rispetto un piano (lasciano inalterati tutti i punti del piano di riflessione);
  - inversioni, ossia ribaltamento rispetto un punto (lasciano inalterato il centro di inversione).
2. traslazioni;

### 3. composizioni tra le operazioni precedenti.

Tutte operazioni di simmetria costituiscono un gruppo algebrico, detto gruppo spaziale. Infatti date due operazioni generiche A e B, un'operazione C data dalla composizione ordinata di A e B,  $C=BA$ , è ancora una operazione di simmetria. E' importante osservare che le composizioni tra tali operazioni sono distributive ma non commutative. Per esempio si consideri il punto (1,0) sul piano cartesiano; effettuare la riflessione rispetto all'asse y e poi rispetto alla bisettrice del I e III quadrante non è la stessa cosa che effettuare prima la riflessione rispetto alla bisettrice e dopo rispetto all'asse y. Infatti nel primo caso il punto di arrivo è (0,-1), mentre nel secondo caso è (0,1).

Poiché le operazioni di simmetria sono elementi di un gruppo algebrico, esiste l'operazione neutra, ossia l'operazione cioè che composta con qualsiasi altra operazione di simmetria ne lascia inalterato il risultato e, per ogni operazione, ne esiste l'inversa, cioè quell'operazione che composta con quella data risulta nel reticolo iniziale.

Le sole operazioni del primo insieme formano un sottogruppo, detto gruppo puntuale. Occorre notare che le operazioni di rotazione ammissibili rispetto ad un asse sono solo quelle di ordine  $n=1,2,3,4,6$  cioè solo quelle che comportano rotazioni di angoli pari a  $2\pi/n$ .

Con riferimento al sottogruppo puntuale esistono 7 diversi reticoli caratterizzati da diverse operazioni di simmetria:

1. triclinico, con solo assi di rotazione di ordine  $n=1$ ;
2. monoclinico, con un solo asse di rotazione di ordine  $n=2$  (o asse binario);
3. rombico, con solo tre assi binari;

4. romboedrico (o trigonale), con un solo asse di ordine  $n=3$  (o asse ternario);
5. cubico, con 4 assi ternari;
6. tetragonale, con un solo asse di ordine  $n=4$ ;
7. esagonale, con un solo asse di ordine  $n=6$ .

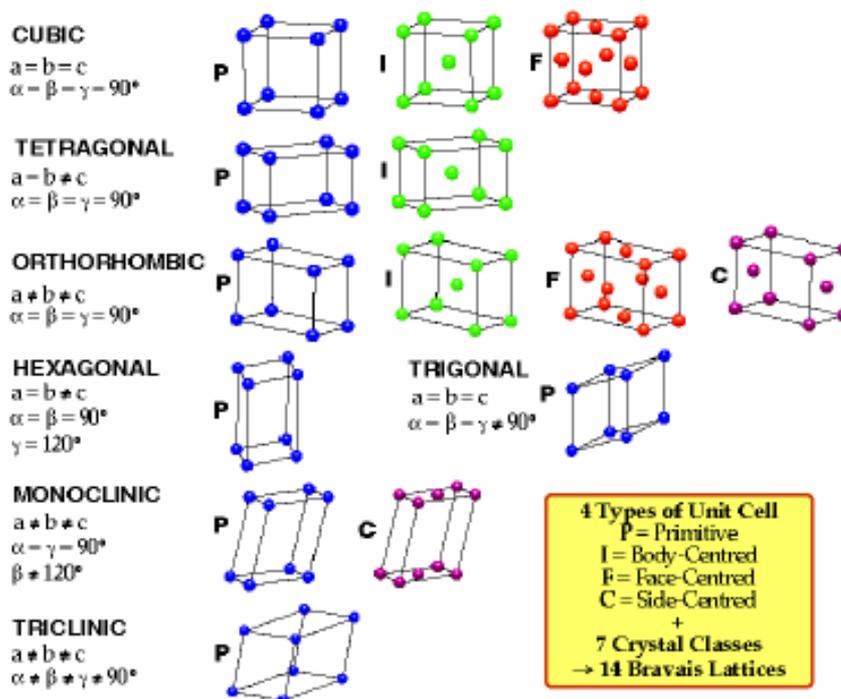


fig.XII.3 classificazione delle celle unitarie

Estendendo la classificazione anche alle traslazioni si ottiene come già accennato il gruppo spaziale caratterizzato da 32 classi di reticoli. I reticoli di Bravais considerati fin'ora non corrispondono ai reticoli cristallini esistenti in natura. Infatti mentre nel primo caso i nodi sono costituiti semplicemente da punti geometrici nei reticoli cristallini essi rappresentano atomi, gruppi di atomi o molecole che sono dotati al loro volta di operazioni di simmetria. Considerando ciò si ottiene una classificazione che contempla 230 possibili reticoli reali.

L'importanza delle operazioni di simmetria che caratterizzano un reticolo reale sta nel fatto che esse determinano le proprietà dell'Hamiltoniana: quest'ultima infatti è costituita da un termine cinetico e da un termine di energia potenziale che rispecchia la distribuzione degli atomi nello spazio. Si dimostra, in particolare, che la parte cinetica dell'Hamiltoniano è invariante rispetto a tutte le operazioni di simmetria.

Pertanto, se la disposizione spaziale degli atomi è caratterizzata da una qualche proprietà di simmetria anche l'Hamiltoniana avrà di riflesso delle proprietà di simmetria che influiscono sugli autovalori e sugli autostati. Ad esempio vediamo come un operatore di simmetria cambia una generica funzione a due variabili. A questo scopo supponiamo di avere le funzioni

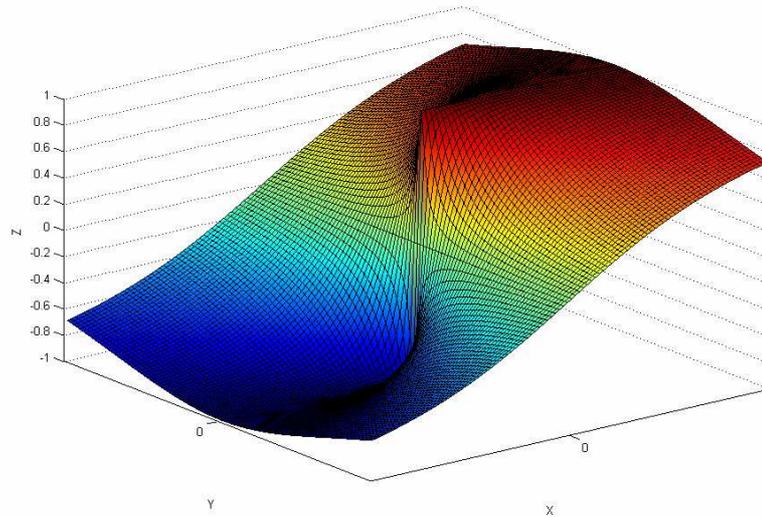
$$z_1(x, y) = P_1 = \cos \theta \quad (\text{IX.1})$$

$$z_2(x, y) = P_2 = \sin \theta \quad (\text{IX.2})$$

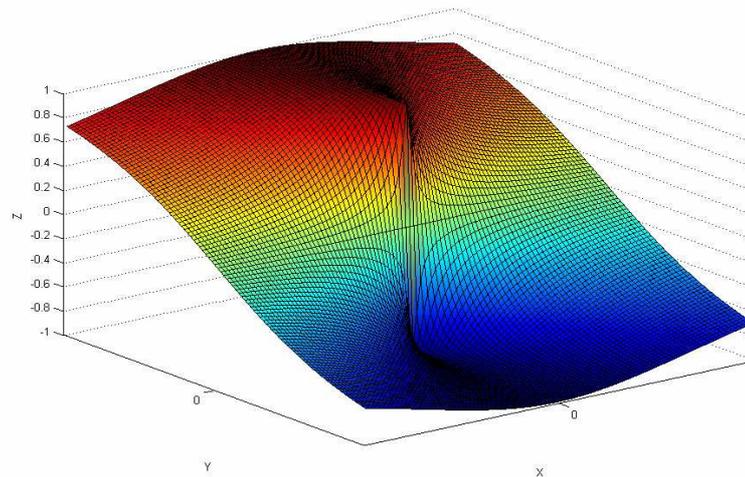
dove  $\theta$  è l'angolo formato dal vettore che congiunge l'origine con  $P_1$  di coordinate  $(x, y)$  e il semiasse positivo delle  $x$ . Se si definisce un nuovo sistema di riferimento, operando una rotazione di  $90^\circ$  attorno all'asse  $z$  in senso antiorario, la funzione  $z_1$  in valore assoluto rimane la stessa ma avendo ruotato il sistema di riferimento, essa appare come in figura IX.6; la funzione appare quindi sotto una diversa forma che coincide con la funzione  $z_2$  cambiata di segno modificando sostanzialmente la sua forma. In pratica si è effettuata la seguente operazione

$$\hat{R}_{90z}(P_1) = -P_2 \quad (\text{IX.3})$$

Parimenti se l'Hamiltoniana è invariante per determinate operazioni di simmetria, ciò si rifletterà sulle autofunzioni che dovranno godere di opportune proprietà. Occorrerà quindi considerare come tali operazioni di simmetria si rispecchiano nelle proprietà della funzione d'onda elettronica e ciò verrà descritto nel capitolo successivo.



*fig.IX.4 diagramma della funzione  $z_1$*



*fig. IX.5 diagramma della funzione  $z_2$*

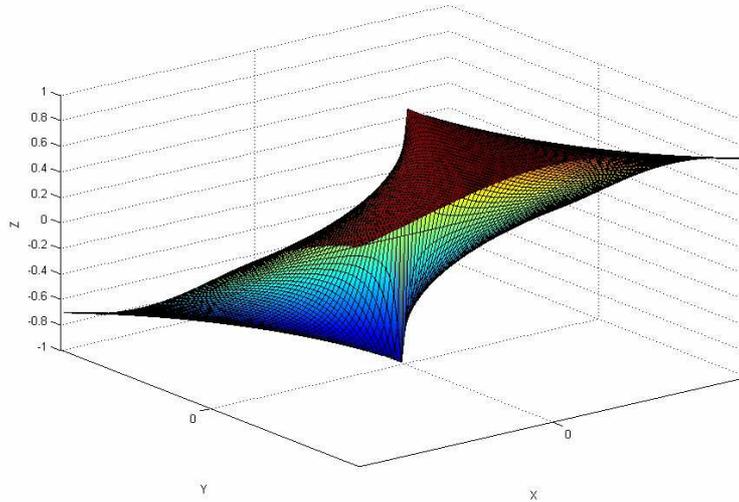


fig.IX.6diagramma della funzione  $z_1$  ruotata di  $90^\circ$

### IX.1 Reticolo reciproco

Il reticolo reciproco (da ora RR) è un reticolo associato al reticolo reale mediante la definizione di tre nuovi vettori fondamentali

$$\underline{b}_1 = 2\pi \frac{\underline{a}_2 \times \underline{a}_3}{\underline{a}_1 \cdot (\underline{a}_2 \times \underline{a}_3)} \quad (\text{IX.4})$$

$$\underline{b}_2 = 2\pi \frac{\underline{a}_3 \times \underline{a}_1}{\underline{a}_1 \cdot (\underline{a}_2 \times \underline{a}_3)} \quad (\text{IX.5})$$

$$\underline{b}_3 = 2\pi \frac{\underline{a}_1 \times \underline{a}_2}{\underline{a}_1 \cdot (\underline{a}_2 \times \underline{a}_3)} \quad (\text{IX.6})$$

La quantità

$$V_D = \underline{a}_1 \cdot (\underline{a}_2 \times \underline{a}_3) \quad (\text{IX.7})$$

rappresenta il volume della cella unitaria del reticolo diretto, mentre la quantità

$$V_R = \underline{b}_1 \cdot (\underline{b}_2 \times \underline{b}_3) \quad (\text{IX.8})$$

rappresenta il volume della cella unitaria del reticolo reciproco. Seguendo le definizioni dei vettori di base del RR si osserva che essi sono ortogonali ai piani definiti dai vettori di base del reticolo diretto. Inoltre calcolando il volume della cella unitaria e tenendo conto delle definizioni si ottiene

$$V_R = \frac{(2\pi)^3}{V_D} \quad (\text{IX.9})$$

Dalle stesse definizioni inoltre risulta che

$$\underline{b}_i \cdot \underline{a}_j = 2\pi \delta_{ij} = \begin{cases} 2\pi & \rightarrow se \quad i = j \\ 0 & \rightarrow se \quad i \neq j \end{cases} \quad (\text{IX.10})$$

Poiché la definizione del reticolo diretto è univoca, sarà univoca anche la definizione del reticolo reciproco. I vettori  $\underline{b}_1, \underline{b}_2$  e  $\underline{b}_3$  possono rappresentare particolari set di piani del reticolo diretto: infatti i vettori del RR risultano, come già accennato, perpendicolari a un set di piani reticolari del reticolo diretto, ossia a un fascio di piani paralleli tra di loro, equidistanti e contenenti i punti del reticolo diretto. In conseguenza di ciò prendendo un set qualsiasi di piani reticolari è possibile definire un vettore  $\underline{q}$  perpendicolare a tale set, esprimibile come combinazione lineare di  $\underline{b}_1, \underline{b}_2$  e  $\underline{b}_3$ , quindi appartenente al reticolo reciproco, e il cui modulo vale  $2\pi/d$ , essendo  $d$  la distanza interplanare tra i piani del set

$$\underline{q} = m_1 \underline{b}_1 + m_2 \underline{b}_2 + m_3 \underline{b}_3 = \left( \frac{2\pi}{d} \right) \underline{q}_0 \quad (\text{IX.11})$$

con  $m_1, m_2, m_3$  interi relativi detti “indici di Miller”.

Si può dimostrare anche il viceversa, cioè che dato un qualsiasi vettore del reticolo reciproco  $\underline{g}$  si può sicuramente individuare un set di piani paralleli del reticolo diretto la cui distanza interplanare è pari a  $d=2\pi/|\underline{g}|$ .

# Capitolo X

## Onde di Bloch

I reticoli cristallini sono caratterizzati da simmetria traslazionale. Come già detto tale circostanza si riflette sulle proprietà di simmetria dell'operatore Hamiltoniano e quindi determina la forma degli autovalori e delle autofunzioni. Per poter definire le proprietà delle autofunzioni dell'Hamiltoniana derivanti da tale tipo di simmetria è necessario considerare l'equazione di Schrödinger di singolo elettrone in cui compare anche il termine di energia potenziale

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_L(\underline{r}) \right] \Psi(\underline{r}) = E \Psi(\underline{r}).$$

(X.1)

mentre l'interazione elettrone-elettrone viene trascurata omettendo il termine di Hartree. Sia  $\underline{R}$  un vettore del reticolo diretto definito come

$$\underline{R} = n_1 \underline{a}_1 + n_2 \underline{a}_2 + n_3 \underline{a}_3$$

(X.2)

la simmetria traslazionale del reticolo impone che si abbia

$$V_L(\underline{r} + \underline{R}) = V_L(\underline{r})$$

(X.3)

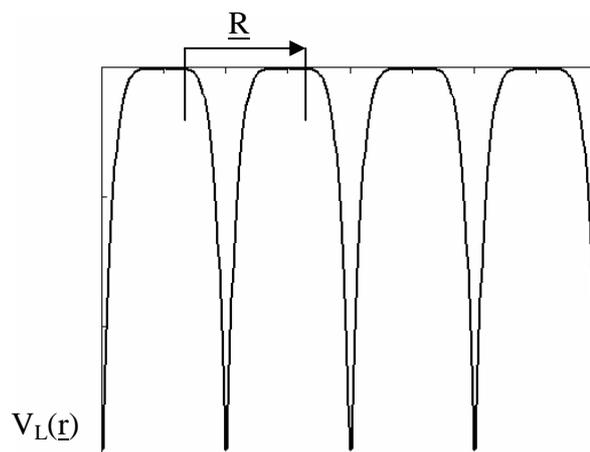


fig.X.1 esempio di potenziale reticolare periodico

ossia che il potenziale ionico sia una funzione periodica con il periodo coincidente con quello del reticolo cristallino. Si definisca l'operatore di traslazione  $\hat{T}_{\underline{R}}$  come quell'operatore che agendo sulla funzione d'onda la trasla di una quantità  $\underline{R}$

$$\hat{T}_{\underline{R}} \Psi(\underline{r}) = \Psi(\underline{r} + \underline{R}).$$

(X.4)

Applicandolo a sinistra nell'equazione di Schrödinger

$$\hat{T}_{\underline{R}}[\hat{H}\Psi(\underline{r})] = \hat{T}_{\underline{R}} E \Psi(\underline{r} + \underline{R}) \quad (\text{X.5})$$

e ricordando che il termine cinetico di  $\hat{H}$  è invariante rispetto la traslazione mentre il termine potenziale è periodico, il primo membro si trasforma in

$$\hat{T}_{\underline{R}}[\hat{H}\Psi(\underline{r})] = \hat{H}(\underline{r} + \underline{R})\Psi(\underline{r} + \underline{R}) = \hat{H}(\underline{r})\Psi(\underline{r} + \underline{R}) = \hat{H}(\underline{r})\hat{T}_{\underline{R}}\Psi(\underline{r}) \quad (\text{X.6})$$

Confrontando il primo e l'ultimo membro dell'equazione (X.6) si vede quindi che  $\hat{H}$  e  $\hat{T}_{\underline{R}}$  commutano e pertanto hanno un set completo di autovettori in comune. Di conseguenza cercando il set di autofunzioni di  $\hat{T}_{\underline{R}}$  si otterrà anche quello di  $\hat{H}$ .

Presa quindi l'autofunzione  $\Psi(\underline{r})$  si può porre contemporaneamente

$$\hat{H}\Psi(\underline{r}) = E\Psi(\underline{r}) \quad (\text{X.7})$$

$$\hat{T}_{\underline{R}}\Psi(\underline{r}) = C(\underline{R})\Psi(\underline{r}) \quad (\text{X.8})$$

dove  $C(\underline{R})$  è l'autovalore dell'operatore di traslazione, ovviamente dipendente dal vettore  $\underline{R}$  del reticolo diretto. Per capire come è fatto tale autovalore, si prenda un altro vettore del reticolo diretto  $\underline{R}_1$  e si applichino in successione le due traslazioni

$$\hat{T}_{\underline{R}}\hat{T}_{\underline{R}_1}\Psi(\underline{r}) = \hat{T}_{\underline{R}}C(\underline{R}_1)\Psi(\underline{r}) = C(\underline{R}_1)\hat{T}_{\underline{R}}\Psi(\underline{r}) = C(\underline{R}_1)C(\underline{R})\Psi(\underline{r}) \quad (\text{X.9})$$

ma poichè

$$\hat{T}_{\underline{R}}\hat{T}_{\underline{R}_1}\Psi(\underline{r}) = \hat{T}_{\underline{R}+\underline{R}_1}\Psi(\underline{r}) = C(\underline{R} + \underline{R}_1)\Psi(\underline{r}) \quad (\text{X.10})$$

risulta

$$C(\underline{R} + \underline{R}_1) = C(\underline{R})C(\underline{R}_1). \quad (\text{X.11})$$

Applicando il risultato appena trovato alla (X.2) si ottiene

$$\begin{aligned} C(\underline{R}) &= C(n_1 \underline{a}_1) C(n_2 \underline{a}_2) C(n_3 \underline{a}_3) = \\ &= C(\underline{a}_1 + \underline{a}_1 + \underline{a}_1 + \dots n_1 \text{ volte}) \\ &\quad C(\underline{a}_2 + \underline{a}_2 + \underline{a}_2 + \dots n_2 \text{ volte}) \\ &\quad C(\underline{a}_3 + \underline{a}_3 + \underline{a}_3 + \dots n_3 \text{ volte}) = \\ &= C^{n_1}(\underline{a}_1) C^{n_2}(\underline{a}_2) C^{n_3}(\underline{a}_3) \end{aligned} \quad (\text{X.12})$$

Dato l'autovalore  $C(\underline{a}_i)$  è sempre possibile trovare un numero  $x_i$ , eventualmente complesso, tale per cui

$$C(\underline{a}_i) = e^{2\pi i x_i} \quad (\text{X.13})$$

quindi sostituendo nella (X.12)

$$C(\underline{R}) = e^{2\pi i x_1 n_1} + e^{2\pi i x_2 n_2} + e^{2\pi i x_3 n_3} = e^{2\pi i (x_1 n_1 + x_2 n_2 + x_3 n_3)} = e^{i(\underline{k} \cdot \underline{R})} \quad (\text{X.14})$$

avendo definito il vettore

$$\underline{k} = x_1 \underline{b}_1 + x_2 \underline{b}_2 + x_3 \underline{b}_3 \quad (\text{X.15})$$

non appartenente al reticolo reciproco essendo  $x_1, x_2, x_3$  non interi. In definitiva la (X.8) si scrive come

$$\hat{T}_{\underline{R}} \Psi(\underline{r}) = e^{i \underline{k} \cdot \underline{R}} \Psi(\underline{r}) \quad (\text{X.16})$$

che unita alla (X.4) permette di stabilire che

$$\Psi(\underline{r} + \underline{R}) = \Psi(\underline{r}) e^{i\mathbf{k}\cdot\underline{R}} \quad (\text{X.17})$$

ossia che traslando l'autofunzione dell'operatore  $\hat{H}$  di un vettore del reticolo diretto si ottiene ancora la stessa autofunzione dell'Hamiltoniana modificata mediante un fattore di fase. Questo risultato va sotto il nome di Teorema di Bloch. Una forma alternativa per enunciare il teorema di Bloch parte dalla definizione della funzione

$$u(\underline{r}) = \Psi(\underline{r}) e^{-i\mathbf{k}\cdot\underline{r}} \quad (\text{X.18})$$

Applicando ad essa l'operatore di traslazione si ottiene

$$\begin{aligned} \hat{T}_{\underline{R}} u(\underline{r}) &= u(\underline{r} + \underline{R}) = \Psi(\underline{r} + \underline{R}) e^{-i\mathbf{k}\cdot(\underline{r} + \underline{R})} = \\ &= \Psi(\underline{r}) e^{i\mathbf{k}\cdot\underline{R}} e^{-i\mathbf{k}\cdot\underline{R}} e^{-i\mathbf{k}\cdot\underline{r}} = \Psi(\underline{r}) e^{-i\mathbf{k}\cdot\underline{r}} = u(\underline{r}) \end{aligned} \quad (\text{X.19})$$

ossia la funzione  $u(\underline{r})$  risulta periodica con lo stesso periodo del reticolo cristallino. Usando tale funzione quindi è possibile esprimere il teorema di Bloch dicendo che l'autofunzione dell'operatore  $\hat{H}$  in un potenziale cristallino periodico è

$$\Psi(\underline{r}) = u(\underline{r}) e^{i\mathbf{k}\cdot\underline{r}}. \quad (\text{X.20})$$

costituito quindi da una funzione periodica con lo stesso periodo del reticolo cristallino e dal fattore  $e^{i\mathbf{k}\cdot\underline{r}}$  che si dimostrerà essere un puro termine di fase.

L'autofunzione  $\Psi(\underline{r})$  espressa in questo modo è detta onda di Bloch. A differenza della teoria di Sommerfeld nel cui ambito si è dimostrato che le autofunzioni dell'operatore  $\hat{H}$  sono onde piane (costituite dal solo termine esponenziale), nella teoria di Bloch le autosoluzioni possono

essere intese come onde piane modulate da una funzione periodica che rispecchia le proprietà di simmetria traslazionale del reticolo.

Occorre fare una precisazione riguardo a quanto appena affermato in considerazione del fatto che qualora il vettore  $\underline{k}$  fosse, come generalmente riconosciuto in precedenza, un vettore complesso il termine esponenziale non rappresenterebbe affatto un fattore di fase. Tuttavia è facile convincersi che in realtà il vettore  $\underline{k}$  deve essere reale. Infatti se  $\underline{k}$  fosse un vettore complesso

$$\underline{k} = \underline{k}_R + i\underline{k}_J \tag{X.21}$$

la funzione d'onda traslata (X.17) avrebbe avuto ad esponente la quantità

$$(i\underline{k}_R \cdot \underline{R} - \underline{k}_J \cdot \underline{R}) \tag{X.22}$$

con la conseguenza che, per la presenza dell'esponente reale e poichè è sempre possibile scegliere  $R$  in modo tale che  $\underline{k}_J \cdot \underline{R} < 0$ , la funzione divergerebbe agli estremi del dominio,  $r \rightarrow \pm\infty$ , rendendola quindi non più normalizzata e inadatta a rappresentare una densità di probabilità.

## Capitolo XI

### Conseguenze del teorema di Bloch

L'operatore quantità di moto applicato alla autofunzione di Bloch fornisce

$$\begin{aligned}\hat{p}\Psi(\underline{r}) &= \frac{\hbar}{i} \nabla[u(\underline{r})e^{i\mathbf{k}\cdot\underline{r}}] = \\ &= \frac{\hbar}{i} [i\mathbf{k}u(\underline{r})e^{i\mathbf{k}\cdot\underline{r}} + e^{i\mathbf{k}\cdot\underline{r}}\nabla u(\underline{r})] = \\ &= \hbar\mathbf{k}\Psi(\underline{r}) + \frac{\hbar}{i} e^{i\mathbf{k}\cdot\underline{r}}\nabla u(\underline{r})\end{aligned}$$

(XI.1)

da cui risulta evidente che, a differenza di quanto riscontrato nella teoria di Sommerfeld,  $\Psi(\underline{r})$  non è autofunzione di  $\hat{p}$  il che implica che  $\hat{H}$  e  $\hat{p}$  non commutano. Tuttavia l'operatore quantità di moto avrà comunque propri autovalori e autofunzioni, queste ultime però non coincidenti con quelle dell'Hamiltoniano. Ricordando che il commutatore tra un operatore e l'Hamiltoniano è pari alla variazione temporale del valore di aspettazione di quell'operatore, ossia che

$$\frac{d}{dt} \langle \hat{p} \rangle = \int \Psi^* [\hat{H}, \hat{p}] \Psi dV \neq 0 \quad (\text{XI.2})$$

si osserva che  $\hat{p}$  non sarà più una costante del moto. Questo è un risultato prevedibile in quanto l'operatore  $\hat{H}$  non è più composto dal solo termine cinetico. Da un punto di vista fisico, ovviamente, ciò corrisponde alla situazione per cui gli autostati dell'energia non possono essere caratterizzati da un termine cinetico costante (ossia quantità di moto costante); al contrario è la somma dei due termini di  $\hat{H}$ , cinetico e potenziale, che definisce un autovalore, cioè un valore di energia costante.

La quantità  $\hbar \underline{k}$  prende il nome di *momento cristallino* e, pur non essendo una quantità di moto, ne condivide con quest'ultima la dimensione fisica. L'importanza di tale grandezza sta nel fatto che essa si conserva durante l'urto di due elettroni, in maniera analoga a quanto classicamente accade per la quantità di moto nell'urto tra due punti materiali.

La soluzione dell'equazione di Schrödinger richiede la definizione delle condizioni al contorno. Utilizzando le condizioni di Born-Von Karman (VII.2) si impone che l'autofunzione di Bloch sia periodica con

periodo pari alle dimensioni di una scatola tridimensionale contenente in ogni direzione un numero intero di punti del reticolo cristallino. Si abbia quindi una scatola contenente diverse celle unitarie del reticolo cristallino; in particolare siano  $s_1, s_2$  e  $s_3$  rispettivamente il numero delle celle alloggiato lungo gli assi  $\underline{a}_1, \underline{a}_2, \underline{a}_3$ . In base alle condizioni al contorno periodiche dovrà risultare

$$\begin{aligned}\Psi(\underline{r} + s_1 \underline{a}_1) &= \Psi(\underline{r}) \\ \Psi(\underline{r} + s_2 \underline{a}_2) &= \Psi(\underline{r}) \\ \Psi(\underline{r} + s_3 \underline{a}_3) &= \Psi(\underline{r})\end{aligned}\tag{XI.3}$$

dove  $\Psi(\underline{r})$  è l'autofunzione di Bloch, ricordando la (X.15) e (IX.10) si ottiene

$$\Psi(\underline{r} + s_1 \underline{a}_1) = e^{i\mathbf{k} \cdot (s_1 \underline{a}_1)} \Psi(\underline{r}) = e^{i s_1 \mathbf{b}_1 \cdot \underline{a}_1} \Psi(\underline{r}) = e^{i 2\pi s_1 x_1} \Psi(\underline{r})\tag{XI.4}$$

che, imponendo la condizione di periodicità

$$\Psi(\underline{r} + s_1 \underline{a}_1) = \Psi(\underline{r})\tag{X.5}$$

stabilisce

$$e^{i 2\pi s_1 x_1} = 1\tag{X.6}$$

ossia che l'esponente sia un multiplo intero di  $2\pi$

$$2\pi s_1 x_1 = 2\pi S_1\tag{X.7}$$

con  $S_1 = 0 \pm 1, \pm 2, \dots$ . Ne risulta quindi che  $x_1$  deve necessariamente essere un numero reale

$$x_1 = \frac{S_1}{s_1} \rightarrow x_1 \in \mathfrak{R} \quad (\text{X.8})$$

e quindi anche

$$\begin{aligned} x_2 &= \frac{S_2}{s_2} \rightarrow x_2 \in \mathfrak{R} \\ x_3 &= \frac{S_3}{s_3} \rightarrow x_3 \in \mathfrak{R}. \end{aligned} \quad (\text{X.9})$$

Come già accennato, ciò non fa altro che confermare quanto intuito al termine del capitolo precedente

Dalle (XI.8), (XI.9) e (X.15) si ha

$$\underline{\mathbf{k}} = \frac{S_1}{s_1} \underline{\mathbf{b}}_1 + \frac{S_2}{s_2} \underline{\mathbf{b}}_2 + \frac{S_3}{s_3} \underline{\mathbf{b}}_3 \quad (\text{XI.11})$$

con  $s_1, s_2$  e  $s_3$  interi positivi e  $S_1, S_2$ , e  $S_3$  interi relativi. L'applicazione delle condizioni al contorno quindi determina una quantizzazione del vettore d'onda  $\underline{\mathbf{k}}$ , in quanto esso può assumere valori che definiscono un insieme numerabile.

Ogni  $\underline{\mathbf{k}}$  consentito (stato del sistema) è caratterizzato da una terna di interi relativi che, divisi per il numero di celle alloggiato lungo le direzioni della base del reticolo diretto, costituiscono i coefficienti reali della combinazione lineare dei vettori base del reticolo reciproco che definisce il vettore d'onda  $\underline{\mathbf{k}}$ . Ad ogni  $\underline{\mathbf{k}}$  consentito è possibile associare un volume nello spazio reciproco pari a

$$|\underline{\Delta \mathbf{k}}| = \frac{b_1}{s_1} \cdot \left( \frac{b_2}{s_2} \times \frac{b_3}{s_3} \right) = \frac{1}{s_1 s_2 s_3} b_1 b_2 b_3 = \frac{1}{s} \frac{(2\pi)^3}{V_D} = \frac{(2\pi)^3}{V} \quad (\text{X.12})$$

dove  $s$  è il numero di celle unitarie totali nella scatola e  $V$  è il suo volume. Una rappresentazione grafica qualitativa, bidimensionale, può essere la seguente

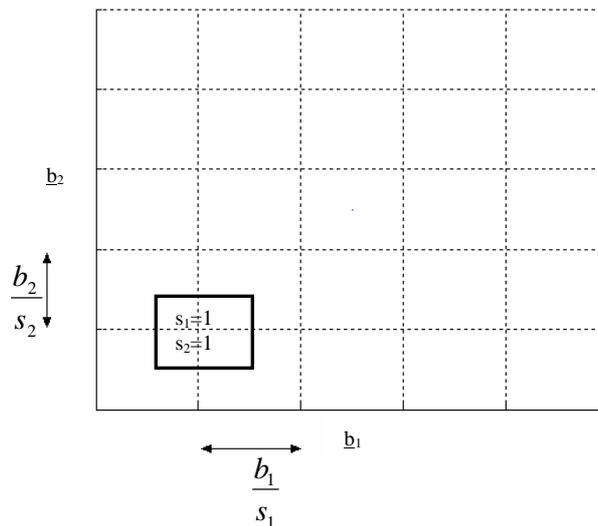


fig.XI.1 rappresentazione grafica qualitativa della discretizzazione degli stati consentiti e del volume associato al singolo stato

Si osservi la somiglianza con l'espressione ottenuta nell'ambito della teoria di Sommerfeld (VII.14); quindi, analogamente a quanto osservato in precedenza, prendendo un box di dimensioni maggiori, comprendente cioè un numero maggiore di celle unitarie ( $V \rightarrow \infty$ ) si ottiene  $|\Delta k| \rightarrow 0$ , che comporta una distribuzione di stati consentiti quasi continua.

Inserendo la funzione di Bloch nell'equazione di Schrödinger (XI.1) si ha

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 (u(\underline{r}) e^{i\mathbf{k}\cdot\underline{r}}) + V_L(\underline{r}) u(\underline{r}) e^{i\mathbf{k}\cdot\underline{r}} = E u(\underline{r}) e^{i\mathbf{k}\cdot\underline{r}} \tag{XI.13}$$

dove il termine cinetico diventa

$$\begin{aligned}
-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla \cdot \nabla (u(\underline{r}) e^{i\mathbf{k}\cdot\underline{r}}) &= -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla \cdot (i \underline{k} u(\underline{r}) e^{i\mathbf{k}\cdot\underline{r}} + \nabla u(\underline{r}) e^{i\mathbf{k}\cdot\underline{r}}) = \\
&= -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla \cdot ( -k^2 u(\underline{r}) e^{i\mathbf{k}\cdot\underline{r}} + i \underline{k} \nabla u(\underline{r}) e^{i\mathbf{k}\cdot\underline{r}} + \\
&\quad + i \underline{k} \nabla u(\underline{r}) e^{i\mathbf{k}\cdot\underline{r}} + \nabla^2 u(\underline{r}) e^{i\mathbf{k}\cdot\underline{r}} ) = \\
&= -\frac{\hbar^2}{2m} e^{i\mathbf{k}\cdot\underline{r}} (-k^2 + 2i \underline{k} \nabla + \nabla^2) = \\
&= -\frac{\hbar^2}{2m} e^{i\mathbf{k}\cdot\underline{r}} \left[ i^2 \left( k^2 + 2 \underline{k} \frac{\nabla}{i} - \nabla^2 \right) \right] u(\underline{r}) = \\
&= \frac{\hbar^2}{2m} e^{i\mathbf{k}\cdot\underline{r}} \left( \underline{k} + \frac{\nabla}{i} \right)^2 u(\underline{r})
\end{aligned}
\tag{XI.14}$$

Nell'equazione di Schrödinger compare quindi, formalmente, un nuovo operatore che agisce solo sulla funzione  $u(\underline{r})$ . Infatti sostituendo la (XI.14) nella (XI.13)

$$\frac{\hbar^2}{2m} e^{i\mathbf{k}\cdot\underline{r}} \left( \underline{k} + \frac{\nabla}{i} \right)^2 u(\underline{r}) + V_L(\underline{r}) u(\underline{r}) e^{i\mathbf{k}\cdot\underline{r}} = E u(\underline{r}) e^{i\mathbf{k}\cdot\underline{r}}
\tag{XI.14}$$

e, semplificando, si ottiene

$$\left[ \frac{\hbar^2}{2m} \left( \underline{K} + \frac{\nabla}{i} \right)^2 + V_L(\underline{r}) \right] u(\underline{r}) = E u(\underline{r})
\tag{XI.15}$$

che rappresenta una equazione agli autovalori le cui autofunzioni determinano la forma della parte periodica dell'onda di Bloch e i cui autovalori coincidono con l'energia della corrispondente onda di Bloch. In definitiva quindi, per ogni stato consentito dalle condizioni al contorno (per ogni vettore d'onda  $\mathbf{k}$  consentito che definisce univocamente il fattore di fase dell'onda di Bloch) è possibile trovare la parte periodica come l'autofunzione dell'operatore

$$\left[ \frac{\hbar^2}{2m} \left( \underline{k} + \frac{\nabla}{i} \right)^2 + V_L(\underline{r}) \right]$$

(XI.16)

con autovalore coincidente con quello dell'onda di Bloch, ossia con l'energia dell'autostato. E' importante osservare che tale l'operatore non è universale ma dipende dal particolare  $\underline{k}$ ; quindi anche l'energia, oltre che l'autofunzione  $u(\underline{r})$ , dipenderà da  $\underline{k}$  e ciò sarà indicato mediante la scrittura  $E_{\underline{k}}$  e  $u_{\underline{k}}(\underline{r})$ .

L'equazione agli autovalori che fornisce  $u(\underline{r})$  e l'energia dell'autostato è caratterizzata da un operatore periodico e, ovviamente, da autofunzioni periodiche. Si osserva però che la periodicità dell'operatore riguarda anche lo spazio reciproco. Infatti, data una funzione di Bloch caratterizzata da un vettore d'onda  $\underline{k}$  esterno alla cella unitaria del reticolo reciproco (detta *prima zona di Brillouin*) si può sempre trovare un  $\underline{k}'$  appartenente alla prima zona di Brillouin e un vettore del reticolo reciproco,  $\underline{G}$ , tali che

$$\underline{k} = \underline{k}' + \underline{G}.$$

(XI.17)

L'onda di Bloch sarà quindi

$$\Psi(\underline{r}) = u(\underline{r}) e^{i\underline{k} \cdot \underline{r}} = u(\underline{r}) e^{i\underline{k}' \cdot \underline{r}} e^{i\underline{G} \cdot \underline{r}}$$

(XI.18)

e per la sua proprietà di traslazione si avrà

$$\begin{aligned} \Psi(\underline{r} + \underline{R}) &= u(\underline{r} + \underline{R}) e^{i\underline{k} \cdot (\underline{r} + \underline{R})} = u(\underline{r}) e^{i\underline{k} \cdot \underline{r}} e^{i\underline{k} \cdot \underline{R}} = \Psi(\underline{r}) e^{i\underline{k} \cdot \underline{R}} = \\ &= \Psi(\underline{r}) e^{i\underline{k}' \cdot \underline{R}} e^{i\underline{G} \cdot \underline{R}} = \Psi(\underline{r}) e^{i\underline{k}' \cdot \underline{R}} \end{aligned}$$

(XI.19)

essendo, per come sono stati definiti  $\underline{G}$  e  $\underline{R}$ ,

$$e^{iG \cdot R} = 1.$$

(XI.20)

Ciò dimostra che per ogni  $\underline{k}$  esterno alla prima zona di Brillouin ne esiste uno interno che definisce a tutti gli effetti la stessa autofunzione di Bloch. In virtù di questa osservazione si comprende che le funzioni di Bloch sono periodiche nel reticolo reciproco in quanto i vettori d'onda che differiscono per un vettore del reticolo reciproco sono equivalenti. Ne consegue che l'equazione (XIV.15) essendo caratterizzata da un operatore dipendente da  $\underline{k}$  che determina la periodicità nello spazio reciproco della funzione di Bloch andrà risolta esclusivamente in una unità ripetitiva del reticolo reciproco, cioè nella prima zona di Brillouin.

Anche qui l'imposizione delle condizioni al contorno di Born-Von Barman definirà diverse soluzioni (autofunzioni e autovalori) associate all'operatore (XI.16) avendo fissato il valore di  $\underline{k}$ . Ordinano in maniera crescente tali energie, ottenute per ciascun valore di  $\underline{k}$ , si ottengono delle curve di dispersione, che determinano la variazione del primo, del secondo, del terzo, dell' $n$ -esimo autovalore in funzione di  $\underline{k}$ . Si osservi che mentre nella teoria di Sommerfeld si ha una sola relazione di dispersione, nella teoria di Bloch si sono ottenute  $n$  relazioni, dove  $n$  è il numero di autovalori dell'equazione (XI.15), chiamate *bande di energia*, indicate come  $E_n(\underline{k})$ . Di conseguenza, al contrario di quanto accade nella teoria di Sommerfeld in cui l'autostato è definito soltanto dai numeri quantici che determinano il valore di  $\underline{k}$ , in questo caso è necessario avere quattro numeri quantici in quanto per indicare un autostato dell'energia occorrerà specificare sia  $\underline{k}$  che  $n$ .

Pertanto l'equazione (XI.15) e l'onda di Bloch andranno scritte più correttamente indicando tali numeri quantici

$$\left[ \frac{\hbar^2}{2m} \left( \underline{k} + \frac{\nabla}{i} \right)^2 + V_L(\underline{r}) \right] u_{n,\underline{k}}(\underline{r}) = E_{n,\underline{k}} u_{n,\underline{k}}(\underline{r})$$

(XI.21)

$$\Psi_{n,\underline{k}}(\underline{r}) = u_{n,\underline{k}}(\underline{r}) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$$

(XI.22)

Infine, dall'osservazione che le energie definiscono  $n$  bande, funzioni di  $\underline{k}$ , e che per ogni  $\underline{k}$  esterno alla cella unitaria ne esiste sicuramente uno interno equivalente si deduce che  $E$  è periodico nello spazio delle  $\underline{k}$ , con periodo dato dal periodo del reticolo reciproco.

## Capitolo XII

# Rappresentazione grafica delle bande di energia

Le leggi di dispersione degli autovalori dell'energia in funzione del vettore d'onda vengono riportate graficamente secondo diversi schemi rappresentativi. Per illustrare ciò si consideri il caso unidimensionale in cui le leggi di dispersione sono curve nel piano  $(E,k)$  che, a rigore, si estendono in tutto l'intervallo  $-\infty < k < +\infty$ . Tuttavia ciò determina una ridondanza di informazioni in considerazione del fatto che le leggi di dispersione sono periodiche nello spazio reciproco (vedi capitolo precedente). Si preferisce quindi limitare la rappresentazione della legge

di dispersione in un periodo nello spazio reciproco la cui estensione è pari al modulo del vettore base del reticolo reciproco che, nel caso unidimensionale è dato da

$$\underline{G}_0 = \frac{2\pi}{a} \quad (\text{XII.1})$$

con  $\underline{a}$  vettore base del reticolo diretto. La regione in cui si rappresentano le leggi di dispersione viene in genere scelta in modo simmetrico rispetto all'origine dello spazio reciproco e pertanto  $k$  sarà contenuto nell'intervallo  $[-G_0/2, G_0/2]$ . Come già accennato in precedenza, tale regione prende il nome di prima zona di Brillouin. Le zone adiacenti saranno denominate seconda zona di Brillouin, terza zona di Brillouin e così via.

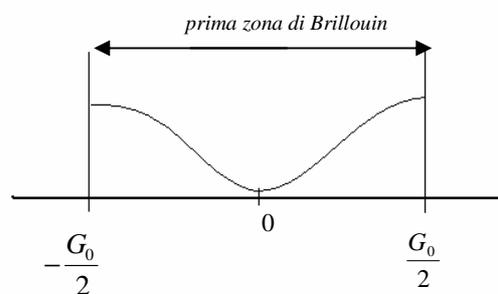


fig.XII.1 esempio di un autovalore dell'energia rappresentato nella prima zona di Brillouin

Gli schemi principali di rappresentazione della struttura a bande sono sostanzialmente due: *schema di zona estesa* e *schema a zona ridotta*. Il primo schema rappresentativo consiste nel riportare ogni legge di dispersione (banda di energia) in una differente zona di Brillouin in modo

da ottenere una funzione a singolo valore, con continua, costituita dall'insieme delle leggi di dispersione; il secondo schema si ha quando si sceglie di rappresentare tutte le bande di energia solo nella prima zona di Brillouin in modo da ottenere una funzione a più valori con dominio prima zona di Brillouin.

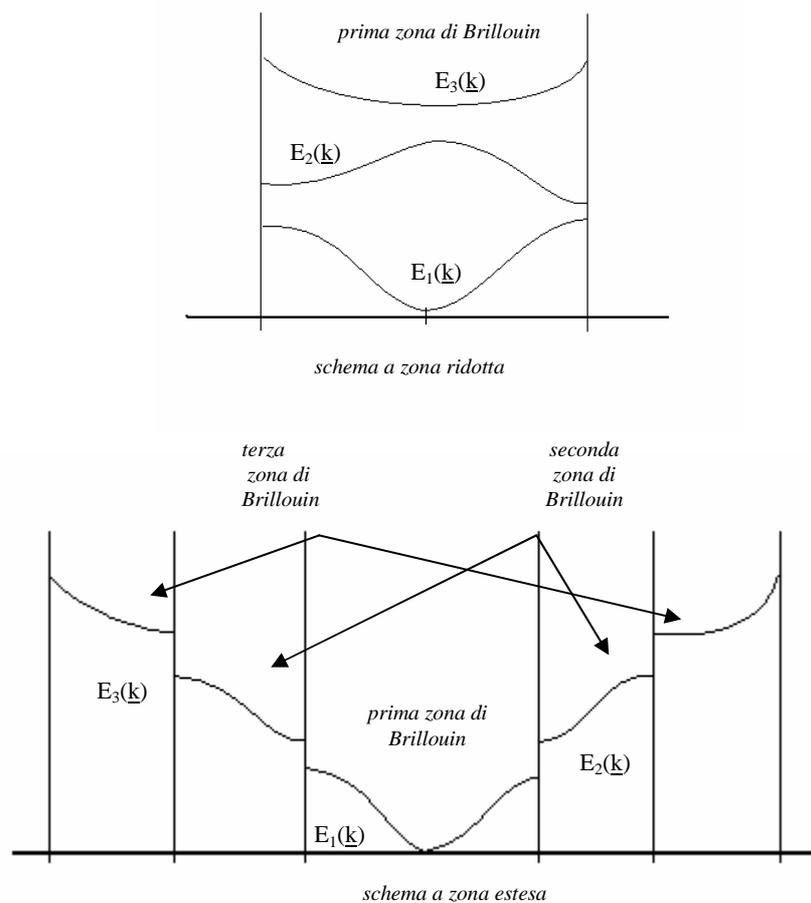


fig.XII.2 schemi di rappresentazione a zona ridotta ed estesa

Avendo rappresentato le leggi di dispersione come appena specificato, gli autovalori dell'operatore  $\hat{H}$ , per diversi valori di  $n$  e del vettore d'onda, giacciono sulle curve di dispersione in corrispondenza dei valori consentiti per il vettore d'onda.

L'occupazione degli stati corrispondenti richiede che si definisca prima di tutto la temperatura del gas di elettroni. Come primo approccio consideriamo lo stato fondamentale del sistema, ossia quello ottenuto a 0K. In tal caso la funzione di Fermi è un gradino tale per cui tutti gli stati con energia inferiore al potenziale elettrochimico sono occupati da due elettroni con spin opposti, mentre i restanti sono vuoti. L'occupazione degli stati si ottiene così procedendo dallo stato con energia più bassa verso quelli ad energia più alta disponendo su ognuno di essi due elettroni fino ad arrivare ad uno stato con energia minore o al limite pari a  $\mu$  e rimanendo confinati nella prima zona di Brillouin.

Procedendo in tal modo può succedere che  $\mu$  sia disposto tra due bande separate lungo la scala delle energie, secondo quanto mostrato in figura XII.3. Tutti gli stati della banda immediatamente inferiore sono occupati mentre quelli giacenti sulla banda superiore risultano liberi. Ovviamente, avendo preso in considerazione nel modello di Bloch solo gli elettroni di valenza, gli elettroni giacenti negli stati occupati saranno quelli che partecipano ai legami chimici e la banda che li contiene sarà di conseguenza denominata *banda di valenza*. La banda immediatamente superiore a  $\mu$  viene denominata *banda di conduzione*.

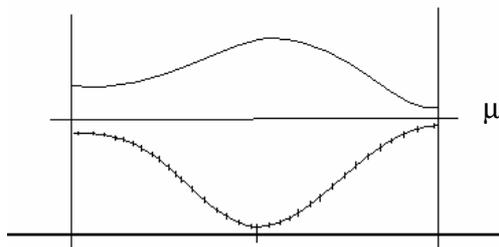


fig.XII.3 configurazione  $\mu$  compreso tra due bande

La particolare configurazione assunta dagli elettroni sugli stati consentiti dipende dalla posizione di  $\mu$  ed è la responsabile delle diverse

proprietà dei solidi relativamente alla conduzione. Una situazione come quella descritta in precedenza, dove  $\mu$  è localizzato nel gap proibito (ossia in un intervallo di energia non appartenente ad alcun condominio delle leggi di dispersione) è caratterizzata da una banda di conduzione completamente vuota e da una banda di valenza completamente piena ed è caratteristica degli *isolanti* e dei *semiconduttori*. Infatti, come si vedrà più dettagliatamente in seguito, la conduzione elettrica può avvenire solo a condizione che ci siano stati vuoti a una distanza energetica sufficientemente piccola da poter essere colmata dall'energia fornita agli elettroni da un campo elettrostatico; tale campo in realtà non è stato esplicitamente considerato fin'ora nell'equazione di Schödinger ma si può pensare, ragionando qualitativamente, che l'energia fornita dal campo elettrostatico determini sia una migrazione degli elettroni nello spazio reale che una variazione dello stato energetico da essi occupato nello spazio delle K. Pertanto se la distanza minima tra le due bande non consente il trasferimento di un elettrone su uno stato vuoto, esso rimarrà confinato attorno ad uno ione e si avrà un comportamento isolante. Se invece la distanza è molto piccola o nulla (come avviene nel caso in cui  $\mu$  è localizzato all'interno di una banda) l'energia fornita dal campo elettrostatico consente il salto di un elettrone tra stati adiacenti, instaurando la conduzione elettrica (*metalli*).

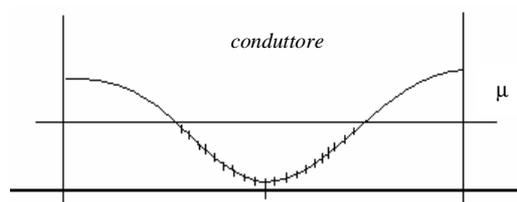


fig.XII.5 configurazione della banda di valenza in un conduttore

A temperatura diversa da zero occorrerà considerare la funzione di Fermi corrispondente, la quale determina una probabilità diversa da zero di occupazione per gli stati con energia superiore a  $\mu$  con  $(E-\mu)\approx KT$ . In tal modo, qualora il gap proibito non sia particolarmente esteso, si può verificare la condizione per cui a  $T\neq 0$  alcuni stati nella banda di conduzione siano occupati e alcuni nella banda di valenza siano vuoti, stabilendo quindi le condizioni per la conduzione elettrica in quanto l'energia elettrostatica sarà quindi sufficiente a far muovere gli elettroni sui diversi stati della banda di conduzione. In tali materiali quindi, a fronte di un comportamento isolante a temperatura nulla, si ha un comportamento assimilabile a quello di un conduttore a temperatura diversa da zero; essi quindi sono chiamati *semiconduttori*.

Alcuni valori reali del band gap ( $E_g$ ) per i semiconduttori noti sono 1,12 eV per il Si, 1,42 per il GaAs e 0,66 per il Ge a temperatura ambiente.

Quando invece il band gap è troppo grande perché a temperatura non nulla si abbia una probabilità diversa da zero di occupazione della banda di conduzione (per esempio 9 eV per il  $\text{SiO}_2$ ) il materiale si comporta da isolante anche a temperatura diversa da 0K.

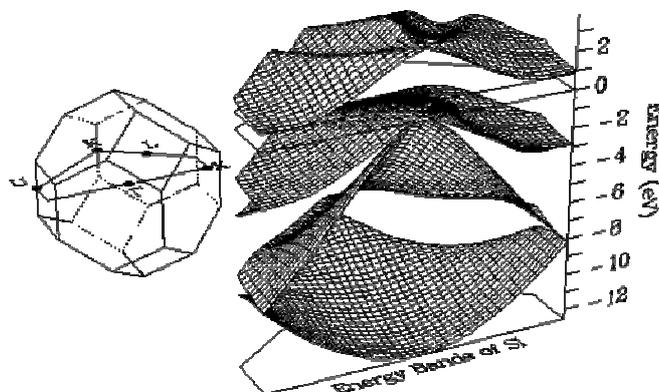


fig.XII.6 diagramma a bande tridimensionale con indicazione dei punti caratteristici

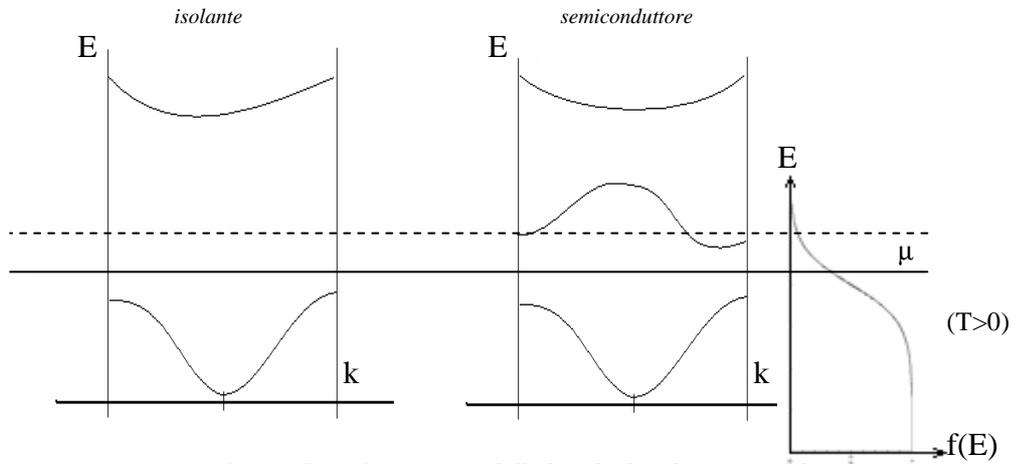


fig.XII.7 configurazione delle bande di valenza e conduzione in un conduttore e in un isolante

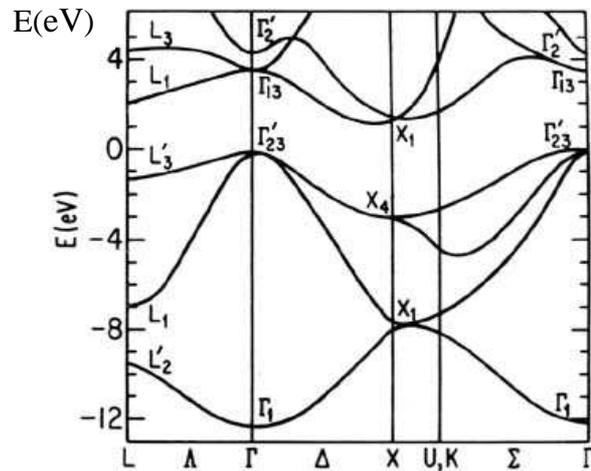


fig.XII.8 diagramma a bande del Si

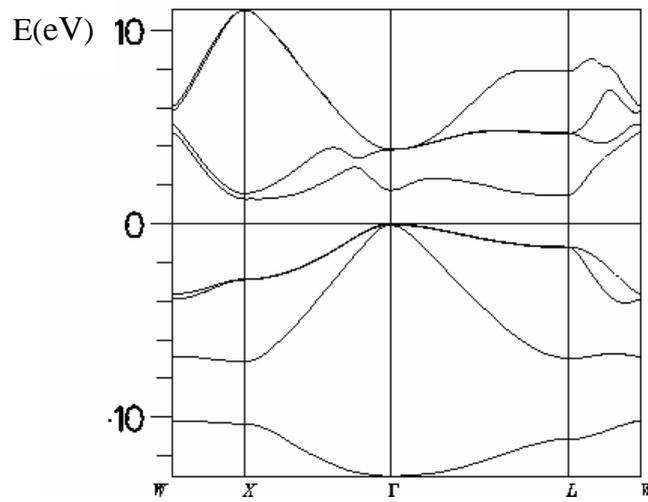


fig.XII.9 diagramma a bande del GaAs

## Capitolo XIII

# Densità di energia e di stati nella teoria di Block

Ricordiamo innanzitutto che la definizione della funzione densità degli stati deriva dalla seguente relazione

$$D(E)dE = 2 \frac{N_E}{V} dE$$

(XIII.1)

avendo indicato con  $N_E$  il numero di livelli energetici con energia compresa tra  $E$  e  $E+dE$ . Il fattore 2 indica l'occupazione di due elettroni con spin opposto di ciascun autostato dell'energia, pertanto la quantità  $2N_E = N(E)$  rappresenta il numero di elettroni contenuto nell'intervallo

di energia ( $E, E+dE$ ) analogamente a quanto definito nell'ambito della teoria di Sommerfeld. In quest'ambito occorre però considerare un aspetto particolare in quanto la presenza di diverse bande di energia (relazioni di dispersione dei singoli autovalori) fa sì che in un intervallo di energia ( $E, E+dE$ ) diano contributo alla densità totale diverse relazioni di dispersione secondo quanto schematicamente rappresentato in figura.

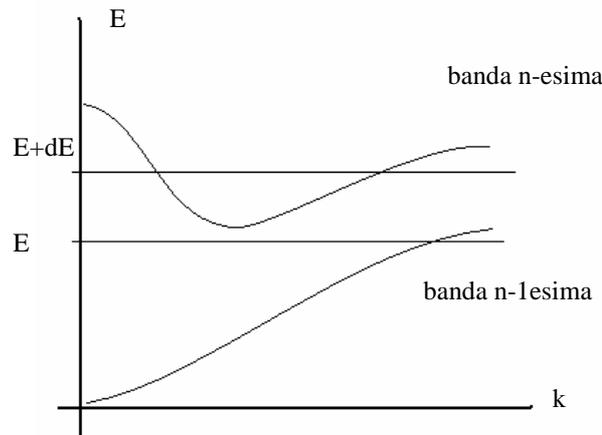


fig.XIII.1 esempio di relazioni di dispersione

Occorrerà pertanto porre

$$D(E) = \sum_{n=1}^p D_n(E) \quad (\text{XIII.2})$$

essendo  $p$  il numero di relazioni contenute nell'intervallo di energia prima considerato. Per ciascuna banda di energia si avrà quindi una densità di stati  $D(E)$  che si otterrà secondo il procedimento qui di seguito specificato.

La relazione di dispersione relativa alla banda  $n$ -esima genera, nello spazio delle  $\underline{k}$ , una iper-superficie qualora si consideri il luogo degli stati della banda  $n$ -esima caratterizzati dallo stesso valore di energia  $E$ . Si

considerino pertanto due iper-superfici di questo genere relative rispettivamente alle energie  $E$  ed  $E+dE$ , rappresentate schematicamente in figura. Il volume tra loro contenuto conterrà tutti gli stati aventi energia compresa tra  $E$  e  $E+dE$  e appartenenti alla banda  $n$ -esima.

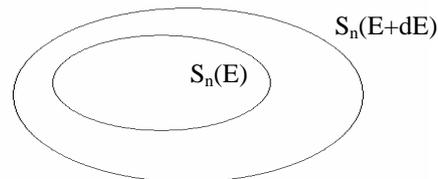


fig.XIII.2 ipersuperfici isoenergetiche

Per individuarne il numero occorrerà quindi calcolare tale volume e dividerlo per il volume elementare associato a ciascuno dei singoli stati, dato da

$$|\Delta k| = \frac{(2\pi)^3}{V} \tag{XIII.3}$$

con  $V$  volume totale del cristallo. Sia

$$dV_n(E) = dS_n(E) \delta_n(E) \tag{XIII.4}$$

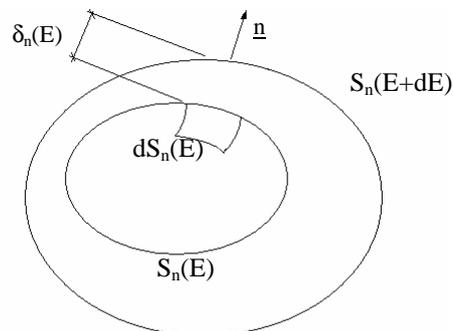


fig.XIII.3 schema del calcolo del volume compreso tra le superfici

essendo  $dS_n(E)$  un elemento infinitesimo della superficie  $S_n(E)$  e  $\delta_n(E)$  la distanza tra le due iper-superfici misurata lungo la normale all'elemento  $dS_n(E)$ . In tal modo il volume delimitato sarà semplicemente

$$V_n(E) = \int_{S_n(E)} dV_n(E) \quad (\text{XIII.5})$$

Si ricordi inoltre che il differenziale dell'energia lungo la normale si ottiene dalla derivata direzionale della relazione di dispersione  $E_n(\underline{k})$

$$\frac{\partial}{\partial n} E_n(\underline{k}) = \nabla_k E_n(\underline{k}) \cdot \underline{n} \quad (\text{XIII.6})$$

infatti moltiplicando per la distanza  $\delta_n$  si ha

$$\frac{\partial}{\partial n} E_n(\underline{k}) \delta_n = \nabla_k E_n(\underline{k}) \cdot \underline{n} \delta_n = |\nabla_k E_n(\underline{k})| \delta_n = dE \quad (\text{XIII.7})$$

in virtù del parallelismo tra  $\nabla_k E_n(\underline{k})$  e  $\underline{n}$ , quindi

$$\delta_n(E) = \frac{dE}{|\nabla_k E_n(\underline{k})|} \quad (\text{XIII.8})$$

La (XIII.4) allora diventa

$$dV_n(E) = dS_n(E) \delta_n(E) = dS_n(E) \frac{dE}{|\nabla_k E_n(\underline{k})|} \quad (\text{XIII.8})$$

Il volume totale tra le superfici sarà dato, come detto in precedenza, dall'integrale della (XIII.4) su tutta la superficie  $S_n(E)$

$$V_n(E) = \int_{S_n(\underline{k})} dV_n(E) = \int_{S_n(\underline{k})} dS_n(E) \delta_n(E) = \int_{S_n(\underline{k})} dS_n(E) \frac{dE}{|\nabla_{\underline{k}} E_n(\underline{k})|} \quad (\text{XIII.9})$$

pertanto il numero di stati per la banda n-esima si ottiene dividendo tale volume per il volume elementare associato al singolo stato

$$N_E = \frac{V}{8\pi^3} \int_{S_n(\underline{k})} dS_n(E) \frac{dE}{|\nabla_{\underline{k}} E_n(\underline{k})|} \quad (\text{XIII.10})$$

Questo rappresenta il numero di autostati dell'energia della banda n-esima con valore compreso tra E e E+dE. La densità degli stati nella banda n-esima, compreso il numero di spin, sarà quindi data

$$D_n(E) = 2 \frac{N_E}{V} = \frac{1}{4\pi^3} \int_{S_n(\underline{k})} \frac{dS_n(E)}{|\nabla_{\underline{k}} E_n(\underline{k})|} \quad (\text{XIII.11})$$

Per avere la densità di stati complessiva basterà effettuare la sommatoria

$$D(E) = \sum_{n=1}^p \frac{1}{4\pi^3} \int_{S_n(\underline{k})} \frac{dS_n(E)}{|\nabla_{\underline{k}} E_n(\underline{k})|}. \quad (\text{XIII.12})$$

Appare evidente quindi che per conoscere la densità di energia del sistema di elettroni è necessario e sufficiente conoscere la struttura a bande, cioè come il modo con cui le autosoluzioni dell'operato Hamiltoniano cambiano al variare di  $\underline{k}$  e del numero di banda a causa della simmetria e periodicità del reticolo cristallino.

La procedura qui esposta generalizza quella utilizzata nel caso della teoria di Sommerfeld; essa è quindi applicabile a questo caso in cui si ha una unica relazione di dispersione. In tal caso infatti dalla (VI.24) si ricava

$$\nabla_k E(K) = \frac{\hbar^2 k}{m} \quad (\text{XIII.13})$$

quindi

$$D(E) = \frac{m}{4\pi^3 \hbar^2} \int_{S(\underline{k})} \frac{dS}{k} = \frac{m}{4\pi^3 \hbar^2} 4\pi K^2 = \frac{mk}{\pi^2 \hbar^2} \quad (\text{XIII.14})$$

essendo  $S(\underline{k})$  la iper-superficie che si ottiene dal luogo dei punti  $\hbar^2 k^2 / 2m = E = \text{costante}$  che rappresenta una superficie sferica nello spazio delle  $K$ . Ricaviamo anche

$$k = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} \quad (\text{XIII.15})$$

che sostituita nella (XIII.14) fornisce

$$D(E) = D(k) = \frac{m}{\pi^2 \hbar^2} \frac{\sqrt{E} \sqrt{2m}}{\hbar} = \frac{1}{2\pi^2} \left( \frac{2m}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \sqrt{E}. \quad (\text{XVII.16})$$

Come si può ben vedere, tale espressione corrisponde alla (VII.14) ed evidenzia la validità generale della procedura descritta, in quanto la teoria di Sommerfeld è un caso limite della teoria di Block (il potenziale è nullo e quindi periodico).

Occorre osservare che il  $\nabla_k E(k)$  presente a denominatore nella (XIII.12) si annulla in corrispondenza di ogni punto stremale della legge di dispersione. Pertanto l'integrale in tali punti diverge e determina la presenza di singolarità nelle funzioni  $D_n(E)$ . Infatti si può dimostrare che tali singolarità, dette di Van Hove, sono integrabili e determinano punti di discontinuità (cuspidi) nella densità degli stati  $D_n(E)$ . Il problema

comunque diventa serio quando occorre usare l'espansione di Sommerfeld; in tal caso infatti la presenza di tali discontinuità può inficiare il calcolo dell'espansione in quanto essa richiede il calcolo delle derivate di ordine superiore delle densità degli stati.

Quando una banda ha un minimo o un massimo si ha che il  $\nabla_k E(k)$  va a zero e l'integrale nella (XIII.11) diverge. Ogni volta che accade una situazione simile la  $D_n(E)$  presenta delle singolarità, e in particolare delle cuspidi, dette di Van Hove. Si dimostra che poiché l'integrale è triplo, con un vincolo, queste singolarità sono integrabili. Il problema che si pone sta nell'espansione di Sommerfeld il cui calcolo può essere inficiato dalla presenza di discontinuità nelle derivate di ordine superiore della densità di energia.

## Capitolo XIV

# Equazione di Schrödinger nello spazio reciproco

Si consideri l'equazione di Schrödinger (X.1) e la funzione d'onda di Bloch (XI.22) soluzione dell'equazione per un potenziale periodico. Come si già detto la funzione d'onda elettronica si ottiene come sovrapposizione di onde di Bloch

$$\Psi(\underline{r}) = \sum_{\underline{k}} \Psi_{\underline{k}}(\underline{r})$$

(XIV.1)

essendo  $\Psi_{\underline{k}}(\underline{r}) = u_{\underline{k}}(\underline{r}) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$  e  $u_{\underline{k}}(\underline{r})$  periodica con la periodicità del reticolo diretto. Pertanto la funzione  $u_{\underline{k}}(\underline{r})$  può essere espansa secondo Fourier

$$u_{\underline{k}}(\underline{r}) = \sum_{\underline{G}} u_{\underline{k}}^{\underline{G}} e^{i\underline{G}\cdot\underline{r}} \quad (\text{XIV.2})$$

con  $\underline{G}$  vettore del reticolo reciproco. Infatti considerando  $\underline{R}$ , vettore del reticolo diretto, si ha

$$u_{\underline{k}}(\underline{r} + \underline{R}) = \sum_{\underline{G}} u_{\underline{k}}^{\underline{G}} e^{i\underline{G}\cdot(\underline{r} + \underline{R})} = \sum_{\underline{G}} u_{\underline{k}}^{\underline{G}} e^{i\underline{G}\cdot\underline{r}} e^{i\underline{G}\cdot\underline{R}} = \sum_{\underline{G}} u_{\underline{k}}^{\underline{G}} e^{i\underline{G}\cdot\underline{r}} e^{i2\pi n} = \sum_{\underline{G}} u_{\underline{k}}^{\underline{G}} e^{i\underline{G}\cdot\underline{r}} = u_{\underline{k}}(\underline{r}) \quad (\text{XIV.3})$$

Ragionando, per semplicità, in una dimensione l'equazione di Schrödinger appare come

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V_L(x) \right] \Psi_{\underline{k}}(x) = E \Psi_{\underline{k}}(x) \quad (\text{XIV.4})$$

e l'onda di Bloch

$$\Psi_{\underline{k}}(x) = e^{ikx} \sum_{\underline{G}} u_{\underline{k}}^{\underline{G}} e^{i\underline{G}x} = \sum_{\underline{G}} u_{\underline{k}}^{\underline{G}} e^{i(\underline{k} + \underline{G})x} \quad (\text{XIV.5})$$

avendo sviluppato la funzione  $\Psi_{\underline{k}}(x)$  secondo la (XIV.2). La (XIV.5) evidenzia che l'onda di Bloch altro non è che una sovrapposizione di particolari onde piane, ossia di quelle i cui vettori d'onda differiscono dal  $\underline{k}$  per un vettore del reticolo reciproco.

Poiché anche il potenziale è periodico, sarà anch'esso sviluppabile in serie di Fourier

$$V_L(x) = \sum_{\underline{G}'} V_{\underline{G}'} e^{i\underline{G}'x} \quad (\text{XIV.6})$$

Derivando due volte la (XIV.5) e inserendola insieme alla (XIV.6) nella (XIV.4) si ottiene

$$\begin{aligned}
& \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V_L(x) \right] \sum_G u_{n,\underline{k}}^G e^{i(k+G)x} = E \sum_G u_{n,\underline{k}}^G e^{i(k+G)x} \\
& \sum_G \left[ \frac{\hbar^2}{2m} (k+G)^2 + \sum_{G'} V_{G'} e^{iG'x} \right] u_{n,\underline{k}}^G e^{i(k+G)x} = E \sum_G u_{n,\underline{k}}^G e^{i(k+G)x} \\
& \frac{\hbar^2}{2m} \sum_G (k+G)^2 u_{n,\underline{k}}^G e^{i(k+G)x} + \sum_G \sum_{G'} V_{G'} u_{n,\underline{k}}^G e^{i(k+G+G')x} = E \sum_G u_{n,\underline{k}}^G e^{i(k+G)x}
\end{aligned} \tag{XIV.7}$$

Nel termine potenziale è possibile sostituire  $G''=G+G'$  anch'esso appartenente al reticolo reciproco; cambiando inoltre l'ordine della sommatoria tale termine diventa

$$\sum_{G''} \sum_G V_{(G''-G)} u_{n,\underline{k}}^G e^{i(k+G'')x} \tag{XIV.8}$$

Poichè si tratta sempre di vettori del reticolo reciproco, è possibile rinominare i termini  $G$   $G''$  nel primo termine del primo membro e nel secondo membro nell'equazione (XIV.7). Questa diventa

$$\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{G''} (k+G'')^2 u_{n,\underline{k}}^{G''} e^{i(k+G'')x} + \sum_{G''} \sum_G V_{(G''-G)} u_{n,\underline{k}}^G e^{i(k+G'')x} = E \sum_{G''} u_{n,\underline{k}}^{G''} e^{i(k+G'')x} \tag{XIV.9}$$

e, dopo alcuni passaggi

$$\begin{aligned}
& \sum_{G''} \left[ \frac{\hbar^2}{2m} (k+G'')^2 u_{n,\underline{k}}^{G''} + \sum_G V_{(G''-G)} u_{n,\underline{k}}^G \right] e^{i(k+G'')x} = \sum_{G''} (E u_{n,\underline{k}}^{G''}) e^{i(k+G'')x} \\
& \sum_{G''} \left[ \frac{\hbar^2}{2m} (k+G'')^2 u_{n,\underline{k}}^{G''} + \sum_G V_{(G''-G)} u_{n,\underline{k}}^G - E u_{n,\underline{k}}^{G''} \right] e^{i(k+G'')x} = 0
\end{aligned} \tag{XIV.10}$$

Affinchè tale sommatoria sia nulla, devono essere nulli tutti i singoli addendi corrispondenti a ciascun  $G''$

$$\begin{aligned} \frac{\hbar^2}{2m}(k + G'')^2 u_{n,k}^{G''} + \sum_G V_{(G''-G)} u_{n,k}^G - E u_{n,k}^{G''} = 0 &\Rightarrow \\ \Rightarrow \left[ \frac{\hbar^2}{2m}(k + G'')^2 - E \right] u_{n,k}^{G''} + \sum_G V_{(G''-G)} u_{n,k}^G = 0 & \end{aligned}$$

(XIV.11)

Si è quindi trasformata l'equazione di Schrödinger in una equazione algebrica nello spazio reciproco in cui le incognite  $u_{n,k}^G$  e  $u_{n,k}^{G''}$  sono i coefficienti, in genere complessi, dello sviluppo di Fourier della funzione di Bloch.

In particolare si osservi che tale equazione lega ciascun coefficiente associato a un particolare vettore del reticolo reciproco  $G''$  a tutti gli altri coefficienti associati agli altri vettori del reticolo reciproco. Tale equazione quindi determina un set di equazioni algebriche, una per ogni vettore del reticolo reciproco e andrà risolta limitando i coefficienti dell'espansione ad un certo numero. Infatti in ogni equazione per la presenza della sommatoria su  $G$  si dovrebbero a rigore avere infiniti addendi; in pratica però si riscontra che l'espansione può essere limitata ad un numero finito di termini, trascurando i termini successivi senza che ciò comporti errori apprezzabili.

Il sistema di equazioni algebriche ammette soluzioni non banali se il determinante della matrice associata è nullo. Il numero di soluzioni trovate (gli autovalori  $E$ ) sarà dato dalla dimensione scelta del sistema.

Spesso accade che anche sistemi modellati con tre onde piane, che danno luogo a un sistema di tre equazioni algebriche è abbastanza affidabile e restituisce una buona descrizione fisica.

## Capitolo XV

### Conduzione elettronica

#### *XV.1 Dinamica del vettore d'onda per un elettrone libero*

Nell'approssimazione di Sommerfeld si è trovato che  $\hbar \underline{k} = m \underline{v}$  è una costante del moto. La velocità degli elettroni è quindi pari a

$$\underline{v} = \frac{\hbar \underline{k}}{m}$$

(XV.1)

ed è anch'essa costante. Volendo pertanto calcolare la velocità di deriva degli elettroni mediante la media statistica calcolata sugli stati occupati si otterrà un valore chiaramente nullo. La velocità degli elettroni di Sommerfeld essendo orientata secondo tutte le direzioni nello spazio

delle  $\underline{k}$  (isotropia degli stati occupati) comporterà quindi un trasporto di carica netto pari a zero. Ciò è corrispondente a quanto ci si aspetta in quanto è evidente che in assenza di un campo esterno la corrente elettronica dovrà essere nulla.

Considerando un campo elettrostatico applicato al gas di elettroni come riportato in figura. La sfera di Fermi nello spazio delle  $\underline{k}$  rappresentata nella stessa figura avrà un raggio  $k_f$  legato all'energia di Fermi dalla relazione (VI.29).

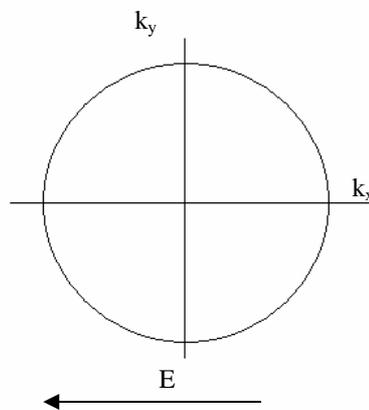


fig.XV.1 sfera di Fermi e campo esterno applicato

Poiché la quantità di moto è  $\hbar \underline{k}$ , la sua derivata fornirà la forza applicata.

Cioè

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t}(\hbar \underline{k}) &= -e \underline{E} \\ \hbar \dot{\underline{k}} &= -e \underline{E} \end{aligned} \tag{XV.2}$$

Infatti essendo  $\hbar \underline{k}$  il valore di aspettazione della quantità di moto la sua derivata temporale si ottiene come già visto in precedenza dalla relazione

$$\frac{d}{dt} \langle \hat{p} \rangle = \frac{i}{\hbar} \int \Psi^* [\hat{H}, \hat{p}] \Psi dV \tag{XV.3}$$

Ricordando che in presenza di un campo elettrostatico orientato concordemente con l'asse x l'Hamiltoniana di singolo elettrone è data da

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + eEx \quad (\text{XV.4})$$

dove  $\hat{H}_0$  è l'Hamiltoniana di elettrone libero che commuta con l'autovalore  $\hat{p}$ , si ha

$$\frac{d}{dt} \langle \hat{p} \rangle = \frac{i}{\hbar} \int \Psi^* \left[ eEx, \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} \right] \Psi dV \quad (\text{XV.5})$$

avendo rappresentato l'operatore  $\hat{p}$  lungo l'asse x. Sviluppando il commutatore si ottiene

$$\frac{d}{dt} \langle \hat{p} \rangle = eE \left[ \int \Psi^* x \frac{\partial \Psi}{\partial x} dV - \int \Psi^* \frac{\partial (x\Psi)}{\partial x} dV \right] = -eE \quad (\text{XV.6})$$

Integrando la (XV.2) si avrà

$$\underline{k}(t) = \underline{k}(0) - \frac{e}{\hbar} \underline{E} \Delta t \quad (\text{XV.7})$$

che mostra la legge di variazione temporale del vettore d'onda  $\underline{k}$  di un elettrone di Sommerfeld dovuta all'introduzione di un capo elettrostatico. La variazione del vettore d'onda può essere rappresentata graficamente mediante una traslazione della sfera di Fermi nello spazio delle  $\underline{k}$  in verso opposto al campo. Ciò è possibile in quanto si è già sottolineato il fatto che esiste una corrispondenza tra una direzione dello spazio delle  $\underline{k}$  e un set di piani nello spazio reale. Si osserva dalla (XV.7) che la coordinata  $k_x$  del vettore d'onda aumenta con una legge di dipendenza lineare dal tempo. Ciò corrisponderà quindi ad una velocità di traslazione degli

elettroni crescente linearmente (moto rettilineo uniformemente accelerato lungo la direzione del campo) che comporterebbe una intensità di corrente parimenti crescente linearmente con il tempo in chiaro contrasto con l'esperienza che, al contrario, mostra una corrente di conduzione costante e proporzionale al campo elettrico. La discrepanza tra il modello e l'esperienza venne attribuita da Sommerfeld all'effetto degli urti tra gli elettroni e gli ioni del reticolo cristallino i cui effetti non erano inclusi nella teoria. Tuttavia, come vedremo tra breve, sebbene l'intuizione di Sommerfeld riguardo il ruolo degli ioni fosse giusta, i risultati sperimentali non possono essere spiegati come effetto di semplici urti tra elettroni e ioni del reticolo cristallino ritenuti fermi.

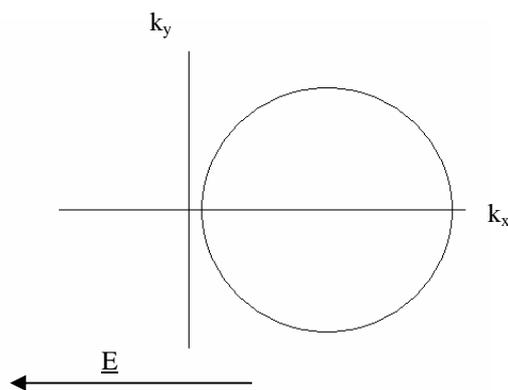


fig.XV.2 dinamica traslazionale della sfera di Fermi

### *XV.2 Dinamica del vettore d'onda e velocità per un elettrone di Bloch*

Quanto appena affermato trova riscontro immediato qualora si affronti il problema della conduzione elettronica nella teoria di Bloch. Si vedrà infatti qui di seguito che nonostante questa teoria contenga l'interazione elettrone-ione non è in grado di spiegare le leggi sperimentali di conduzione elettrica ritenendo che il potenziale reticolare sia perfettamente periodico (ioni fermi).

Innanzitutto si ricordi che nel modello di Bloch, in assenza di campi esterni, il vettore d'onda  $\underline{k}$  è una costante del moto ma la quantità  $\hbar \underline{k}$  non è più autovalore della quantità di moto. Inoltre si può dimostrare che la velocità di un'onda di Bloch, ossia la velocità di un elettrone rappresentato da un'autofunzione di Bloch, vale

$$\underline{v}_{n,\underline{k}_0} = \left. \frac{1}{\hbar} \nabla_{\underline{k}} E_{n,\underline{k}} \right|_{\underline{k}=\underline{k}_0} \quad (\text{XV.8})$$

Infatti, poniamo

$$\hat{v} = \frac{1}{m} \hat{p} = \frac{\hbar}{im} \nabla \quad (\text{XV.9})$$

e calcoliamone il valore di aspettazione

$$\langle \hat{v} \rangle = \frac{\hbar}{im} \int \Psi^* \nabla \Psi dV \quad (\text{XV.10})$$

in cui  $\Psi$  sia una onda di Bloch. A tal proposito si ricordi che

$$\nabla \Psi = ik e^{ik \cdot r} u(\underline{r}) + e^{ik \cdot r} \nabla u(\underline{r}) \quad (\text{XV.11})$$

pertanto

$$\langle \hat{v} \rangle = \int u_{n,\underline{k}}^*(\underline{r}) (\nabla + ik) u_{n,\underline{k}}(\underline{r}) dV \quad (\text{XV.12})$$

Avendo ottenuto il valore di aspettazione della velocità ricordiamo l'espressione dell'energia dello stato di Bloch caratterizzata dai numeri quantici  $n$  e  $k$

$$E_{n,\underline{k}} = \int u_{n,\underline{k}}^*(\underline{r}) \left[ \frac{\hbar^2}{2m} \left( \underline{k} + \frac{\nabla}{i} \right)^2 + V_L(\underline{r}) \right] u_{n,\underline{k}}(\underline{r}) dV \quad (\text{XV.13})$$

Effettuando adesso il gradiente rispetto a  $\underline{k}$  di questa funzione di dispersione si ottiene

$$\begin{aligned} \nabla_{\underline{k}} E_{n,\underline{k}} &= \nabla_{\underline{k}} \left\{ \int u_{n,\underline{k}}^*(\underline{r}) \left[ \frac{\hbar^2}{2m} \left( \underline{k} + \frac{\nabla}{i} \right)^2 + V_L(\underline{r}) \right] u_{n,\underline{k}}(\underline{r}) dV \right\} = \\ &= \nabla_{\underline{k}} \left\{ \int u_{n,\underline{k}}^*(\underline{r}) \left[ \frac{\hbar^2}{2m} \left( k^2 + \frac{2\underline{k}\nabla}{i} - \nabla^2 \right) + V_L(\underline{r}) \right] u_{n,\underline{k}}(\underline{r}) dV \right\} \end{aligned} \quad (\text{XV.14})$$

e osservando che il gradiente rispetto a  $\underline{k}$  non si applica né alle funzioni d'onda che sono dipendenti da  $\underline{r}$  (e solo parametricamente da  $\underline{k}$ ), né al potenziale  $V_L(\underline{r})$  e neanche all'operatore  $\nabla$ , si ottiene

$$\nabla_{\underline{k}} E_{n,\underline{k}} = \frac{\hbar^2}{m} \int u_{n,\underline{k}}^*(\underline{r}) (\nabla + i\underline{k}) u_{n,\underline{k}}(\underline{r}) dV \quad (\text{XV.15})$$

che confrontata con il valore di aspettazione della velocità restituisce

$$\underline{v}_{n,\underline{k}} = \frac{1}{\hbar} \nabla_{\underline{k}} E_{n,\underline{k}} \quad (\text{XV.16})$$

Tale valore di aspettazione può essere interpretato in base al concetto di velocità di gruppo se si considera che una funzione d'onda elettronica si ottiene dalla sovrapposizione di funzioni di Bloch. Tale sovrapposizione, come ampiamente discusso in precedenza, è anch'essa soluzione dell'equazione di Schrödinger. A tal fine si consideri la soluzione

dell'equazione di Schrödinger dipendente dal tempo in un potenziale cristallino periodico che si può scrivere come

$$\Psi_{n,\underline{k}}(\underline{r},t) = u_{n,\underline{k}}(\underline{r}) e^{i\left(\underline{k}\cdot\underline{r} - \frac{E}{\hbar}t\right)} \quad (\text{XV.17})$$

$$\hat{H} \Psi_{n,\underline{k}}(\underline{r},t) = i\hbar \frac{d}{dt} \Psi_{n,\underline{k}}(\underline{r},t) = E \Psi_{n,\underline{k}}(\underline{r},t) \quad (\text{XV.18})$$

Si supponga di avere una sovrapposizione di onde di Bloch aventi vettori d'onda contenuti in un intorno del vettore d'onda  $\underline{k}_0$ . Sviluppando quindi in serie di Fourier e arrestandosi al primo ordine, la generica onda componente può essere esplicitata come

$$\Psi_k(\underline{r},t) = u(\underline{r})_k e^{i\left(\underline{k}_0\cdot\underline{r} + \underline{\Delta k}\cdot\underline{r} - \frac{E(\underline{k}_0)}{\hbar}t - \frac{\partial E(\underline{k}_0)}{\partial \underline{k}} \frac{t}{\hbar} \cdot \underline{\Delta k}\right)} \quad (\text{XV.19})$$

L'onda complessiva sovrapposizione delle onde di Bloch sarà data integrando la generica onda sui vettori d'onda  $\underline{k}$

$$\Psi(\underline{r},t) = \int_k \Psi_k(\underline{r},t) d\underline{k} = e^{i\left(\underline{k}_0\cdot\underline{r} - \frac{E(\underline{k}_0)}{\hbar}t\right)} \int_k u_k(\underline{r}) e^{i\left(\frac{\underline{\Delta k}\cdot\underline{r} - \nabla_k E(\underline{k})}{\hbar} \Big|_{\underline{k}_0} t + \underline{\Delta k}\right)} d\underline{k}. \quad (\text{XV.20})$$

Si ottiene quindi un pacchetto di onde piane la cui velocità di gruppo è data da

$$\underline{v}_g = \frac{\underline{r}}{t} = \frac{1}{\hbar} \nabla_k E(\underline{k}) \Big|_{\underline{k}_0} \quad (\text{XV.22})$$

Si osserva quindi che il valore di aspettazione della velocità di un elettrone di Bloch altro non è che la velocità di gruppo di una sovrapposizione di onde di Bloch centrate sul vettore d'onda  $\underline{k}_0$ .

La potenza che l'elettrone acquista dal campo esterno è data da

$$\frac{\partial E(\underline{k})}{\partial t} = \frac{dE(\underline{k})}{d\underline{k}} \frac{d\underline{k}}{dt} = -e\underline{E} \cdot \underline{v}(\underline{k}) \quad (\text{XV.23})$$

tale calcolo ha senso in quanto per l'onda di Bloch in un potenziale periodico  $\underline{k}$  non è più costante nel tempo. Quindi, ricordando la (XV.8)

$$\nabla_{\underline{k}} E(\underline{k}) \dot{\underline{k}} = -\frac{e\underline{E}}{\hbar} \cdot \nabla_{\underline{k}} E(\underline{k}) \quad (\text{XV.24})$$

cioè semplificando

$$\hbar \dot{\underline{k}} = -e\underline{E} \quad (\text{XV.25})$$

si arriva quindi alla stessa espressione ottenuta nella teoria di Sommerfield ma che in questo contesto assume un significato concettualmente diverso, in quanto  $\hbar \underline{k}$  non rappresenta più la quantità di moto. Se si osserva però che derivando tale quantità rispetto al tempo si ottengono le forze esterne, si può pensare a  $\hbar \underline{k}$  come una quantità di moto complessiva del sistema, e non della singola onda. Per questo motivo è stata ribattezzata *momento cristallino*.

Le considerazioni svolte nel paragrafo precedente sono pertanto ancora valide nell'ambito della teoria di Bloch. Si osserva infatti che anche in questo caso una dinamica del vettore  $\underline{k}$  come quella ottenuta conduce alla definizione di una intensità di corrente dipendente linearmente dal tempo e quindi difforme rispetto ai risultati sperimentali.

Ciò accade nonostante che nel modello di Bloch sia tenuto in conto l'interazione elettrone-ione mediante un potenziale cristallino periodico.

### XV.3 Valore di aspettazione di $\hat{p}$ per un elettrone di Bloch

Come già visto, il valore di aspettazione della quantità di moto per l'onda di Bloch vale

$$\begin{aligned} \langle \hat{p} \rangle &= \int_V \Psi_{n,k}^*(\underline{r}) \frac{\hbar}{i} \nabla \Psi_{n,k}(\underline{r}) dV = \\ &= \int_V e^{-i(\underline{k}\cdot\underline{r})} u_{n,\underline{k}}^*(\underline{r}) \frac{\hbar}{i} \left( i\underline{k} e^{i(\underline{k}\cdot\underline{r})} u_{n,\underline{k}}(\underline{r}) + e^{i(\underline{k}\cdot\underline{r})} \nabla u_{n,\underline{k}}(\underline{r}) \right) dV \end{aligned} \quad (\text{XV.25})$$

riprendendo la (XIV.2) è possibile esprimere la funzione  $u_{n,\underline{k}}(\underline{r})$  in serie di Fourier

$$u_{n,\underline{k}}(\underline{r}) = \sum_{\underline{G}} u_{n,\underline{k}}^{\underline{G}} e^{i\underline{G}\cdot\underline{r}} \quad (\text{XV.26})$$

quindi il gradiente, che si trasferisce solo sull'esponenziale, varrà

$$\nabla u_{n,\underline{k}}(\underline{r}) = \sum_{\underline{G}} u_{n,\underline{k}}^{\underline{G}} i\underline{G} e^{i\underline{G}\cdot\underline{r}} \quad (\text{XV.27})$$

e, sostituendo nella (XV.25)

$$\begin{aligned} \langle \hat{p} \rangle &= \frac{\hbar}{i} \int_V e^{-i(\underline{k}\cdot\underline{r})} \left[ \sum_{\underline{G}'} u_{n,\underline{G}'}^{\underline{G}} * e^{-i\underline{G}'\cdot\underline{r}} \right] \\ &\quad \left( i\underline{k} e^{i(\underline{k}\cdot\underline{r})} \sum_{\underline{G}} u_{n,\underline{k}}^{\underline{G}} e^{i\underline{G}\cdot\underline{r}} + e^{i(\underline{k}\cdot\underline{r})} \sum_{\underline{G}} u_{n,\underline{k}}^{\underline{G}} i\underline{G} e^{i\underline{G}\cdot\underline{r}} \right) dV = \\ &= \frac{\hbar}{i} \int_V \left[ \sum_{\underline{G}'} u_{n,\underline{G}'}^{\underline{G}} * e^{-i(\underline{G}'+\underline{k})\cdot\underline{r}} \right] \sum_{\underline{G}} u_{n,\underline{k}}^{\underline{G}} i(\underline{G} + \underline{k}) e^{i(\underline{G}+\underline{k})\cdot\underline{r}} dV = \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= \frac{\hbar}{i} \sum_{\underline{G}} \sum_{\underline{G}'} u_{n,\underline{k}}^{G'} * i(\underline{G} + \underline{k}) u_{n,\underline{k}}^{\underline{G}} \int_V e^{-i(\underline{G}'+\underline{k})\cdot r} e^{i(\underline{G}+\underline{k})\cdot r} dV = \\
&= \frac{\hbar}{i} \sum_{\underline{G}} \sum_{\underline{G}'} u_{n,\underline{k}}^{G'} * i(\underline{G} + \underline{k}) u_{n,\underline{k}}^{\underline{G}} \int_V e^{-i(\underline{G}'-\underline{G})\cdot r} dV =
\end{aligned}
\tag{XV.28}$$

L'integrale che compare nella (XV.28) rappresenta la trasformata di Fourier di una costante, cioè una delta di Dirac, diversa da zero solo per  $G'=G$ . Di conseguenza la doppia sommatoria perde di significato, trasformandosi in una singola sommatoria su  $\underline{G}$ . Quindi

$$\langle \hat{p} \rangle = \frac{\hbar}{i} \sum_{\underline{G}} i(\underline{G} + \underline{k}) |u_{n,\underline{k}}^{\underline{G}}|^2 = \hbar \sum_{\underline{G}} (\underline{G} + \underline{k}) |u_{n,\underline{k}}^{\underline{G}}|^2
\tag{XV.29}$$

Emerge quindi che il valore di aspettazione della quantità di moto è allora dato dalla sommatoria di  $\hbar(\underline{G} + \underline{k})$  pesata mediante il  $|u_{n,\underline{k}}^{\underline{G}}|^2$ . La (XV.29) si può quindi interpretare in termini probabilistici dato che la funzione d'onda di Bloch altro non è che una sovrapposizione di onde piane con vettori d'onda pari a  $(\underline{G} + \underline{k})$ . Infatti qualora l'onda piana avente vettore d'onda  $(\underline{G} + \underline{k})$  fosse soluzione dell'equazione di Schrödinger (modello di Sommerfeld) la quantità di moto sarebbe  $\hbar(\underline{G} + \underline{k})$ . Ciò vuol dire che a secondo membro della (XV.29) si ha una somma di quantità di moto che competerebbero alle onde piane componenti pesate con un termine che viene ad assumere il significato di probabilità che l'onda di Bloch collapsi in un'onda piana. In altre parole l'osservabile in questione, la quantità di moto, è dato da una sovrapposizione delle quantità di moto di ogni singola onda componente ognuna presa con una sua probabilità di occupazione. Sotto quest'ottica

quindi nell'effettuare una misura del sistema si otterrà di volta in volta un particolare valore del momento cristallino con probabilità data da  $\left|u_{n,\underline{k}}^G\right|^2$ .

Alla luce di quanto ottenuto si osserva che la legge che regola la dinamica dell'elettrone va interpretata non in termini strettamente classici in quanto  $\hbar\underline{k}$  non rappresenta la quantità di moto di singolo elettrone, quanto in termini più strettamente quantistici riconoscendo che  $\hbar\underline{k}$  rappresenta il cosiddetto momento cristallino.

Per spiegare meglio questa affermazione consideriamo il caso di due elettroni interagenti (mediante interazione elettrostatica) che, ovviamente, non rientra nell'ambito della teoria di singolo elettrone fin'ora esposta. Si ricordi infatti che sia nella teoria di Bloch che in quella di Sommerfeld l'ipotesi di lavoro di singolo elettrone esclude dal modello le interazioni elettrone-elettrone.

Sia pertanto  $\Psi(\underline{r}_1, \underline{r}_2)$  una autofunzione soluzione dell'equazione di Schrödinger per il sistema costituito dai due elettroni; tale funzione è soluzione dell'equazione di Schrödinger nel caso in cui essa comprenda l'interazione elettrone-ione e il termine di Hartree-Fock che tiene in debito conto anche del principio di Pauli (autofunzione antisimmetrica). Se il potenziale ionico ha proprietà di simmetria traslazionali (reticolo cristallino), analogamente a quanto fatto per la funzione di singolo elettrone, è possibile applicare all'autofunzione  $\Psi(\underline{r}_1, \underline{r}_2)$  l'operatore di traslazione  $\hat{T}_R$  che, per la proprietà di simmetria traslazionale, deve restituire la stessa autofunzione a meno di un fattore di fase.

$$\hat{T}_R \Psi(\underline{r}_1, \underline{r}_2) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \Psi(\underline{r}_1, \underline{r}_2) \quad (\text{XV.30})$$

Consideriamo adesso i due elettroni distanti sufficientemente, dopo aver interagito intimamente (processo d'urto), in modo che possano considerarsi indipendenti. In tal caso il sistema è composto da sistemi indipendenti e pertanto, come già spiegato nel primo capitolo, le funzioni d'onda si fattorizzano in modo che l'autofunzione del sistema sia data dal prodotto delle due autofunzioni di singolo elettrone.

$$\Psi(\underline{r}_1, \underline{r}_2) = \Psi_1(\underline{r}_1)\Psi_2(\underline{r}_2) \quad (\text{XV.31})$$

Imponendo analogamente alla (XV.30) l'operatore di traslazione

$$\hat{T}_{\underline{R}}[\Psi_1(\underline{r}_1)\Psi_2(\underline{r}_2)] = e^{i\mathbf{k}_1 \cdot \underline{R}}\Psi_1(\underline{r}_1)e^{i\mathbf{k}_2 \cdot \underline{R}}\Psi_2(\underline{r}_2) \quad (\text{XV.32})$$

e, considerando la continuità temporale tra il caso degli elettroni interagenti e quello degli elettroni indipendenti, si ottiene una relazione di conservazione che coinvolge i vettori  $\underline{k}$ ,  $\underline{k}_1$  e  $\underline{k}_2$  e precisamente

$$\underline{k} = \underline{k}_1 + \underline{k}_2 + \underline{G} \quad (\text{XV.33})$$

essendo  $\underline{G}$  un vettore del reticolo reciproco il quale, moltiplicato scalarmene per  $\underline{R}$  determina un fattore moltiplicativo unitario. Il vettore  $\underline{k}$  relativo alla funzione d'onda degli elettroni interagenti, moltiplicato per  $\hbar$  prende appunto il nome di momento cristallino ed è dato dalla somma dei momenti cristallini dei due elettroni presi singolarmente a meno di un termine  $\hbar \underline{G}$  essendo  $\underline{G}$  un vettore del reticolo reciproco.

Si vede quindi che in analogia al caso classico, in un urto quantistico, la quantità che si conserva non è la quantità di moto del sistema ma il momento cristallino.

#### XV.4 Corrente elettrica e trasporto nella teoria di Bloch

Nel paragrafo XV.2 si è ricavata e discussa l'equazione che regola la dinamica del momento cristallino per un elettrone di Bloch in presenza di un campo elettrostatico. Integrando tale relazione si osserva, come già accennato, che il momento cristallino in presenza di un campo elettrostatico non è più una costante del moto. Abbiamo poi visto come sia possibile ottenere la velocità di traslazione di un elettrone di Bloch mediante la conoscenza della legge di dispersione delle energie nello spazio  $\underline{k}$ . Nel prosieguo si procederà quindi a stabilire una relazione tra la dinamica del momento cristallino e l'instaurarsi di una corrente stazionaria (proporzionale alla velocità di deriva degli elettroni) qualora sia applicato un campo elettrostatico.

Per semplicità ci si ponga prima di tutto a temperatura nulla; in tal caso la corrente elettrica stazionaria è data per definizione dal flusso attraverso una superficie ortogonale della carica nell'unità di tempo. Pertanto pensando che gli elettroni siano dotati di velocità  $v(\underline{k})$  se occupano con probabilità  $f(\underline{k})$  lo stato caratterizzato dal vettore d'onda  $\underline{k}$ , l'intensità di corrente dovrà essere

$$i \propto -2e \int_{B.Z.} v(\underline{k}) f(\underline{k}) d\underline{k}$$

(XV.34)

dove l'integrale va esteso alla prima zona di Brillouin al fine di tenere in debito conto di tutti gli stati di singolo elettrone occupati. L'integrale di cui sopra è evidentemente ottenuto dalla sommatoria già incontrata in precedenza sugli stati occupati mediante un passaggio al continuo necessario qualora gli stati consentiti siano molto vicini tra loro

(campione esteso). Il fattore 2 è presente in quanto ogni stato si considera occupato da elettroni aventi spin opposti.

Limitando lo studio alla prima banda, che si suppone completamente occupata, e ricordando la forma della funzione di Fermi a temperatura nulla (funzione a gradino), la (XV.34) si riduce a

$$i \propto -2e \int_{B.Z.} v(\underline{k}) d\underline{k} \quad (XV.35)$$

Occorre pertanto calcolare l'integrale della velocità nello spazio  $\underline{k}$  limitandosi alla prima banda. A questo punto è necessario osservare una proprietà generale della funzione di dispersione e di  $\underline{k}$  che risulta sempre pari rispetto a  $\underline{k}=0$ , riflettendo le proprietà di centro-simmetria del reticolo reciproco. Si ricordi infatti che la funzione  $E(\underline{k})$  è periodica nello spazio  $\underline{k}$  e poiché la prima zona di Brillouin è definita da vettori del reticolo reciproco tale periodicità si svolge lungo le direzioni dei vettori di base del reticolo reciproco. Se quest'ultimo è centro-simmetrico, la funzione  $E(\underline{k})$  deve essere quindi pari lungo direzioni del reticolo reciproco che ne contengono l'origine. Ovviamente le proprietà di simmetria del reticolo reciproco sono una diretta conseguenza delle medesime proprietà del reticolo diretto; in particolare se, come quasi sempre accade, il reticolo diretto è centro-simmetrico, lo è anche il reticolo reciproco.

In questo caso quindi esprimiamo la velocità nel caso semplificato unidimensionale in cui si consideri solo la prima banda completamente occupata. Essendo

$$v(\underline{k}) = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial E(\underline{k})}{\partial \underline{k}} \quad (XV.36)$$

si osserva che se  $E(\underline{k})$  è pari  $v(\underline{k})$  è dispari nella prima zona di Brillouin e pertanto l'integrale (XV.35) restituirà il valore nullo per la corrente. Tale situazione è del tutto comprensibile in quanto si è svolto il caso di elettroni in assenza di un campo elettrostatico esterno e che, a temperatura nulla, occupano completamente la banda di energia  $E(\underline{k})$ .

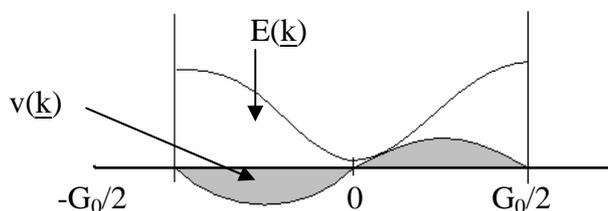


fig.XV.3 legge di dispersione dell' energia e velocità degli elettroni di Bloch

L'applicazione di un campo esterno tuttavia non cambia la situazione in quanto come abbiamo visto la dinamica imposta dal campo al vettore d'onda  $\underline{k}$ , che rappresenta un cambiamento di stato occupato da parte dell'elettrone di Bloch, non ha possibilità di attuarsi nel caso presente in quanto la banda considerata è totalmente occupata e non esistono stati liberi disponibili.

Passiamo ora a considerare il caso di un metallo caratterizzato da una banda di valenza parzialmente occupata. Ipotizzando sempre una legge di dispersione pari (reticolo centro-simmetrico), si osserva che la distribuzione degli stati occupati, procedendo da stati con energia più bassa a stati con energia più alta, è ancora simmetrica rispetto l'origine (centro della prima zona di Brillouin). A differenza del caso precedente la

funzione di Fermi assegna un valore nullo agli stati non occupati della banda considerata e di conseguenza l'integrale (XV.25) non verrà più esteso a tutta la prima zona di Brillouin ma soltanto a una parte di essa, quella simmetrica contenente gli stati occupati. Similmente al caso precedente la velocità è ancora una funzione dispari e l'intensità di corrente ottenuta è nulla.

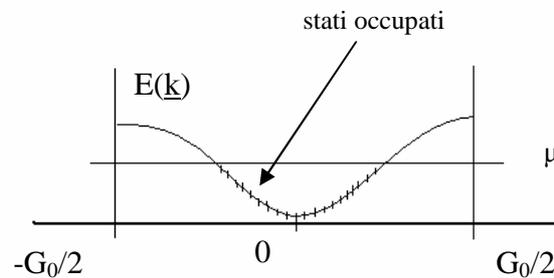
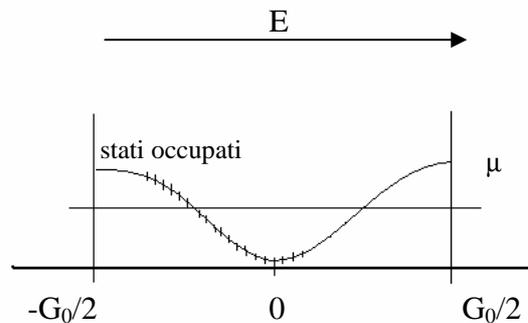


fig.XV.4 occupazione della banda di valenza in un metallo centro-simmetrico

Nel caso in cui si applichi un campo elettrostatico ad un metallo la situazione è completamente diversa dal caso precedente; infatti la dinamica del vettore  $\underline{k}$  può attuarsi dato che esistono stati liberi che possono essere occupati dagli elettroni a cui il campo ha fornito l'energia sufficiente per compiere il salto energetico necessario (si noti tuttavia che l'energia fornita dal campo elettrostatico agli elettroni di Bloch è molto piccola e consente salti energetici solo tra stati molto vicini energeticamente). La dinamica dei vettori d'onda produrrà quindi una traslazione in direzione opposta al campo degli stati occupati e ciò farà perdere il carattere centro-simmetrico, cioè pari, alla distribuzione degli

stati occupati. La situazione così configurata determina quindi che l'integrale di  $\underline{v}(\underline{k})$  sia diverso da zero.



*fig.XV.5 distribuzione degli stati occupati in un metallo in presenza di un campo elettrostatico*

Tuttavia occorre osservare che la dinamica del vettore d'onda responsabile dell'occupazione asimmetrica della banda di valenza prevede che il vettore d'onda di un singolo elettrone di Bloch cambi proporzionalmente all'intervallo di tempo trascorso; ciò significa che la dinamica del vettore d'onda fa sì che il vettore d'onda aumenti indefinitivamente nel tempo producendo una traslazione continua in verso opposto a quello del campo dei vettori d'onda di tutti gli stati occupati. Trascorso un tempo sufficiente si osserva che tali elettroni raggiungono l'estremo sinistro della prima zona di Brillouin e, superandolo, rientrano nella prima zona di Brillouin dall'estremo destro; infatti, come ampiamente discusso in precedenza, la legge di dispersione è periodica nel reticolo reciproco ed è tale che ogni stato caratterizzato da un vettore d'onda che differisce per un vettore del reticolo reciproco da uno stato contenuto nella prima zona di Brillouin è del tutto equivalente a quest'ultimo. Pertanto lo stato occupato da un elettrone avente un vettore

d'onda  $\underline{k}$  esterno alla prima zona di Brillouin e vicino al valore  $-G_0/2$  equivale ad uno stato interno alla prima zona di Brillouin e avente vettore  $\underline{k}$  poco minore di  $G_0/2$ . Tale dinamica si configura come se fosse una dinamica circolare tra gli estremi della prima zona di Brillouin (dinamica del serpente nel famoso gioco Snake).

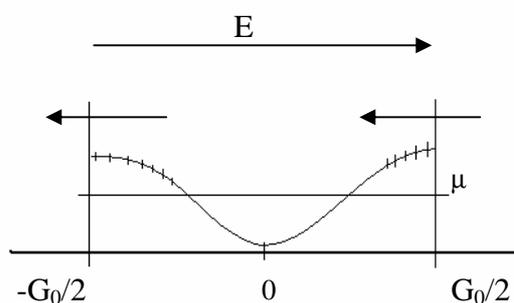


fig.XV.6 dinamica degli stati occupati in un metallo

La dinamica descritta consiste quindi in uno spostamento continuo degli elettroni da stati aventi vettore d'onda positivi a stati aventi vettori d'onda negativi e viceversa in quanto la prima zona di Brillouin è centrata nell'origine del reticolo reciproco. Ciò comporta che, ragionando in analogia con l'elettromagnetismo, l'elettrone sia caratterizzato alternativamente da una funzione d'onda progressiva e regressiva, ossia da un moto oscillatorio che non determina alcun trasporto netto di carica attraverso una qualsivoglia superficie. Le oscillazioni descritte, pur essendo state effettivamente osservate in molti esperimenti con periodi di oscillazione ben definiti, non sono pertanto in alcun modo responsabili della conduzione elettrica osservata sperimentalmente caratterizzata dalla proporzionalità del campo elettrostatico applicato e la densità di corrente misurata. Il periodo di oscillazione del moto descritto è facilmente

calcolabile; infatti data l'estensione della prima zona di Brillouin

$\Delta k = G = \frac{2\pi}{a}$  il periodo dell'oscillazione vale

$$\frac{T}{2} = \frac{\hbar \frac{2\pi}{a}}{e|\underline{E}|} = \frac{2\hbar}{e|\underline{E}|a}$$

(XV.37)

Per valori tipici del campo attorno a  $10^6 \text{ V/m}$  si ottiene  $T \approx 10^{-11} \text{ s}$ . Tali oscillazioni sono quindi estremamente rapide e comunque rendono nulla la media temporale dell'integrale nella (XV.35).

Gli argomenti usati nella descrizione della dinamica degli elettroni per un metallo a temperatura nulla possono essere legittimamente invocati anche per la descrizione della dinamica dei vettori d'onda nel caso di semiconduttori a temperatura diversa da zero. Infatti a temperatura diversa da zero la banda di valenza e quella di conduzione in un semiconduttore sono parzialmente occupate dato che la funzione di Fermi impone una probabilità diversa da zero di occupazione degli stati ad energia più bassa nella banda di conduzione e una probabilità di occupazione inferiore a uno per li stati ad energia più elevata nella banda di valenza. Entrambe le bande quindi risultano parzialmente occupate e gli argomenti addotti per i metalli temperatura nulla mantengono la loro validità. Le oscillazioni descritte quindi esistono anche nei semiconduttori a temperatura diversa da zero e anche in questo caso non sono responsabili della velocità di deriva stazionaria che caratterizza la corrente di conduzione.

Affinché tale meccanismo di oscillazione libera non inibisca la conduzione elettrica occorre che la traslazione degli stati occupati nello spazio delle  $\underline{k}$  si risolva in una dinamica avente media non nulla. Ciò può accadere

solo in presenza di opportuni meccanismi di scattering che determinino variazioni del momento cristallino casuali in modo da interrompere la variazione indefinita imposta dal campo al vettore d'onda  $\underline{k}$ . L'osservazione sperimentale e i limiti del modello di Bloch adottato ci consentono di riconoscere che tali meccanismi di scattering sono originati dall'interazione elettrone-elettrone non considerata nel nostro modello e dall'interazione tra gli elettroni e i modi di oscillazione reticolare (fononi) che rappresentando una deviazione dalla periodicità del potenziale cristallino e impongono nella equazione di Schrödinger relativa a un potenziale periodico un termine aggiuntivo che rappresenta lo scambio energetico tra un elettrone di Bloch (in un potenziale periodico ideale) e i modi di oscillazione del reticolo ideale a temperatura non nulla. Inoltre occorre considerare che causa della deviazione dalla periodicità del reticolo cristallino possono essere anche le impurezze e i difetti che, per questioni termodinamiche, sono sempre presenti in un materiale ideale.

Se tali processi di scattering avvengono su una scala temporale inferiore al periodo di oscillazione della prima zona di Brillouin, l'elettrone di Bloch non riesce a terminare l'oscillazione a causa della variazione brusca del suo vettore d'onda al momento dell'urto. Successivamente il vettore d'onda  $\underline{k}$  riprende la propria dinamica prima di incorrere in un altro urto. Tale comportamento avvenendo in tempi molto brevi determina, su scale di tempo più estese una dinamica media temporale non più caratterizzata da un trasporto medio di carica nullo in quanto il valor medio temporale del vettore d'onda di un singolo elettrone di Bloch sarà diverso da zero.

In definitiva quello che si ottiene è che la distribuzione degli elettroni della banda rimane mediamente fissa in una posizione asimmetrica, rendendo l'integrale costantemente non nullo e producendo un flusso netto di corrente.

Similmente anche la sfera di Fermi si posizionerà stabilmente traslata rispetto l'origine dello spazio dei  $\underline{k}$ .

Se però accade che le impurezze sono contenute con concentrazioni elevate, il tempo di vita medio  $\tau$  si riduce al punto da rendere difficile uno spostamento effettivo della sfera di Fermi nello spazio delle  $\underline{k}$ .

Occorre considerare comunque che ciascun meccanismo di scattering è un fenomeno molto complesso e il suo effetto sulla corrente di conduzione va considerato, in un approccio più corretto, mediante l'equazione del trasporto di Boltzmann. Ad esempio lo scattering fononico è fortemente dipendente dalla temperatura e, a seconda del valore assunto da quest'ultima, potrà essere più o meno prevalente rispetto ad altri tipi di interazione.

## **Capitolo XVI**

### **Approssimazione di massa efficace**

Alla luce di quanto esposto nei paragrafi precedenti è possibile ritenere che la conduzione elettrica nei semiconduttori avvenga in virtù del fatto che a temperatura diversa da zero la banda di conduzione risulta parzialmente occupata sia in virtù della energia termica conferita agli elettroni di valenza e sia a causa della introduzione di droganti nel materiale. Parimenti alla banda di conduzione, anche la banda di valenza è sede di conduzione elettrica in quanto parzialmente svuotata dai processi di agitazione termica degli elettroni di legame. Nel caso in cui gli stati occupati della banda di conduzione (liberi della banda di valenza)

siano prossimi al minimo della banda di conduzione (massimo della banda di valenza) la conduzione elettrica è facilmente trattabile nell'ambito della approssimazione detta di massa efficace, in cui sostanzialmente gli elettroni di conduzione (stati vuoti nella banda di valenza) si comportano come particelle libere dotate di massa opportuna diversa dalla massa fisica dell'elettrone.

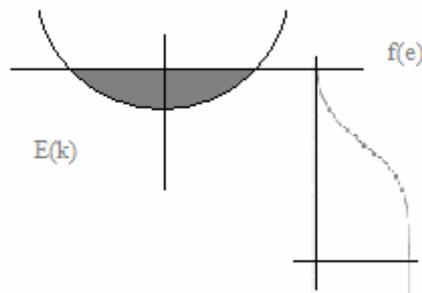


fig.XVI.1 popolazione di elettroni prossimi al minimo della banda di valenza a temperatura diversa da zero

La legge di dispersione della banda di conduzione  $E(\underline{k})=E(k_1,k_2,k_3)$  è una funzione di tre variabili scalari e nell'intorno di un minimo può essere approssimata mediante uno sviluppo in serie di Taylor al secondo ordine

$$E(\underline{k}) = E_0 + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 a_{ij} (k_i - k_{0i})(k_j - k_{0j}) \quad (\text{XVI.1})$$

dove  $E_0$  è l'energia dello stato ad energia minima della banda di conduzione e  $a_{ij}$  è dato da

$$a_{ij} = \frac{\partial^2}{\partial k_i \partial k_j} E(\underline{k}), \quad i, j = 1, 2, 3 \quad (\text{XVI.2})$$

I coefficienti dello sviluppo  $a_{ij}$  possono essere pensati come gli elementi di una matrice che può essere diagonalizzata scegliendo opportunamente una base dello spazio  $\underline{k}$ . Rispetto a questa nuova base, indicando con  $\underline{k}'$  il

generico vettore d'onda  $\underline{k}$  e  $k_1'$ ,  $k_2'$  e  $k_3'$  le nuove componenti del vettore  $\underline{k}'$  si avrà

$$\begin{aligned} E(\underline{k}') &= E_0 + \frac{1}{2} \left( \frac{\partial^2 E(k_1')}{\partial k_1'^2} k_1'^2 + \frac{\partial^2 E(k_2')}{\partial k_2'^2} k_2'^2 + \frac{\partial^2 E(k_3')}{\partial k_3'^2} k_3'^2 \right) = \\ &= E_0 + \frac{\hbar^2}{2} \left( \frac{k_1'^2}{m_1^*} + \frac{k_2'^2}{m_2^*} + \frac{k_3'^2}{m_3^*} \right) \end{aligned} \quad (\text{XVI.3})$$

avendo posto

$$m_i^* = \frac{\hbar^2}{\frac{\partial^2 E(\underline{k}')}{\partial k_i'^2}} \quad \text{con } i = 1, 2, 3 \quad (\text{XVI.4})$$

Il parametro  $m_i^*$  ha le dimensioni fisiche di una massa ed è quindi chiamato *massa efficace*. Supponendo per semplicità di essere nel caso unidimensionale la legge di dispersione è semplicemente

$$E(k') = E_0 + \frac{\hbar^2 k'^2}{2m^*} \quad (\text{XVI.5})$$

da cui emerge una dipendenza di tipo parabolico dello stesso genere della legge di dispersione per gli elettroni liberi. Si vede pertanto che in prossimità del minimo della banda di valenza gli elettroni si comportano come se fossero liberi a patto di considerarli dotati di una massa pari alla massa efficace. In tal modo sarà possibile adottare una descrizione analoga a quella della teoria di Sommerfeld pur essendo nell'ambito del modello di Bloch.

Dato che  $m_i^*$  è sostanzialmente il reciproco della derivata seconda della funzione  $E(\underline{k})$  si vede che la massa efficace è legata alla concavità della legge di dispersione in prossimità del suo punto estremo. Ciò

significa che a seconda della forma della banda di conduzione si potranno avere elettroni veloci o lenti in relazione al valore della concavità. In particolare una banda caratterizzata da una elevata concavità determinerà valori piccoli della massa efficace e quindi darà luogo a elettroni veloci.

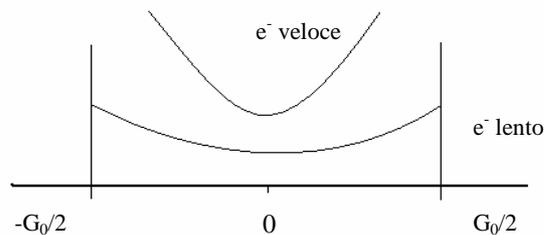


fig.XVI.2 bande di conduzione di diversa concavità implicano l'esistenza di elettroni di conduzione aventi diversa massa efficace

Nel caso tridimensionale si è visto come ad ogni direzione nello spazio delle  $\underline{k}$  corrisponda in generale un diverso valore della massa efficace; pertanto essa va considerata come un parametro che descrive il comportamento anisotropo degli elettroni in relazione alle diverse direzioni dello spazio delle  $\underline{k}$ . Tuttavia in questa sede si consideri per semplicità il caso in cui  $m_1^* = m_2^* = m_3^* = m^*$  (caso isotropo) che si verifica in presenza di reticoli cubici. Per la direzione  $i$  si avrà

$$E(\underline{k}') = E_0 + \frac{\hbar^2 k_i'^2}{2m^*} \quad (\text{XVI.6})$$

e

$$v_i = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial E}{\partial k_i'} = \frac{\hbar k_i'}{m^*} \quad (\text{XVI.7})$$

da cui si ottiene

$$m^* v_i = \hbar k'_i \quad (\text{XVI.8})$$

Si vede quindi che la quantità di moto della “quasi particella” elettrone dotata della massa  $m^*$  è data da  $\hbar k'_i$  conformemente con quanto ottenuto per gli elettroni liberi.

Considerando quindi la dinamica del vettore d'onda  $\underline{k}$  in presenza di un campo elettrostatico esterno si ha per la direzione  $i$

$$\hbar \frac{dk'_i}{dt} = -e|E| \quad (\text{XVI.9})$$

cioè

$$\frac{dv_i}{dt} = -e \frac{|E|}{m^*} \quad (\text{XVI.10})$$

che rappresenta la seconda legge di Newton per una particella di massa  $m^*$  e dotata della carica di un elettrone.

Tuttavia tale relazione conduce ad un evidente paradosso qualora si consideri il caso di un elettrone in prossimità del massimo della banda di valenza (che si ricorda è parzialmente vuota a temperatura diversa da zero). In tal caso infatti la massa efficace è negativa e renderebbe l'accelerazione dell'elettrone discorde rispetto la forza ad esso applicata. E' possibile risolvere questa incongruenza ricordando che  $m^*$  non ha alcun significato fisico legato ad una effettiva massa inerziale, pertanto esplicitandone il valore assoluto si ottiene

$$-|m^*| \dot{v} = -e|E| \quad (\text{XVI.11})$$

ossia

$$|m^*| \dot{v} = e|E|$$

(XVI.12)

Si vede quindi che la dinamica dell'elettrone in prossimità del massimo della banda di valenza equivale a tutti gli effetti alla dinamica di una "quasi particella" avente massa efficace positiva e pari al  $|m^*|$  e dotata di una carica elettrica pari a quella di un protone. Questa "quasi particella" prende il nome di lacuna e consente quindi la conduzione elettrica che avviene da parte degli elettroni in prossimità del massimo della banda di valenza facendo ricorso a particelle di carica positiva che si muovono concordemente al campo elettrostatico.

La conduzione elettrica nella banda di conduzione sarà descritta in modo del tutto analogo a quanto già fatto in precedenza osservando che l'intensità della corrente  $i$  è proporzionale all'integrale esteso alla prima zona di Brillouin (XV.34). La conduzione nella banda di valenza potrà essere descritta pensando che essa è dovuta a lacune che occupano stati elettronici vuoti. Infatti supponiamo di considerare la banda di valenza a temperatura nulla in cui ogni stato è occupato da due elettroni di spin opposto. Abbiamo già dimostrato che l'intensità di corrente in tal caso vale zero essendo

$$i \propto -2e \int_{B.Z.} v(\underline{k}) d\underline{k} = 0$$

(XVI.13)

Il termine contenente l'integrale può essere riscritto diversamente sommando e sottraendo la quantità

$$\int_{B.Z.} -2e v(\underline{k}) f(\underline{k}) d\underline{k}$$

(XVI.14)

in cui  $f(\underline{k})$  è la funzione di Fermi alla temperatura  $T \neq 0$  in cui viene considerato il fenomeno della conduzione.

Si ottiene quindi

$$\int_{B.Z.} -2e v(\underline{k}) f(\underline{k}) d\underline{k} + \int_{B.Z.} -2e v(\underline{k}) [1 - f(\underline{k})] d\underline{k} = 0 \quad (\text{XVI.15})$$

cioè

$$-2e \int_{B.Z.} v(\underline{k}) f(\underline{k}) d\underline{k} = 2e \int_{B.Z.} v(\underline{k}) [1 - f(\underline{k})] d\underline{k} \quad (\text{XVI.16})$$

da cui si evince che essendo il primo membro proporzionale alla intensità della corrente dovuta agli elettroni di valenza, quest'ultima è ottenibile pensando che responsabili della conduzione siano particelle positive dotate di velocità  $v(\underline{k})$  e distribuite sugli stati con probabilità di occupazione complementare rispetto quella di Fermi; ciò significa che uno stato con bassa probabilità di occupazione di un elettrone ha alta probabilità di occupazione da parte di una lacuna.