

SOLID STATE PHYSICS

**Prof. Li Bassi A.
A.A. 2023/24**

Burattini Michelangelo

CRISTALLI

IDEAL CRYSTAL: disposizione periodica di atomi, ioni, molecole con:

- ordine a lungo raggio delle posizioni atomiche
- simmetria traslazionale

- la struttura atomica rimane invariante per traslazioni discrete attraverso un vettore T_n

- il gruppo traslazionale è rappresentato da un reticolo spaziale noto come **reticolo di Bravais**

→ approssimazioni che uso: nessun difetto, estensione ∞ , posizioni medie

BRAVAIS LATTICE: insieme discreto e infinito di punti (nodi del reticolo)

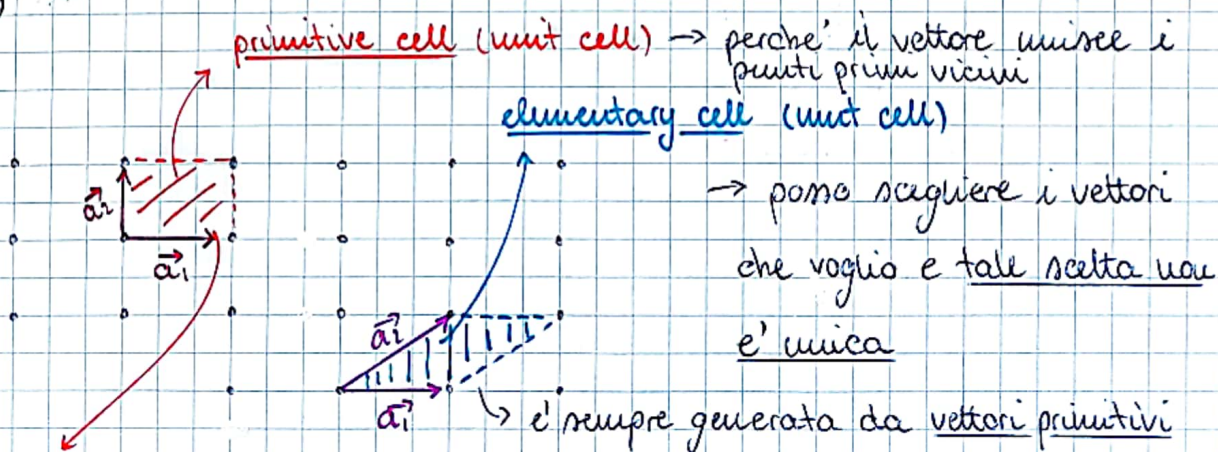
definiti come somme intere di vettori base o vettori del reticolo primitivo (PLV's)

$$\vec{r} = n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 + n_3 \vec{a}_3 \quad (30)$$

↓
coefficienti interi

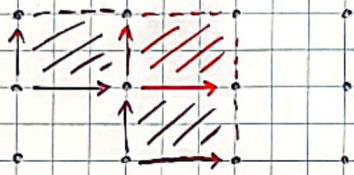
↓
vettori su piani diversi (non coplanari)

→ questo è il modello per un **CRISTALLO CONGELATO**: non ho vibrazioni dei nuclei (o degli ioni)

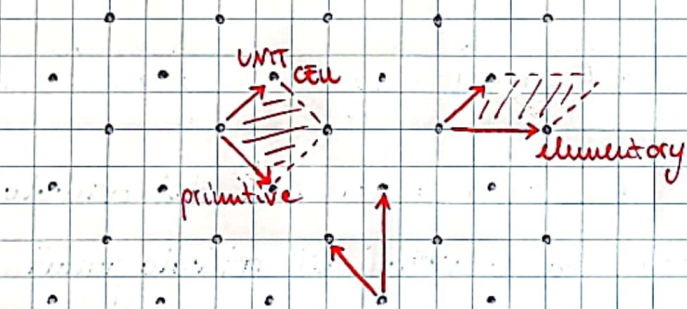


tale area (in 2D) o volume (in 3D) è detta **UNIT CELL** (può avere definizioni diverse a seconda del libro e del tipo)

Traslando le unit cell modificando i coefficienti n genero tutto lo spazio del cristallo *senza vuoti e senza sovrapposizioni*

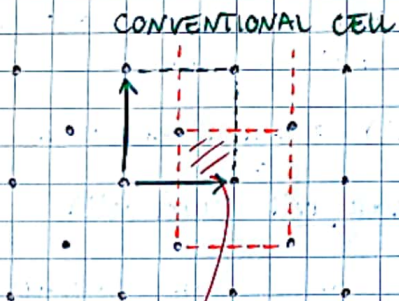


Immaginiamo ora di avere un reticolo con un punto aggiuntivo al centro di ogni cella \rightarrow SI DIMOSTRA che tale reticolo e' un reticolo di Bravais



Le celle unitarie generate da vettori primitivi hanno tutte lo stesso volume (o la stessa area) per definizione; infatti esse ricoprono tutto il cristallo

Nel caso precedente e' conveniente scegliere una cella + grande:



\rightarrow tale cella e' detta CONVENTIONAL CELL e non e' una UNIT CELL perche' i due vettori che la generano NON SONO PRIMITIVI

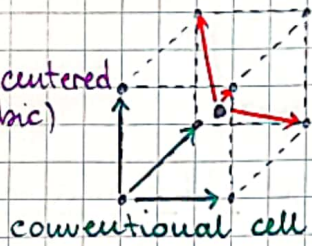
il punto all'interno della cella non puo' essere generato dai vettori diseguali

Se traslo tale cella tramite vettore di Bravais riesco a generare tutto il cristallo ma avro' delle sovrapposizioni \rightarrow a volte e' una scelta conveniente!

Nel seguente caso:

BCC

(body centered cubic)



primitive cell \rightarrow poliedro

\Rightarrow e' + conveniente usare una conventional cell (perche' ha una forma + comoda) e aggiungere poi il punto nel centro

FCC

(face centered cubic)

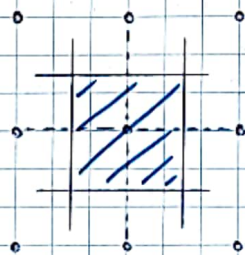


(aggiungo punti al centro di ogni faccia)

Se siamo in un reticolo di Bravais allora tutti i punti sono equivalenti: cioè che, se mi metto in uno di questi punti e guardo attorno quello che vedo e' la stessa cosa a prescindere dal punto in cui mi posiziono (il paesaggio, l'ambiente e' lo stesso).

La stessa cosa per un BCC. E' una conseguenza della definizione e si puo' dimostrare.

Consideriamo un'ulteriore cella, detta **WAGNER-SEITZ CELL**



e' auch' una UNIT CELL

1) unisco i punti piu vicini (---)

2) taglio i rettangoli con due piani \perp nel loro punto medio

3) il volume che ottengo e' la Wagner-seitz cell

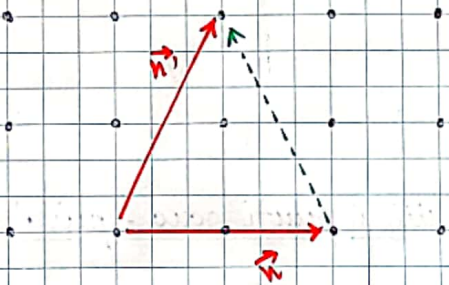
\downarrow
ha le stesse proprieta' della unit cell,
ma non e' generata da vettori primitivi

La cella di ws ha la stessa simmetria (cioè le stesse proprietà di simmetria) del cristallo di Bravais (FULL SIMMETRY)

→ la simmetria è molto importante nei cristalli

Inoltre, il volume sotteso da una cella di ws è che essa è formata dal volume + vicino ad un punto rispetto agli altri

TRASLAZIONE



$$T\vec{n}\vec{n} = \vec{n}' - \vec{n}$$

un'operazione di simmetria è un'operazione che non varia il reticolo: la traslazione è un'operazione di simmetria

→ posso scegliere qualsiasi punto di partenza, ad esempio l'origine

$$T\vec{n}\vec{0} = \vec{n}'$$

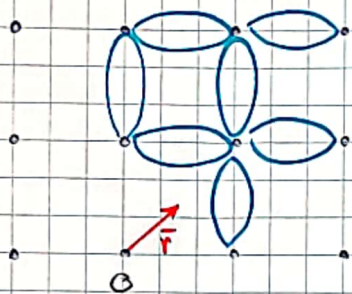
→ ogni traslazione tramite un vettore di Bravais non varia il sistema e quindi il sistema è invariante \forall traslazione associata al vettore di Bravais

Consideriamo ora un cristallo semplice costituito da un solo ione:

IONE = nucleo + elettroni del core

nella realtà ho anche gli elettroni che "navigano" nel reticolo

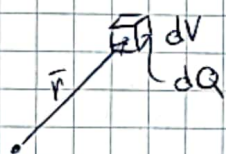
⇒ posso definire delle proprietà locali che dipendono dalla posizione



LOCAL PROPERTIES (OBSERVABLE in quantum ph.)

$f(\vec{r})$

un esempio e' la DENSITA' DI CARICA $\rho(\vec{r})$: se ho legami covalenti avro' una concentrazione di elettroni maggiore nei legami \Rightarrow non ho una concentrazione di elettroni uniforme e posso definire la distribuzione



per un punto la densita' sara' carica infinitesima nel volume infinitesimo attorno al punto definito da \vec{r}

esempio:

$|\Psi_i(\vec{r})|^2$ e' la ^{densita' di} probabilita' di avere l'elettrone in una certa posizione

$\Rightarrow \sum_i |\Psi_i(\vec{r})|^2$ \forall elettrone e se moltiplico per la carica dell'elettrone

$\Rightarrow -e \sum_i |\Psi_i(\vec{r})|^2 = \rho(\vec{r})$ ottengo la densita' di carica.

ritornando alla $\rho(\vec{r})$, essa non e' uniforme nella unit cell ma e' periodica se traslo per n vettori di Bravais \rightarrow

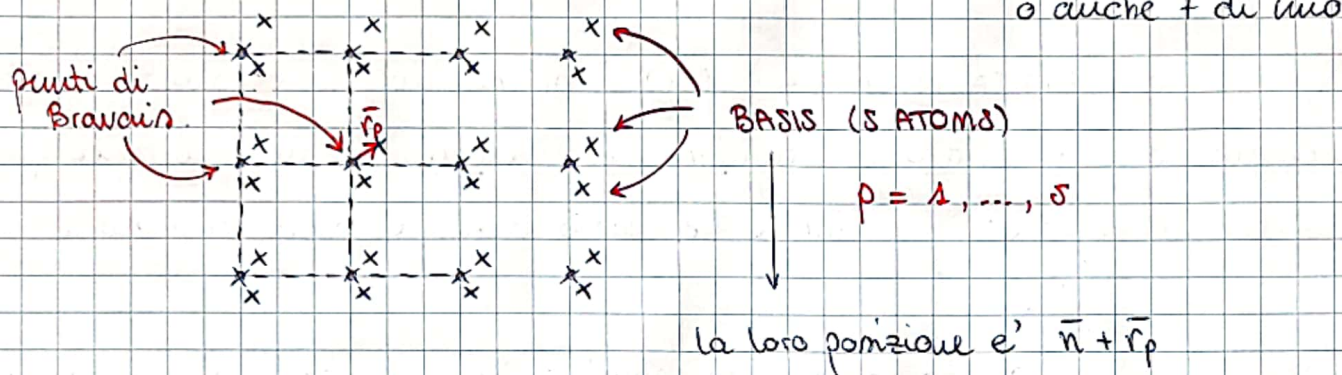
\Rightarrow se il sistema e' invariante nella traslazione, tutte le grandezze fisiche definite all'interno della unit cell possono avere la forma che voglio, ma sono periodiche nel cristallo

$$\rightarrow \rho(\vec{r}) = \rho(\vec{r} + \vec{n})$$

\rightarrow posso fare un'analisi 3D di Fourier !!!

Δ COMPLEX CRYSTALS (CR. WITH A BASIS)

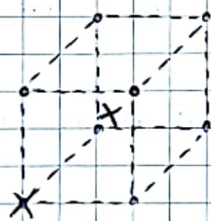
Consideriamo un cristallo di Bravais ideale + un ulteriore atomo in posizione diversa in ogni unit cell (ovviamente deve essere periodico) in ogni cella)



Se consideriamo il cristallo con le x, esso non e' un cristallo di Bravais: per usare la rappresentazione di Bravais devo usare Bravais + basis atoms

→ la maggior parte dei cristalli sono cristalli complessi (grafite, silicio, ...)

Anche il BCC lo possiamo vedere in questo modo



possiamo considerarlo in due modi

- conventional + basis di 2 atomi
- bravais lattice (perche' lo e'!)

Δ DIFETTI

Un cristallo reale e' quindi descritto dal reticolo di Bravais + basis atoms; ma un cristallo reale non e' perfetto, ma presenta dei **DIFETTI**, che sono importantissimi per la fisica del cristallo

→ posso dividerli a seconda di cosa e' la causa che li genera e del tipo

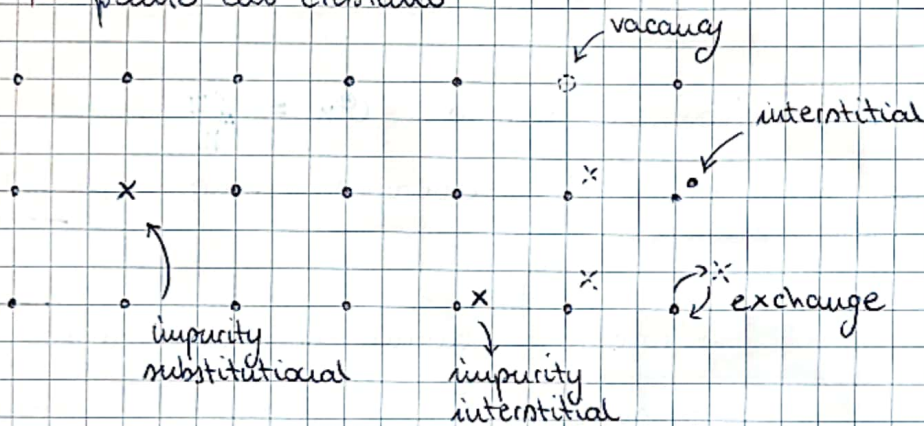
• POINT DEFECTS

vacancy → mi manca un atomo nel retico in un qualche punto

interstitial → ho un atomo in più che non è nel reticolo (non si ripete e quindi non è una base)

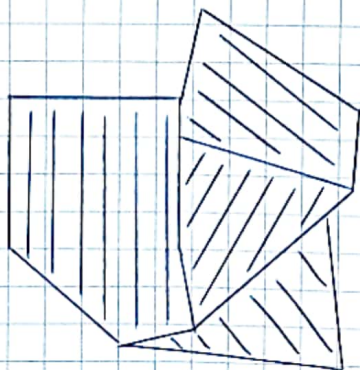
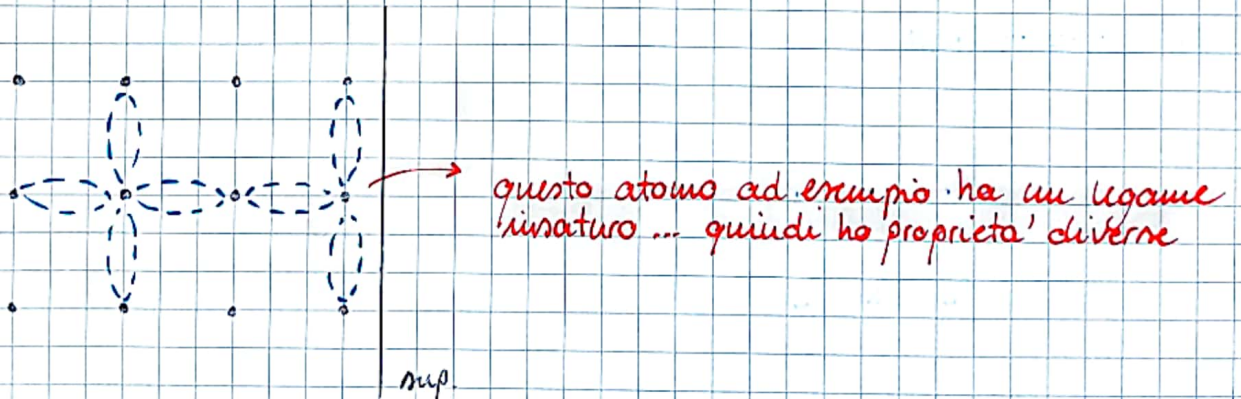
impurity → ho un atomo di un elemento diverso e può essere **interstitial** oppure **substitutional** a seconda che sia vicino o sostituisca la specie nel reticolo

exchange → l'atomo del cristallo si inverte con il basis in un certo punto del cristallo



• LINE DEFECTS : ho le edge dislocations e le screw dislocations

• SURFACE DEFECTS → gli atomi alla superficie si comportano diversamente



→ nel caso di un POLICRISTALLO ho delle superfici interne che causano difetti

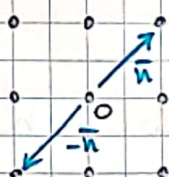
tra i diversi grain boundaries

POINT SYMMETRIES

Mentre una traslazione muove tutto il cristallo (che si sovrappone con se' stesso), la simmetria di punto fa n' che **almeno un punto non si muove**

↳ in un reticolo di Bravais semplice

1) INVERSION

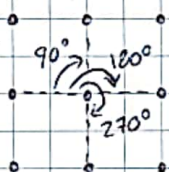


→ ce l'ho sempre in un reticolo di Bravais

→ l'origine rimane ferma

2) ROTATIONS di ordine n cioè di un angolo $\Theta_n = \frac{2\pi}{n}$

in un cristallo le uniche possibilità per avere simmetria sono 2, 3, 4, 6!



→ rotazione attorno all'asse \perp al foglio

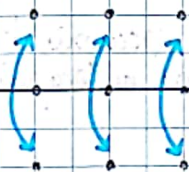
(ci sono dimostrazioni che non posso avere

ordine 5: non ci sta un pentagono e non

riesco a riempire lo spazio)

↳ dimostrazione nel libro italiano

3) REFLECTIONS



piano \perp al foglio

→ non e' detto che possa avere riflessioni rispetto tutti i piani

4) ROTAINVERSIONS → rotazione + inversione

5) ROTOREFLECTIONS → rotazione + riflessione

tutte queste operazioni godono di certe proprietà? $AA^{-1} = I$, $A(BC) = (AB)C$,

e in generale non godono della proprietà commutativa $AB \neq BA$

(ESERCITAZIONE 21/02)

7 CRYSTALLINE SYSTEMS (SYNGONIES)

14 BRAVAIS LATTICES

queste sono le combinazioni possibili di traslazioni
symmetries + point symmetries

Se abbiamo una base possiamo introdurre nuove operazioni di simmetria
(SCREW AXIS, GLIDE PLANE) → vedi libro x approfondire

32 POINTS GROUPS

230 SPACE GROUPS

dal punto di vista della simmetria ho "solo" 230 possibilità

Inoltre, a volte, i cristalli possono essere classificati a seconda dei legami
che presentano e non secondo la simmetria

↓
basta guardare la distribuzione di carica $\rho(\vec{r})$

1) METALS: la variazione $\Delta\rho$ all'interno della unit cell e' molto piccola

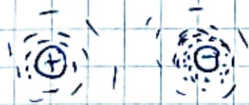
la funzione d'onda di un elettrone libero e' Ae^{ikx} (plane wave)

$$\text{e l'energia e' } E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$$

↓
il modulo e' 1

⇒ la probabilita' e' ovunque

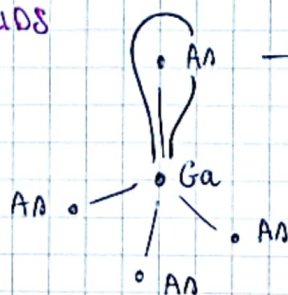
2) IONIC CRYSTALS: ho molti elettroni vicino agli atomi e pochi nel mezzo



3) COVALENTS SOLIDS: ρ e' ANISOTROPICA



4) 'INTERMEDIATE' SOLIDS



→ attira di più gli elettroni

5) VAN DER WAALS (VdW) SOLIDS

le forze fra gli atomi sono molto deboli (VdW forces) ad esempio un gas (Ar) a temperature molto basse solidificano in cristalli

consideriamo due atomi isolati:



la distribuzione di carica attorno ad ogni atomo è circa uniforme, con delle **fluttuazioni**

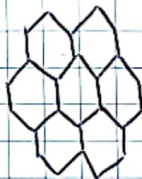
creano un **dipolo fluttuante** che può generare attrazione (forze di VdW) debole

ecco perché @ RT è un gas

6) **MOLECULAR CRYSTALS**: cristalli formati da molecole con legami covalenti che si legano fra loro con legami + deboli (es.: $\text{H}_2\text{O} \cdots \text{H}_2\text{O} \cdots \text{H}_2\text{O}$)
come i legami a idrogeno

nel ghiaccio

oppure anche nel caso della grafite
ho un cristallo molecolare



COHESIVE ENERGY: è l'energia necessaria per rompere tutti i legami, diviso il numero di atomi \rightarrow è un'energia per atomo [eV/atom = eV/AT]

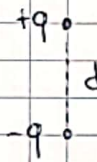
es.: VdW solids \rightarrow \sim meV/AT

($kT = 25$ meV) @ RT

Un'altra particolarità dei cristalli è che posso mediare le grandezze direttamente nella cella (e non nell'intero cristallo) vista la periodicità

$$\bar{\rho} = \frac{1}{V_p} \int_{V_p} \rho(\vec{r}) d\vec{r} \quad \text{che e' la densita' di carica media della unit cell}$$

lo stesso vale per la **POLARIZZAZIONE**:



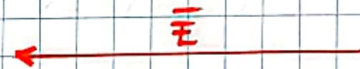
il dipolo elementare e' qd ; in un IONIC CRYSTAL ho



\Rightarrow tutti i dipoli si cancellano

\Rightarrow la polarizzazione e' \emptyset perche' nell'intero cristallo la media dei dipoli e' \emptyset

Se applicami un campo elettrico \vec{E} allora



da cui ricavo la relazione



$$\bar{P} = \epsilon_0 \chi \vec{E}$$

\hookrightarrow suscettivita' dielettrica.

$$P_i = \epsilon_0 \sum_j \chi_{ij} E_j$$

vettore (3 comp.)

vettore (3 comp.)

e' un tenore: come le componenti del primo vettore sono rapportate alle componenti del secondo

\Rightarrow se la suscettivita' e' uno scalare, allora

\vec{P} ed \vec{E} hanno la stessa direzione

nel caso + generale questa cosa non e' vera! soprattutto nei cristalli

ad esempio considerando una rotazione ho:

$$\chi'_{ij} = \sum_{k,l} \alpha_{ik} \alpha_{jl} \chi_{kl}$$

i vettori rimangono uguali, ma sono le componenti che cambiano

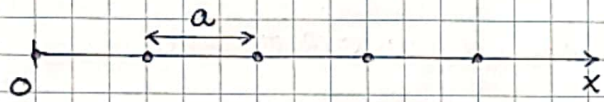
\uparrow
= χ_{ij}
se ho simmetria!

es.: ISOTROPIC

$$\begin{bmatrix} \chi & 0 & 0 \\ 0 & \chi & 0 \\ 0 & 0 & \chi \end{bmatrix}$$

RAPPRESENTAZIONE DI FOURIER

consideriamo una **local observable** (unicamente ρ , ma potrebbe essere qualunque) periodica nel reticolo cristallino che è invariante alla traslazione tramite uno dei vettori di Bravais. Iniziamo considerando $[1D]$



$\rho(x) = \rho(x+na)$ è una funzione periodica che posso scrivere come somma di funzioni armoniche (in serie di Fourier) di \sin e \cos usando la notazione di Eulero $e^{i\theta} = \cos\theta + i\sin\theta$

$$\Rightarrow \rho(x) = \rho(x+na) \Rightarrow \rho(x) = \sum_n \rho_n e^{i \frac{2\pi}{a} n x} \in \mathbb{C} \text{ (vedi)}$$

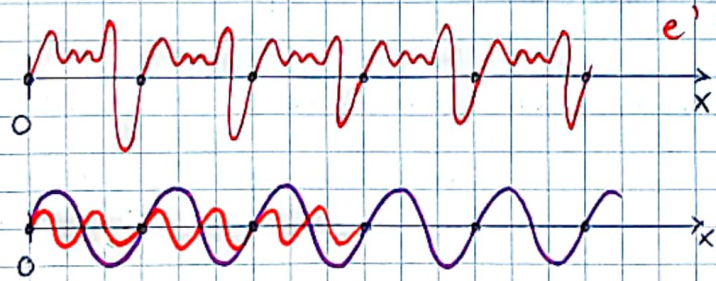
dove il coefficiente dell'armonica n -esima è dato da:

$$\rho_n = \frac{1}{a} \int_0^a \rho(x) e^{-i \frac{2\pi}{a} n x} dx \in \mathbb{C} \text{ in generale}$$

si dimostra che se $\rho(x) \in \mathbb{R} \Rightarrow \rho_n^* = \rho_{-n}$ $n \in \mathbb{Z}$ *simmetria hermitiana*

$$e^{i \frac{2\pi}{a} n x} = \cos\left(\frac{2\pi}{a} n \cdot x\right) + i \sin\left(\frac{2\pi}{a} n \cdot x\right) \quad \text{pongo } \lambda_n = \frac{a}{n}$$
$$= \cos\left(\frac{2\pi}{\lambda_n} x\right) + i \sin\left(\frac{2\pi}{\lambda_n} x\right)$$

in pratica sommo tante armoniche di periodo $a, \frac{a}{2}, \frac{a}{4}, \dots$



è la funzione iniziale

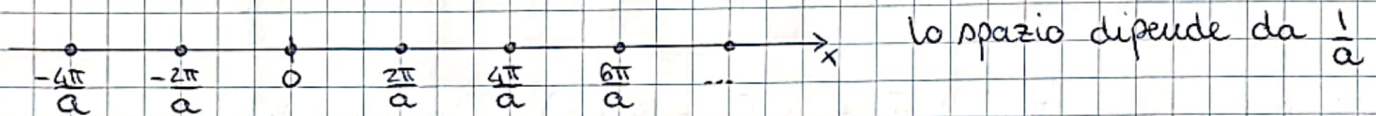
armonica fondamentale (periodo = a)
e con via... con ampiezze diverse
che dipendono da ρ_n

cambiamo notazione ponendo $g_n = \frac{2\pi}{\lambda_n}$ detto vettore d'onda anche se
 grandezza scalare $= \frac{2\pi n}{a}$

otengo con $\rho(x) = \sum_n p_n e^{i g_n x}$

(il reticolo di Bravais a volte e' detto **DIRECT LATTICE** perche' definito nello spazio diretto)

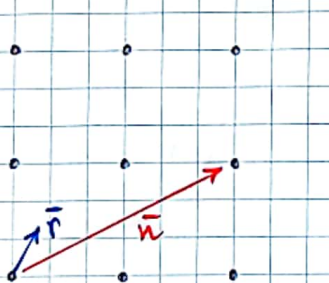
definisco un **RECIPROCAL LATTICE** come:



→ e' il set di tutti i vettori d'onda delle onde plane con la stessa periodicitá del reticolo di Bravais (e' una def.)

$\rho(x) = \sum_n p_n e^{i \frac{2\pi}{a} n x}$ \Rightarrow $\rho(x+ma) = \sum_n p_n e^{i \frac{2\pi}{a} n (x+ma)}$
per non confondermi con n di Fourier
 $= \sum_n p_n e^{i \frac{2\pi}{a} n x} \underbrace{e^{i \frac{2\pi}{a} n m a}}_{\lambda}$ or e' periodica

Adesso generalizziamo considerando un cristallo **3D**:

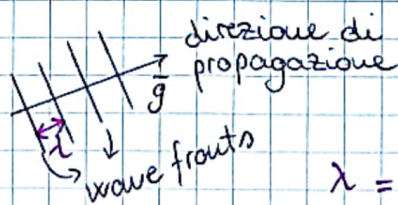


$\vec{n} = n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 + n_3 \vec{a}_3$

prop. locali periodiche $\Leftrightarrow \rho(\vec{r}) = \rho(\vec{r} + \vec{n})$
 e quindi uso Fourier:

$\rho(\vec{r}) = \sum_{\vec{g}} p_{\vec{g}} e^{i \vec{g} \cdot \vec{r}}$
 plane wave

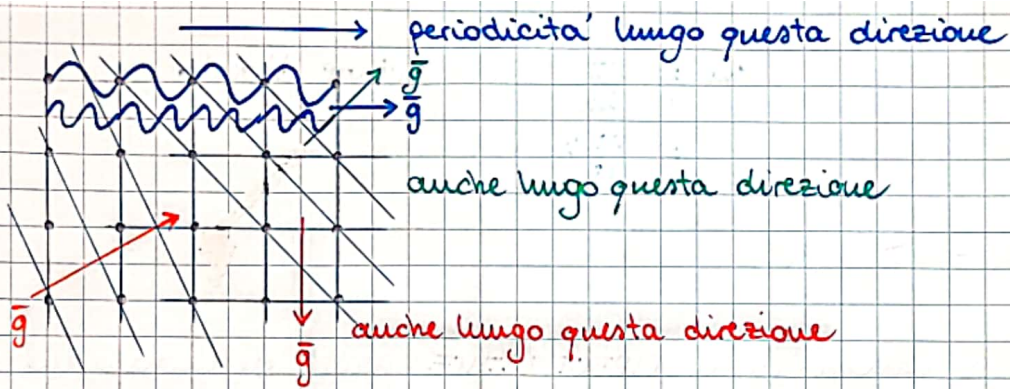
$p_{\vec{g}} = \frac{1}{V_p} \int_{V_p} \rho(\vec{r}) e^{-i \vec{g} \cdot \vec{r}} d\vec{r}$



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

\vec{g} da' 2 informazioni
 direzione \downarrow
 periodo \downarrow

→ ora la periodicitá e' in ogni direzione



→ ho varie possibilità di periodicità

→ in questo caso il reciprocal lattice è formato da tutti i \vec{g}

@ 1D: $g_n = \frac{2\pi}{a} n$ allora se $\bar{a}_1 \perp \bar{a}_2 \perp \bar{a}_3$ ho che:

@ 3D: $\vec{g} = 2\pi \left(\frac{h}{a_1} \bar{u}_1 + \frac{k}{a_2} \bar{u}_2 + \frac{l}{a_3} \bar{u}_3 \right)$ (la derivo empiricamente^{!!!})

(h, k, l) sono detti **INDICI DI MILLER** (usati spesso nella diffrazione)

se invece $\bar{a}_1, \bar{a}_2, \bar{a}_3$ NON SONO \perp , definisco 3 vettori primitivi del RL.

$$\bar{b}_1 = \frac{\bar{a}_2 \times \bar{a}_3}{|\bar{a}_1 \cdot (\bar{a}_2 \times \bar{a}_3)|} = \frac{\bar{a}_2 \times \bar{a}_3}{V_p} \quad [m^{-1}]$$

$$\bar{b}_2 = \frac{\bar{a}_3 \times \bar{a}_1}{V_p} \quad [m^{-1}]$$

$$\bar{b}_3 = \frac{\bar{a}_1 \times \bar{a}_2}{V_p} \quad [m^{-1}]$$

allora ottengo che $\boxed{\vec{g} = 2\pi (h\bar{b}_1 + k\bar{b}_2 + l\bar{b}_3)}$ che non dimostriamo

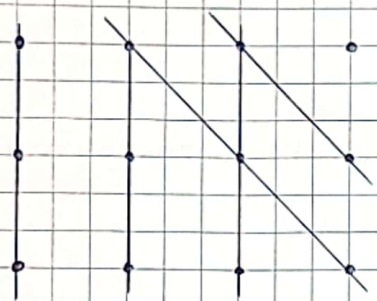
(se sono perpendicolari, la formula si riduce alla precedente)

$$p(\vec{r} + \vec{n}) = \sum_{\vec{g}} p_{\vec{g}} e^{i\vec{g} \cdot (\vec{r} + \vec{n})} = \sum_{\vec{g}} p_{\vec{g}} e^{i\vec{g} \cdot \vec{r}} \cdot \underbrace{e^{i\vec{g} \cdot \vec{n}}}_{= 1 \text{ (è facile verificarlo per } \perp)} = p(\vec{r})$$

in alcuni libri definisco i vettori del R.L. come i vettori \vec{g} che soddisfano:

$$e^{i\vec{g} \cdot \vec{n}} = 1$$

↓
vettori del reticolo



$$e^{i\vec{g}\cdot\vec{r}} = 1$$

$\vec{g}\cdot\vec{r}$ vuol dire calcolare il valore dell'onda piana nella posizione del punto del reticolo

→ tale valore è costante in ogni punto del reticolo: ovvio: i punti sono sempre sui fronti d'onda perché l'onda piana ha la stessa periodicità del cristallo

PROPRIETA'

1) R.L. È UN RETICOLO DI BRAVAIS (le dimostrazioni sono sul libro)

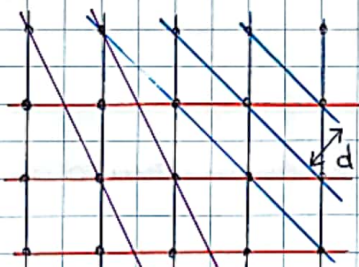
2) il RL del RL è il DIRECT LATTICE

$$a \rightarrow \frac{2\pi}{a} \rightarrow \frac{2\pi}{2\pi/a} = a !$$

$$3) V_{p,RL} = \frac{(2\pi)^3}{V_p}$$

$$\frac{2\pi}{a} \cdot \frac{2\pi}{a} \cdot \frac{2\pi}{a} = \frac{(2\pi)^3}{a^3} = \frac{(2\pi)^3}{V_p}$$

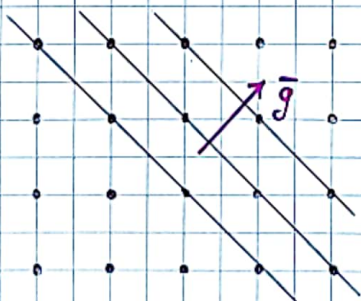
4) dato un DIRECT BRAVAIS LATTICE e data una famiglia di LATTICE PLANES...



famiglia di piani del reticolo
famiglia ...
famiglia ...
famiglia ...

minore è la distanza d tra i piani della stessa famiglia, minore è la densità di punti del reticolo su quei piani

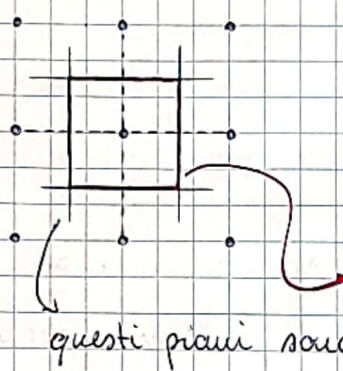
... $\exists \vec{g} \perp$ piani



questo vettore \vec{g} esiste sempre (è ovvio dalla definizione vista prima)

$$5) d_{hkl} = \frac{2\pi}{|g_{hkl}|}$$

Ora consideriamo un R.L. (e' un Bravais):



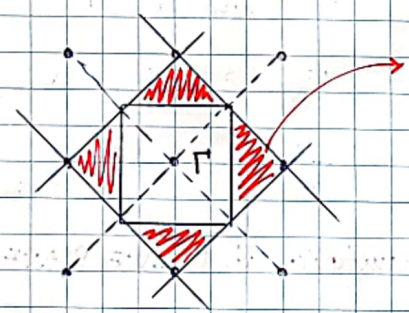
Scegliamo un punto e calcoliamo la W-S cell del RL

BRILLUON ZONE e' la Wagner-Seitz cell del reciprocal lattice

questi piani sono detti

BRAGG PLANES

in realta' quella e' la 1ST BRILLUON ZONE perche' posso trovare anche quella del secondo ordine



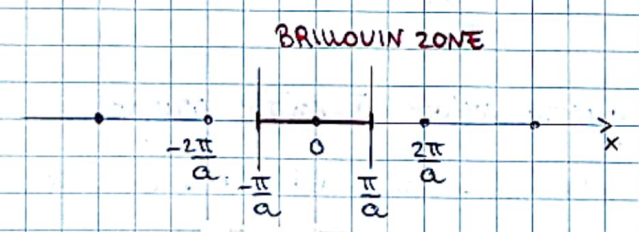
2nd BRILLUON ZONE

... e con' via con la 3rd, la 4th...

posso anche vederle come le zone:

- 1° → posso arrivarci senza attraversare alcun piano di Bragg
- 2° → ... attraversando un piano di Bragg
- 3° → ... " due piani di Bragg

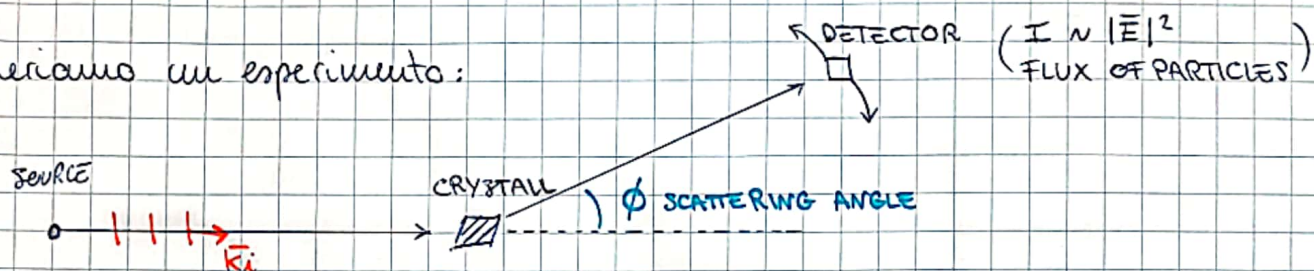
Nel caso 1D:



SCATTERING THEORY

DIFRAZIONE

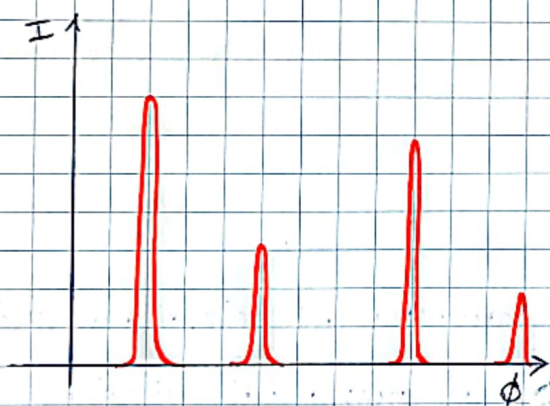
consideriamo un esperimento:



la sorgente emette ELETTRONI o NEUTRONI o PHOTONI (X-RAYS) collimati in una ben precisa direzione e in maniera monocromatica

\swarrow means \searrow
 stretta frequenza per i raggi-x stretta ENERGIA per le particelle \Rightarrow stretta lunghezza d'onda di De Broglie

il risultato dell'esperimento e' una funzione $I(\phi)$



\Rightarrow il cristallo concentra le onde scatterate in determinate direzioni

\Downarrow
Bravais lattice differenti danno risultati differenti sulla posizione dei picchi

mentre l'altezza dei picchi fornisce informazioni sui basis

alla sorgente, nel caso di X-RAYS ho $\vec{E}_i = \vec{E}_0 e^{i\vec{k}_i \cdot \vec{r}} e^{-i\omega t}$
incidente

tale grandezza e' reale, anche se matematicamente e' rappresentata con un numero complesso perche' mi permette di avere una notazione piu' facile

$$|\vec{k}_i| = \frac{2\pi}{\lambda} \quad e \quad \lambda \cdot \nu = c \quad \Rightarrow \quad \vec{E}_{ph} = h\nu \quad e \quad \nu = \frac{\omega}{2\pi}$$

alla sorgente, nel caso di particelle ho $\psi = A e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} e^{-i\omega t}$

simile al caso precedente

- ma ψ e' scalare, \vec{E} e' vettoriale

- ma se per \vec{E} il significato era dato dalla $\text{Re}\{\cdot\}$, per ψ dal $|\psi|^2$

l'energia, in questo modo caso, e' $E = \frac{p^2}{2m} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$

e poi ho $\lambda_{dB} = \frac{h}{p}$ (si A per elettroni e neutroni)

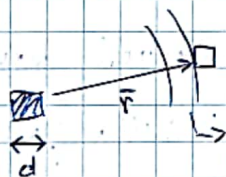
$$\omega = \frac{E}{\hbar}$$

- X-RAYS \rightarrow penetrano nel cristallo e forniscono informazioni relative a tutto il cristallo e alla sua struttura interna interagendo con le cariche
- ELETTRONI \rightarrow vengono respinti dagli elettroni interni al cristallo, penetrano poco e vengono respinti fornendo informazioni sulla superficie del cristallo
- NEUTRONI \rightarrow essendo neutri penetrano dentro, ma sono difficili da generare e non interagiscono con le cariche ma con i nuclei tramite forze nucleari

quindi, ricapitolando le ipotesi ho:

0) MONOCHROMATIC

1) FAR-FIELD APPROXIMATION $\frac{d}{r} \ll 1$ la grandezza del cristallo e' molto minore della distanza di questo dal detector



\rightarrow sotto questa ipotesi le onde sferiche le tratto come piane

2) BORN APPROXIMATION = 1ST ORDER APPROXIMATION

ogni particella interagisce con il cristallo una sola volta (lo stesso per il Σ)

questa approssimazione e' valida perche' la probabilita' di avere un'interazione col cristallo e' molto bassa \Rightarrow averne due e' molto poco probabile

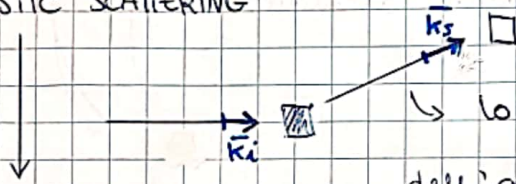


la maggior parte non interagisce con il cristallo

3) NO SMALL ANGLES

la ragione principale è dovuta al fatto che, come appena detto, la maggior parte del campo prosegue nella direzione

4) ELASTIC SCATTERING



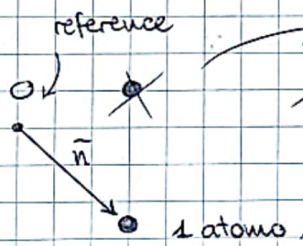
↳ lo scattering è elastico se la lunghezza d'onda dell'onda riflessa è la stessa di quella incidente

cioè $|k_i| = |k_s| \Rightarrow$ cambia direzione, ma non energia

- nel caso X-RAYS useremo il VON LAUE SEMIEMPIRICAL APPROACH

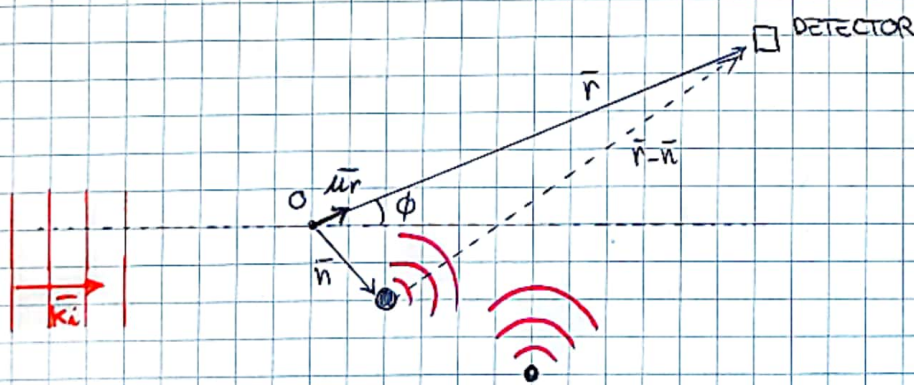
- nel caso di particelle, invece, l'EQUAZIONE DI SCHRÖDINGER

VON LAUE



gli altri atomi li trascuriamo momentaneamente e trascuriamo anche i basis

quindi l'esperimento che configuro è il seguente:



in campo lontano i due angoli del triangolo sono circa uguali perché $r \gg n$

quando l'onda piana incidente colpisce l'atomo, esso diventa la sorgente di un'onda sferica (questo succede \forall atomo) che raggiunge il detector (se sono più interferiscono)

Ma perché un atomo genera un'onda sferica?

Un atomo e' modellabile come un nucleo + elettroni che lo circondano



quando il campo incide sull'atomo, il campo elettrico fa oscillare le cariche (positive e negative) ottenendo un dipolo oscillante: a grande distanza un dipolo oscillante genera un'onda sferica

Pocho $k = |k_s| = |k_i|$

$\vec{k}_s = k \vec{u}_r$ SCATTERED WAVE-VECTOR (VERO IN FAR-FIELD APP.)

come poi definire lo SCATTERING WAVE VECTOR $\vec{Q} = \vec{k}_s - \vec{k}_i$



$|\vec{Q}| = 2k \sin \frac{\phi}{2}$ lo deriva perche' $|\vec{k}_s| = |\vec{k}_i|$

$\vec{E}_i(\vec{r}) \propto A \vec{E}_0 e^{i\vec{k}_i \cdot \vec{r}}$ e' il campo elettrico che investe l'atomo e produce il dipolo oscillante che produce l'onda sferica

manca un termine che esprime l'onda riflessa sferica $\frac{e^{ikr}}{r}$ decresce con r

$\Rightarrow \vec{E}_i(\vec{r}) = A \vec{E}_0 e^{i\vec{k}_i \cdot \vec{r}} \cdot \frac{e^{ik|\vec{r}-\vec{n}|}}{|\vec{r}-\vec{n}|}$ \forall atomo

\Rightarrow per considerare tutti gli atomi faccio la somma e poi $|\cdot|^2$ per avere l'I.

$|\vec{r}-\vec{n}| = \sqrt{(\vec{r}-\vec{n}) \cdot (\vec{r}-\vec{n})} = \sqrt{r^2 - 2\vec{r} \cdot \vec{n} + n^2} = r \sqrt{1 - \frac{2\vec{r} \cdot \vec{n}}{r^2} + \frac{n^2}{r^2}}$

se $r \gg n \Rightarrow |\vec{r}-\vec{n}| \approx r$ (0 order approx.)

uso Taylor $\sqrt{1-x} \stackrel{x \gg 0}{\approx} 1 + \frac{x}{2} \Rightarrow |\vec{r}-\vec{n}| \approx r \left(1 - \frac{\vec{r} \cdot \vec{n}}{r^2}\right) = r - \frac{\vec{r} \cdot \vec{n}}{r}$

quindi ho che $k|\vec{r}-\vec{n}| \approx kr - k\vec{u}_n \cdot \vec{n} = kr - k_n \cdot \vec{n}$

$$\Rightarrow \bar{E}_n(\vec{r}) \approx A\bar{E}_0 e^{i\vec{k}_n \cdot \vec{n}} \frac{e^{ikr}}{r} e^{-i\vec{k}_n \cdot \vec{n}} = A\bar{E}_0 \frac{e^{ikr}}{r} e^{-i\vec{Q} \cdot \vec{n}}$$

se considero tutti gli atomi ottengo un'onda del tipo:

$$\bar{E}(\vec{r}) = \sum_{\vec{n}} A\bar{E}_0 \frac{e^{ikr}}{r} e^{-i\vec{Q} \cdot \vec{n}} = A\bar{E}_0 \frac{e^{ikr}}{r} \underbrace{\sum_{\vec{n}} e^{-i\vec{Q} \cdot \vec{n}}}$$

e' l'onda che raggiunge il rivelatore

questo termine mi da informazioni sulla fase (se lo cancellavo approssimando allo zero ordine perderei tale informazione)

$$\Rightarrow I \sim \left| \sum_{\vec{n}} e^{-i\vec{Q} \cdot \vec{n}} \right|^2$$

ESERCITAZIONE 28/02

Possiamo fare analogo per le particelle, considerando:

$$\Psi_i(\vec{r}) = A e^{i\vec{k}_i \cdot \vec{r}} e^{-i\omega t}$$

e dobbiamo risolvere l'equazione tempo-indipendente di Schrödinger

$$\hat{H}\Psi = E\Psi$$

dove l'operatore di Laplace vale $\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U(\vec{r})$

in assenza di potenziale ($U=0$) allora la soluzione e' Ψ_i (onda piana)

→ il cristallo (gli atomi nel cristallo) genera un potenziale ed essendo periodico, pure il potenziale generato e' periodico $U(\vec{r}+\vec{n}) = U(\vec{r})$

$$\Rightarrow -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Psi + U(\vec{r})\Psi = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \Psi$$

$$(\nabla^2 + k^2)\Psi = \frac{2m}{\hbar^2} U(\vec{r})\Psi$$

per risolvere l'eq. di Helmholtz nel caso non omogenea devo usare il metodo della

FUNZIONE DI GREEN $G(\vec{r}, \vec{r}_1)$

HELMHOLTZ EQ.

$$(\nabla^2 + k^2)\Psi = f(\vec{r}) \quad \text{NON OMOG.}$$

termine di sorgente

$$(\nabla^2 + k^2)\Psi = 0 \quad \text{OMOGENEA}$$

la funzione di Green e' definita come (nel caso Helmolte) la soluzione di:

$$(\nabla^2 + k^2) G(\vec{r}, \vec{r}') = \underbrace{\delta(\vec{r} - \vec{r}')}_{\text{DELTA DI DIRAC}} \rightarrow \text{ Sorgente puntiforme}$$

e quindi la soluzione all'equazione di Helmolte non omogenea e':

$$\Psi(\vec{r}) = \underbrace{\int G(\vec{r}, \vec{r}') f(\vec{r}') d\vec{r}'}_{\text{termine che dipende dalla sorgente}} + \underbrace{\Psi_h(\vec{r})}_{\text{soluzione all'eq. omogenea}}$$

in questo caso la sorgente non e' puntiforme e quindi

integro il risultato che avevo per il caso puntiforme:

(che sarebbe la soluzione di Green) $G(\vec{r}, \vec{r}') = -\frac{1}{4\pi} \frac{e^{ik|\vec{r}-\vec{r}'|}}{|\vec{r}-\vec{r}'|}$

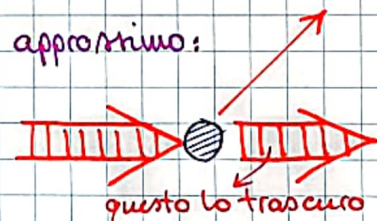
usando tutto ottengo:

$$\Psi_S(\vec{r}) = -\frac{2m}{4\pi\hbar^2} \int_{V_{\text{scat}}} \frac{e^{ik|\vec{r}-\vec{r}'|}}{|\vec{r}-\vec{r}'|} U(\vec{r}') \Psi(\vec{r}') d\vec{r}' + \cancel{Ae^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}}$$

nell'integrale compare il termine $\Psi(\vec{r}')$ che e' la

soluzione stena \rightarrow **approssimo** considerando che la

parte preponderante della soluzione e' proprio la parte che trascuro, ma che posso considerare quando voglio fare una buona approssimazione



$$\approx -\frac{2mA}{4\pi\hbar^2} \int_{V_{\text{scat}}} \frac{e^{ik|\vec{r}-\vec{r}'|}}{|\vec{r}-\vec{r}'|} U(\vec{r}') e^{i\vec{k}_i \cdot \vec{r}'} d\vec{r}'$$

FAR FIELD APPROX

$$\approx -\frac{2mA}{4\pi\hbar^2} \int \frac{e^{i\vec{k}_i \cdot \vec{r}}}{r} \cdot e^{-i\vec{k}_i \cdot \vec{r}'} \cdot U(\vec{r}') e^{i\vec{k}_i \cdot \vec{r}'} d\vec{r}'$$

$$= -\frac{2mA}{4\pi\hbar^2} \frac{e^{i\vec{k}_i \cdot \vec{r}}}{r} \int U(\vec{r}') e^{-i\vec{q} \cdot \vec{r}'} d\vec{r}'$$

$A_S(\vec{q})$ SCATTERING AMPLITUDE

\rightarrow e' molto simile alla soluzione trovata nel caso X-RAYS

X RAYS

$$\vec{E}_s(\vec{r}) = A \vec{E}_0 \frac{e^{ikr}}{r} \sum_{\vec{n}} e^{-i\vec{Q} \cdot \vec{n}}$$

$$I \sim \left| \sum_{\vec{n}} e^{-i\vec{Q} \cdot \vec{n}} \right|^2$$

PARTICLES

$$\psi_s(\vec{r}) = -\frac{2m\lambda A}{4\pi\hbar^2} \frac{e^{ikr}}{r} \int U(\vec{r}') e^{-i\vec{Q} \cdot \vec{r}'} d\vec{r}'$$

$$\text{FLUX} \sim |A_s(\vec{Q})|^2$$

Adesso cerchiamo di correlare i picchi d'intensità e la posizione con le info sul cristallo

periodica

$$U(\vec{r}') = \sum_{\vec{g}} U_{\vec{g}} e^{i\vec{g} \cdot \vec{r}'}$$

dove $U_{\vec{g}} = \frac{1}{V_p} \int_{V_p} U(\vec{r}') e^{-i\vec{g} \cdot \vec{r}'} d\vec{r}'$

$$A_s(\vec{Q}) \sim \int_{V_{\text{crist.}}} e^{-i\vec{Q} \cdot \vec{r}'} \sum_{\vec{g}} U_{\vec{g}} e^{i\vec{g} \cdot \vec{r}'} d\vec{r}' = \sum_{\vec{g}} U_{\vec{g}} \int_V e^{-i(\vec{Q}-\vec{g}) \cdot \vec{r}'} d\vec{r}'$$

se $V \rightarrow +\infty$ allora $\int_V e^{-i(\vec{Q}-\vec{g}) \cdot \vec{r}'} d\vec{r}' = \delta(\vec{Q}-\vec{g})$ \rightarrow segue dimostrazione

cioè l'integrale è sempre $\neq 0$ tranne quando $\vec{Q} = \vec{g}$ ottenendo la

DIFFRACTION CONDITION $\vec{Q} = \vec{g}$

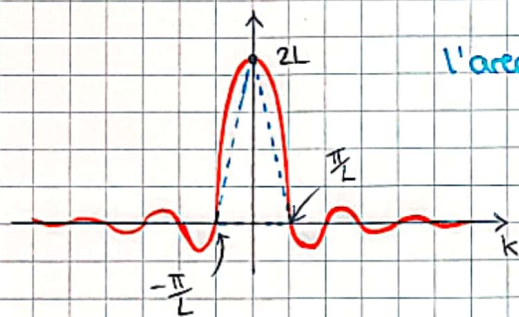
in questo caso $\text{FLUX} (o I) \sim |U_{\vec{g}}|^2$ perché è l'unico termine non nullo in Σ

in maniera analoga per gli X RAYS: $I \sim \left| \sum_{\vec{n}} e^{-i\vec{Q} \cdot \vec{n}} \right|^2 \sim \delta(\vec{Q}-\vec{g})$

\rightarrow dim in 1D: $\left| \sum_{n=0}^{N-1} e^{-iQ \cdot na} \right|^2 = \left| \frac{1 - e^{-iQNa}}{1 - e^{-iQa}} \right|^2 = \frac{\sin^2\left(\frac{QNa}{2}\right)}{\sin^2\left(\frac{Qa}{2}\right)}$

dimostrazione (extra)

$$\int_{-L}^L e^{-ikx} dx = \frac{e^{-ikx}}{-ik} \Big|_{-L}^L = \frac{e^{-ikL} - e^{ikL}}{-ik} = 2L \frac{\sin(kL)}{kL}$$

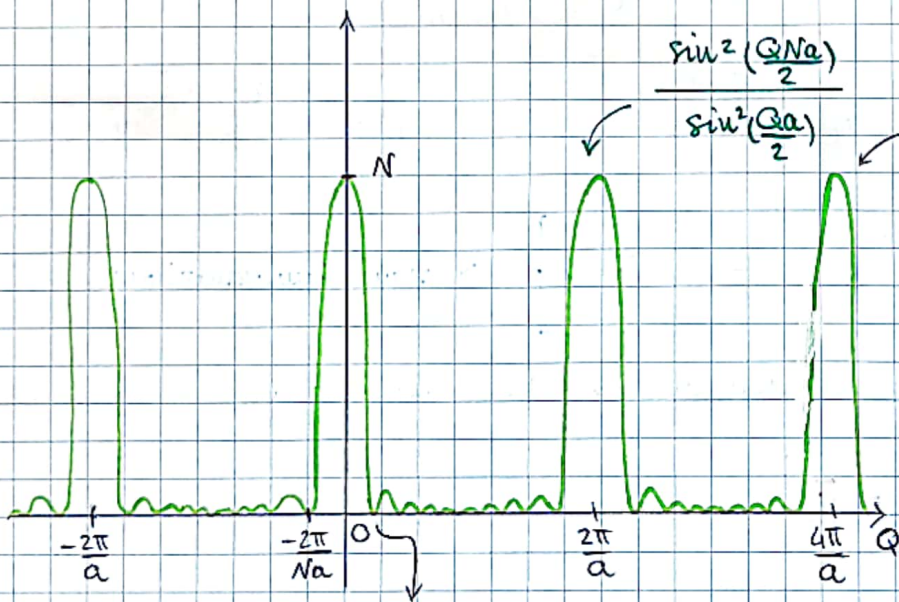


l'area del triangolo e' 2π e tende all'area della funz per $L \rightarrow +\infty$

↓
pono dividere per $\frac{1}{2\pi}$

⇒ se faccio il limite per $L \rightarrow +\infty$ $\frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-ikx} dx = \delta(k)$

Ricapitolando, ho difrazione solo se $\vec{Q} = \vec{g}_{hke}$ che puo' essere vera anche per angoli diversi e se cio' e' soddisfatto allora il flusso e' $\propto |U_g|^2$
 → il picco dipende dalle basi ($|U_g|^2$); e per gli X-RAYS?



MAX $\frac{Qa}{2} = m\pi$
 $\Rightarrow Q = \frac{2\pi \cdot m}{a}$

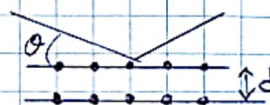
1° zero $\frac{QNa}{2} = \pi \Rightarrow Q = \frac{2\pi}{Na}$

⇒ possiamo concludere che anche per gli X-RAYS vale la **DIFRACTION CONDITION**

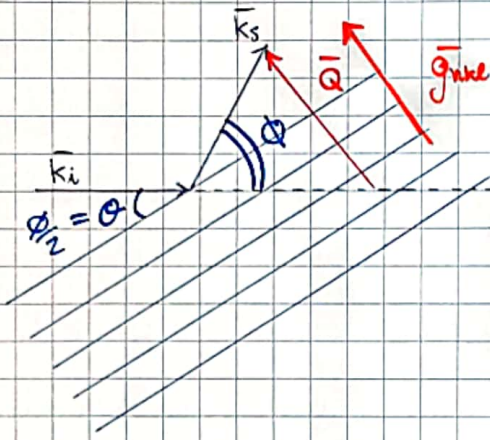
$$\vec{Q} = \vec{g}_{hke}$$

e possiamo verificare che questa cosa e' equivalente

alla legge sulla difrazione di **BRAGG**: $2d \sin \theta = m\lambda$



infatti ho che:



$$|\bar{Q}| = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \frac{\phi}{2}$$

$$\bar{Q} = \bar{k}_s - \bar{k}_i$$

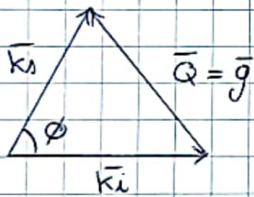
consideriamo un $\bar{g}_{hkl} \perp$ FAMILY OF PLANES.

$$|\bar{g}_{hkl}| = \frac{2\pi}{d_{hkl}} \cdot m \quad (\text{proprietà S vista})$$

$$\Rightarrow |\bar{Q}| = |\bar{g}_{hkl}| \Rightarrow \frac{4\pi}{\lambda} \sin \frac{\phi}{2} = \frac{2\pi}{d_{hkl}} \cdot m \Rightarrow 2d_{hkl} \sin \frac{\phi}{2} = m\lambda$$

\Rightarrow la condizione di diffrazione è analoga alla legge di Bragg

VON LAUE DIFFRACTION CONDITION



$$\bar{Q} = \bar{k}_s - \bar{k}_i = \bar{g}$$

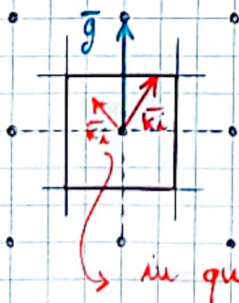
$$|\bar{k}_s|^2 = |\bar{g} + \bar{k}_i|^2$$

$$k^2 = g^2 + k^2 + 2\bar{g} \cdot \bar{k}_i \Rightarrow \bar{g} \cdot \bar{k}_i = -\frac{g^2}{2}$$

ma se \bar{g} è un R.L.V. allora anche $-\bar{g}$ lo è $\Rightarrow \bar{g} \cdot \bar{k}_i = \frac{g^2}{2}$

$$\Rightarrow \boxed{\bar{k}_i \cdot \frac{\bar{g}}{g} = \frac{g}{2}} \quad \text{cioè la lunghezza della proiezione di } \bar{k}_i \text{ su } \bar{g} \text{ è } \frac{g}{2}$$

\Rightarrow la condizione di diffrazione si verifica quando \bar{k}_i si trova nel bordo della Brillouin zone, cioè quando \bar{k}_i si trova su un piano di Bragg



\Rightarrow la proiezione di \bar{k}_i su \bar{g} è proprio $\frac{g}{2}$

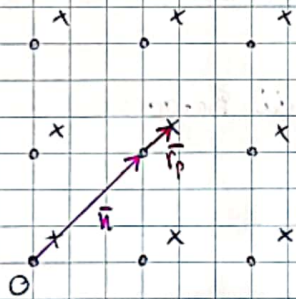
\rightarrow in questo caso non è vero \rightarrow la condizione non è verificata

EFFECT OF THE BASIS

DIFRACTION BY NEUTRONS

abbiamo detto che se $\vec{Q} = \vec{g} \Rightarrow \text{Flux} \sim |U_{\vec{g}}|^2$

NEUTRONS: $U(\vec{r})$ modellato come una delta di Dirac \rightarrow questo perche' le forze nucleari sono effettive solo vicinissimo al nucleo (idealmente solo nella posizione del nucleo)



$$\Rightarrow U(\vec{r}) = \sum_{\vec{n}} \sum_{p=1}^S b_p \delta(\vec{r} - \vec{n} - \vec{r}_p)$$

S: NUMERO ATOMI DI BASE

faccio l'integrale in una sola cella e per comodita' scelgo quella con $\vec{n} = 0$

$$\Rightarrow U_{\vec{g}} = \frac{1}{V_p} \int_{V_p} U(\vec{r}) e^{-i\vec{g} \cdot \vec{r}} d\vec{r} = \frac{1}{V_p} \int_{V_p} \sum_p b_p \delta(\vec{r} - \vec{r}_p) e^{-i\vec{g} \cdot \vec{r}} d\vec{r}$$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \delta(x-a) f(x) dx = f(a) \text{ proprieta' della delta}$$

$$\downarrow$$

$$U_{\vec{g}} = \frac{1}{V_p} \sum_p b_p e^{-i\vec{g} \cdot \vec{r}_p}$$

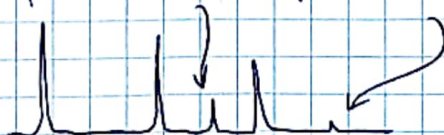
$$\Rightarrow \text{Flux} \sim |U_{\vec{g}}|^2 = \left| \sum_{p=1}^S b_p e^{-i\vec{g} \cdot \vec{r}_p} \right|^2$$

GEOMETRICAL STRUCTURE FACTOR

se abbiamo gli stessi atomi nelle basi $\Rightarrow b^2 \left| \sum_{p=1}^S e^{-i\vec{g} \cdot \vec{r}_p} \right|^2$



\rightarrow le basi aggiungono interferenza che puo' essere distruttiva e puo' ridurre il picco (o anche cancellarlo del tutto)



nel caso degli X-RAYS: $I \sim \left| \sum_{p=1}^S f_p(\vec{g}) e^{-i\vec{g} \cdot \vec{r}_p} \right|^2$

ATOMIC STRUCTURE

FACTOR \rightarrow dipende da quanto gli elettroni sono distribuiti attorno al nucleo

Quindi l'interferenza data dagli atomi del reticolo che compongono la cella e' data dalla condizione di diffrazione, mentre quella per gli altri atomi base che si trovano dentro la cella, dai due termini scritti sopra

\rightarrow questa analisi conclude la trattazione dello scattering

ELECTRONIC STRUCTURE

quello che faremo e' il seguente ordine:

- 1) MANY BODY PROBLEM
- 2) e^- INTERACT WITH IONS, WITH OTHER e^-
- 3) IONS ARE MOVING \Rightarrow FROZEN LATTICE
- 4) QUANTUM MECHANICS IS NECESSARY

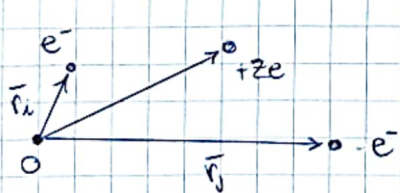
per capire quanto e' difficile il problema basta considerare che

$$\hat{H}_{\text{tot}} = \sum_i \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \sum_n \sum_i \frac{ze^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{r}_n|} + \frac{1}{2} \sum_i \sum_j \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{r}_j|}$$

non voglio contarla due volte per la stessa coppia

\downarrow (e' attrattiva) forza attrattiva tra un e^- e uno ione \downarrow (repuls.) forza repulsiva fra due elettroni

Z = VALENZA DELLO IONE



\Downarrow
anche in questo caso senza basis atoms.

\rightarrow si capisce che e' un problema difficile da risolvere se si considera la forma dell'operatore Hamiltoniano degli elettroni di valenza \hat{H}_{tot}

nel \hat{H}_{tot} non consideriamo le interazioni fra gli spin, anche se andrebbe fatto almeno per tener conto del principio di esclusione di Pauli

$\Rightarrow \hat{H}_{\text{tot}} \Psi = E_{\text{tot}} \Psi$ dove Ψ e' funzione delle coordinate di tutti gli $N e^-$

$\Rightarrow \Psi(\underbrace{\bar{r}_1, \bar{r}_2, \dots, \bar{r}_N}_{\text{coordinate di } N \text{ elettroni}}, \underbrace{\hat{S}_1, \dots, \hat{S}_N}_{\text{spin}})$ } \Rightarrow questo va semplificato!

Voglio analizzare gli elettroni separatamente e poi unire i risultati

$$\hat{H}_{\text{tot}} = \sum_i \hat{T}_i + \sum_i U_{\text{el-ion},i}(\bar{r}_i) + \underbrace{\sum_i \sum_j U_{\text{el-el},i,j}(\bar{r}_i, \bar{r}_j)}_{\text{non pu' dipendere da un solo } e^-}$$

\Rightarrow voglio fare un'approx che mi permetta di avere un termine che dipende solo da un elettrone: non posso farlo esattamente, ma posso farlo approssimando e usando un termine tipo:

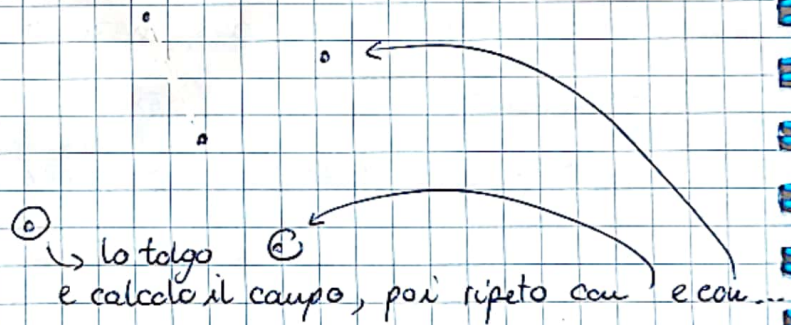
$$\sum_i U_{\text{MEAN}}(\bar{r}_i)$$



MEAN FIELD APPROXIMATION



visto che ho tantissimi elettroni,
anche se ne tolgo uno il campo rimane circa uguale



\rightarrow tale potenziale e' anche detto **SCREENING POTENTIAL** perche' scherma la forza di attrazione dei nuclei

\Rightarrow sotto questa approx ho un hamiltoniano che dipende solamente dalle coordinate di un singolo elettrone

Consideriamo l'hamiltoniano per due particelle A, B:

$$\hat{H}_{\text{Tot}} = \hat{H}_A(A) + \hat{H}_B(B) + \hat{H}_{\text{Int}}(A, B)$$

↳ ho interazione tra le due particelle
se non ce l'ho nono nel caso di **NON INTERACTING PARTICLES**
o **INDEPENDENT PARTICLES**

$$\hat{H}_{\text{Tot}} \Psi(A, B) = E_{\text{Tot}} \Psi(A, B) \Rightarrow \boxed{\Psi(A, B) = \Psi_A(A) \cdot \Psi_B(B)}$$
$$\boxed{E_{\text{Tot}} = E_A + E_B}$$

e quindi posso scrivere:

$$\begin{cases} \hat{H}_A \Psi_A = E_A \Psi_A \\ \hat{H}_B \Psi_B = E_B \Psi_B \end{cases}$$

⇒ questo può essere generalizzato a **N particelle indipendenti!**

Quindi, se possiamo trovare un $U_{\text{MEAN}}(\vec{r}_i)$ allora l'hamiltoniano diventa

$$\hat{H}_{\text{Tot}} = \sum_i \hat{H}_i \quad \text{dove} \quad \hat{H}_i = \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + U_{\text{el-ion}}(\vec{r}_i) + U_{\text{MEAN}}(\vec{r}_i)$$

EXCHANGE SYMMETRY

in fisica classica, date due particelle, se mi conoscono posizione e velocità iniziali e mi conoscono le forze che agiscono su di esse allora posso calcolare la traiettoria → anche se le particelle sono uguali, le riesco a distinguere.

in meccanica quantistica ciò non è possibile

→ ho una descrizione probabilistica delle particelle (e non deterministica) data dal $|\Psi|^2$ e inoltre non posso distinguerle

(principio di indeterminazione di Heisenberg non è possibile conoscere precisamente posizione e quantità di moto di una particella quantistica; se conosco bene una delle due grandezze allora l'altra è molto incerta)

$$\Delta x \Delta p \sim \hbar \quad (\text{e' nell'ordine di } \hbar)$$

↓ ↓
l'errore

⇒ particelle uguali sono **INDISTINGUIBILI** ⇒ la conseguenza è appunto l'**exchange symmetry**

introduciamo un **exchange operator** $\hat{P}_{(1,2)} \Rightarrow \hat{P}_{(1,2)} \Psi_{(1,2)} = \Psi_{(2,1)}$

ma visto che le particelle sono **indistinguibili**, se cambio le particelle allora l'**hamiltoniano rimane lo stesso**. Cio' puo' essere scritto come:

$$\boxed{[\hat{H}_{(1,2)}, \hat{P}_{(1,2)}] = 0} \rightarrow \text{il commutatore tra i due operatori e' nullo}$$

N.B.

dati due operatori \hat{O}_1 e \hat{O}_2 , definisco il **COMMUTATORE** come:

$$[\hat{O}_1, \hat{O}_2] = \hat{O}_1 \cdot \hat{O}_2 - \hat{O}_2 \cdot \hat{O}_1 \rightarrow \text{e' un nuovo operatore}$$

$$\Rightarrow \text{nel caso di una funzione arro' } \hat{O}_1 \hat{O}_2 \Psi - \hat{O}_2 \hat{O}_1 \Psi = 0$$

$$\Rightarrow \hat{O}_1 \hat{O}_2 \Psi = \hat{O}_2 \hat{O}_1 \Psi \rightarrow \text{l'ordine non e' importante}$$

e quindi ho che applicare prima \hat{H} o \hat{P} non varia: $\hat{P} \hat{H} \Psi = \hat{H} \hat{P} \Psi$

Una conseguenza di avere il commutatore nullo e' che i due operatori hanno le

stesse AUTOFUNZIONI: $\hat{O}_1 \Psi = \lambda \Psi$

↓
per gli autovalori non
vale questa conseguenza

↓ autovalori dell'operatore } le trovo risolvendo
autofunzioni dell'operatore } l'equazione

(in realta' sarebbe piu' corretto dire che **hanno un set comune di autofunzioni**, ma per semplicita' va bene anche quanto detto in precedenza)

↓
(EIGENFUNCTIONS)

$\Rightarrow \hat{H}_{(1,2)}$ ha le stesse autofunzioni di $\hat{P}_{(1,2)}$

quindi cerchiamo le eigenfunctions: $\hat{P}_{(1,2)} \Psi_{(1,2)} = \lambda \Psi_{(1,2)}$

applichiamo 2 volte \hat{P} :

$$\hat{P} \Psi_{(1,2)} = \Psi_{(2,1)} \Rightarrow \hat{P} \hat{P} \Psi_{(1,2)} = \Psi_{(1,2)}$$

$$\hat{P} \Psi_{(1,2)} = \lambda \Psi_{(1,2)} \Rightarrow \hat{P} \hat{P} \Psi_{(1,2)} = \lambda^2 \Psi_{(1,2)}$$

$$\} \Rightarrow \lambda^2 = 1 \Rightarrow \boxed{\lambda = \pm 1}$$

$$\Rightarrow \hat{P}_{(1,2)} \Psi_{(1,2)} = \boxed{\Psi_{(2,1)} = \pm \Psi_{(1,2)}}$$

\rightarrow ho solo queste due possibilita'

il punto fisico è che, anche cambiando particella, $|\Psi|^2$ rimane lo stesso perché essendo indistinguibili hanno la stessa probabilità (cio' vale sia per la posizione, sia per lo spin)

→ $\lambda = +1$ sono dette **symmetric particles** → **BOSONI**

→ $\lambda = -1$ sono dette **anti-symmetric particles** → **FERMIONI**

da ciò si deriva la proprietà dello spin INTERO x I BOSONI, MEZZO-INTERO x I FERMIONI e cambia la statistica che descrive le particelle (Fermi-Dirac, Bose-Einstein) rispetto alla fisica classica (Maxwell-Boltzmann)

se invece di avere 2 particelle ne ho $N \rightarrow \Psi(1, 2, \dots, N)$ le cose non cambiano e se ho elettroni cambio il segno (ho $\lambda = -1$)

$$\Psi(1, 2) = \underbrace{\varphi_{n_1}(1)}_{\text{quantum numbers}} \underbrace{\varphi_{n_2}(2)}_{\text{quantum numbers}} \neq - \underbrace{\varphi_{n_1}(2)}_{\text{quantum numbers}} \underbrace{\varphi_{n_2}(1)}_{\text{quantum numbers}}$$

↘ in generale non è vero!

matematicamente non soddisfiamo la proprietà di exchange symmetry

⇒ fisicamente non è corretta!

visto che l'eq. di Schrödinger è lineare possiamo sfruttare il principio di sovrapposizione degli effetti

⇒ $\Psi_s(1, 2) = \varphi_{n_1}(1) \varphi_{n_2}(2) + \varphi_{n_2}(1) \varphi_{n_1}(2)$ è ancora soluzione

⇒ questa soluzione è anche simmetrica, ma devo normalizzare rispetto a $\sqrt{2}$

$$\Psi_s(1, 2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\varphi_{n_1}(1) \varphi_{n_2}(2) + \varphi_{n_1}(2) \varphi_{n_2}(1)] \quad \text{soluzione simmetrica}$$

$$\Psi_{AS}(1, 2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\varphi_{n_1}(1) \varphi_{n_2}(2) - \varphi_{n_1}(2) \varphi_{n_2}(1)] \quad \text{soluzione anti-simmetrica}$$

sono valide nel caso in cui $n_1 \neq n_2$

se $n_1 = n_2$, cioè i due elettroni hanno gli stessi numeri quantici (stessa orbita) allora l'unica possibilità è'

$$\Psi_S = \varphi_{n_1}(1) \varphi_{n_1}(2) \quad \text{soluzione simmetrica}$$

è possibile scrivere in buona approssimazione per gli elettroni

$$\Psi_{TOT}(1,2) = \Psi_{ORBITAL}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \chi_{SPIN} \quad \text{devo avere una funzione anti-simmetrica}$$

⇒ ho due possibilità' $A(-), S(+)$
 $A(+), S(-)$

⇒ non è possibile avere lo stesso segno
 ↓
 due essere anti-symmetric

SPIN
 ⇓

$$\chi_{AS} = \frac{1}{\sqrt{2}} [\chi_{\frac{1}{2}}(1) \chi_{-\frac{1}{2}}(2) - \chi_{-\frac{1}{2}}(1) \chi_{\frac{1}{2}}(2)]$$

$$\chi_S = \frac{1}{\sqrt{2}} [\chi_{\frac{1}{2}}(1) \chi_{-\frac{1}{2}}(2) + \chi_{-\frac{1}{2}}(1) \chi_{\frac{1}{2}}(2)]$$

} SINGLET

$$\chi_S = \chi_{\frac{1}{2}}(1) \chi_{\frac{1}{2}}(2)$$

$$\chi_S = \chi_{-\frac{1}{2}}(1) \chi_{-\frac{1}{2}}(2)$$

} TRIPLET

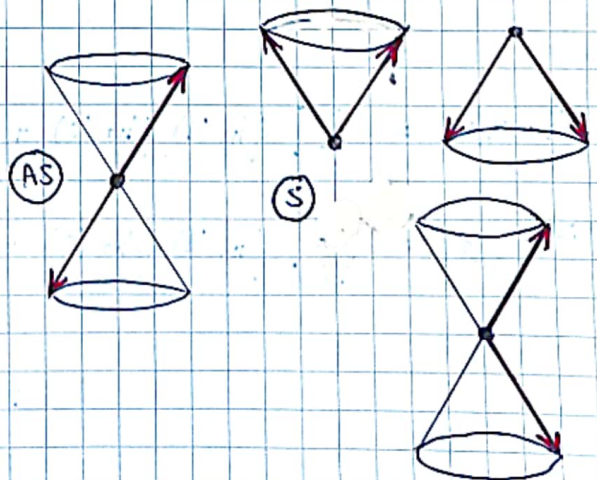
non posso sapere quale e- e'
 in quale stato

se due elettroni sono sullo stesso stato quantico $n_1 = n_2$ allora la $\Psi_{ORBITAL}$ è simmetrica ⇒ la χ_{SPIN} deve essere anti-simmetrica affinché la Ψ_{TOT} sia anti-simmetrica ⇒ i due elettroni devono avere spin diverso

↳ non posso sapere chi

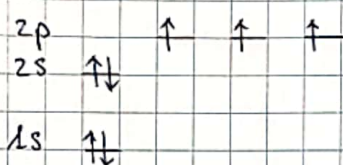
→ ho ricavato il PRINCIPIO DI ESCLUSIONE DI PAULI

$$\begin{aligned} S^2 &= \hbar^2 S(S+1) & S &= \frac{1}{2} \\ S_z &= \hbar m_s & m_s &= \pm \frac{1}{2} \end{aligned}$$

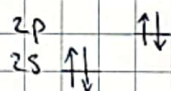


HUND RULE

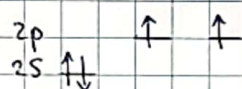
e' la regola che mi spiega come ottenere gli orbitali degli elettroni e mi dice che devo riempirli in questo modo



puo' essere spiegata con l'exchange symmetry: supponiamo di avere



allora ho $\Psi_s = \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_{m_1}(1) \psi_{m_2}(2) + \psi_{m_1}(2) \psi_{m_2}(1))$



allora ho $\Psi_s = \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_{m_1}(1) \psi_{m_2}(2) - \psi_{m_1}(2) \psi_{m_2}(1))$

perche' se lo spin e' simmetrico devo avere l'orbitale antisimmetrico e viceversa

→ il secondo caso e' quello a energia minore perche' calcolando la distanza media tra i due elettroni...

N.B. per calcolare una grandezza devo trovare il relativo operatore

$$\hat{x} = x$$

$$\hat{p}_x = -i\hbar \frac{d}{dx}$$

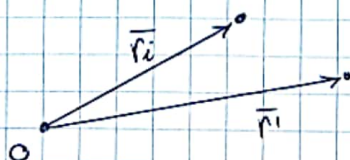
per fare la media $\langle A \rangle = \int \Psi^* \hat{A} \Psi dV$

trovo che nel caso di orbitali simmetrici la distanza media e' minore e gli elettroni sono + vicini \Rightarrow l'interazione (repulsione) fra i due elettroni e' minimizzata se essi sono lontani e quindi per orbitali anti-simmetrici e quindi spin simmetrici (EXCHANGE INTERACTION)

HARTREE MEAN FIELD

$$\Psi = \psi_{m_1}(\vec{r}_1) \psi_{m_2}(\vec{r}_2) \psi_{m_3}(\vec{r}_3) \dots \psi_{m_N}(\vec{r}_N) \psi_{m_{N+1}}(\vec{r}_{N+1}) \quad \text{ho } N \text{ elettroni}$$

e voglio trovare il campo generato da tutti gli altri elettroni su quello i -esimo



la densità di carica in \bar{r}' è

$$\rho_i(\bar{r}') = -e \sum_{j \neq i} |\varphi_{nj}(\bar{r}')|^2 \quad \text{e' la densità di carica in } \bar{r}' \text{ data da tutti gli elettroni eccetto quello } i\text{-esimo}$$

il campo \vec{E} generato dalla ρ_i sull'elettrone i -esimo è:

$$V_i(\bar{r}_i) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho_i(\bar{r}') d\bar{r}'}{|\bar{r}_i - \bar{r}'|}$$

↓

$$U_i(\bar{r}_i) = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \sum_{j \neq i} \frac{|\varphi_{nj}(\bar{r}')|^2}{|\bar{r}_i - \bar{r}'|} d\bar{r}'$$

otengo così l'hamiltoniano:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \sum_{\bar{n}} \frac{ze^2}{4\pi\epsilon_0 |\bar{r}_i - \bar{n}|} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \sum_{j \neq i} \frac{|\varphi_{nj}(\bar{r}')|^2}{|\bar{r}_i - \bar{r}'|} d\bar{r}' \right] \varphi_{ni}(\bar{r}_i) = \bar{\epsilon}_i \varphi_{ni}(\bar{r}_i)$$

che però dipende da φ_{nj} che sono le soluzioni per gli altri elettroni

→ è un problema

→ questo problema può essere risolto in maniera iterativa

$$\varphi_{nj}^{(0)} \rightarrow U_{\text{MEAN}}^{(0)} \rightarrow \varphi_{nj}^{(1)} \rightarrow U_{\text{MEAN}}^{(1)} \rightarrow \dots \rightarrow \boxed{U_{\text{S.C. MEAN}}}$$

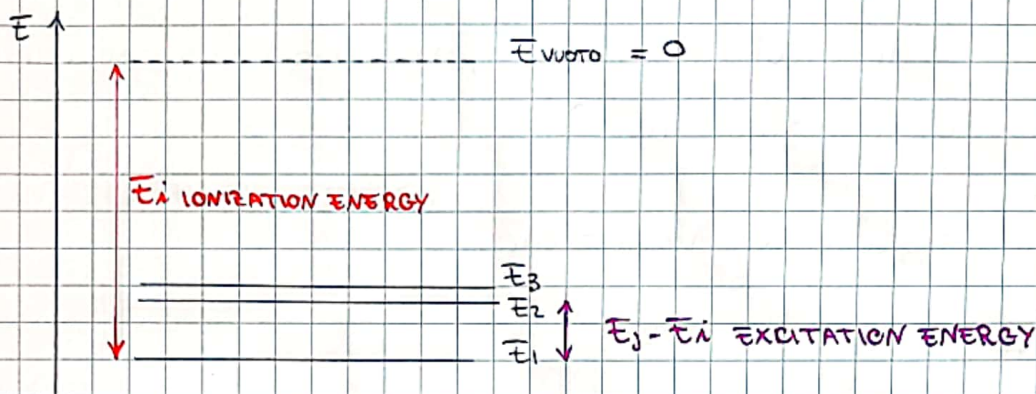
SELF CONSISTENT MEAN FIELD

[si risolve usando il metodo variazionale che sfrutta i moltiplicatori di Lagrange]

HARTREE - FOCK (Slater determinant)

$$\begin{vmatrix} \varphi_{n1}(1) & \varphi_{n1}(2) & \dots & \varphi_{n1}(N) \\ \varphi_{n2}(1) & \varphi_{n2}(2) & \dots & \varphi_{n2}(N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \varphi_{nN}(1) & \varphi_{nN}(2) & \dots & \varphi_{nN}(N) \end{vmatrix}$$

in questo caso l'energia totale del cristallo $\Sigma_{TOT} \neq \Sigma_i E_i$
 perche' ho fatto molte approssimazioni



quindi ha comunque senso fisico calcolare l'energia E_i

SINGLE ELECTRON PROBLEM

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U_{el-ion}(\vec{r}) + U_{mean}(\vec{r}) \right] \psi(\vec{r}) = E \psi(\vec{r})$$

$U(\vec{r})$ detta **CRYSTAL POTENTIAL** e' un potenziale periodico che si ripete fra le unit cells del reticolo

$$\boxed{\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U(\vec{r}) \right] \psi(\vec{r}) = E \psi(\vec{r})}$$
 e' il punto di partenza e per continuare

l'analisi dobbiamo capire quali sono le proprieta che la periodicita' del potenziale del cristallo comporta

TRANSLATION OPERATOR: $\hat{T}_{\vec{n}} \psi(\vec{r}) \stackrel{def}{=} \psi(\vec{r} + \vec{n})$

$$e \text{ quindi } \hat{T}_{\vec{n}} (\hat{H} \psi) = \underbrace{\hat{H}(\vec{r} + \vec{n})}_{\downarrow} \psi(\vec{r} + \vec{n}) = \hat{H} \psi(\vec{r} + \vec{n}) = \hat{H} \hat{T}_{\vec{n}} \psi(\vec{r}) \Rightarrow \text{COMMUTANO!}$$

traslo le coordinate anche nell'hamiltoniano

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

non varia perche' le derivate non subiscono l'effetto di una costante

neppure questa cambia perche' il potenziale e' periodico

e' vero solo in un cristallo

PROPRIETA' DI UN ELETTRONE IN UN POTENZIALE PERIODICO

$[\hat{H}, \hat{T}_n] = 0$ i due operatori commutano e quindi hanno un set comune di autofunzioni

\Rightarrow le autofunzioni di \hat{H} , che voglio trovare, sono anche le autofunzioni di \hat{T}_n

Cerchiamo le autofunzioni della traslazione:

$$\hat{T}_n \psi = \lambda(\vec{n}) \psi$$

$$\Rightarrow \hat{T}_{\vec{n}_2} \hat{T}_{\vec{n}_1} \psi(\vec{r}) = \psi(\vec{r} + \vec{n}_1 + \vec{n}_2) = \hat{T}_{\vec{n}_1 + \vec{n}_2} \psi(\vec{r})$$

\Downarrow

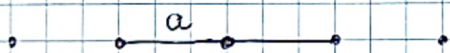
\Downarrow

$$\lambda(\vec{n}_2) \lambda(\vec{n}_1) \psi = \lambda(\vec{n}_1 + \vec{n}_2) \psi$$

$\Rightarrow \lambda(\vec{n}_1) \lambda(\vec{n}_2) = \lambda(\vec{n}_1 + \vec{n}_2)$ conosciamo delle funzioni che soddisfano tale relazione? ... n^2 ... l'esponenziale!

$\lambda(\vec{n}) = e^{\vec{\alpha} \cdot \vec{n}}$ e' la forma generale della funzione che soddisfa la relazione sopra (d viene scritto spesso come $\vec{\alpha}$)

10



$$\hat{T}_n \psi(x) = \psi(x+na) = e^{i k n a} \psi(x)$$

deve inoltre valere che $1 = \int_{-\infty}^{+\infty} |\psi(x+na)|^2 dx = |e^{i k n a}|^2 \int_{-\infty}^{+\infty} |\psi(x)|^2 dx$

$$\Rightarrow |e^{i k n a}|^2 = 1 \quad \text{con } i = \alpha + i k$$

$$|e^{\alpha n a}|^2 |e^{i k n a}| = 1$$

$$\Rightarrow |e^{\alpha n a}| = 1 \Leftrightarrow \alpha = 0 \Rightarrow \lambda = e^{i k n a}$$

posso generalizzare al caso **3D**: $\lambda(\vec{n}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{n}}$

\vec{k} = WAVEVECTOR [m^{-1}]
sta nel RECIPROCAL SPACE

quindi:

$$\hat{T}_{\vec{n}} \Psi(\vec{r}) = \Psi(\vec{r} + \vec{n}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{n}} \Psi(\vec{r})$$

e' anche detto teorema di Bloch:

BLOCH THEOREM (1ST FORM)

Se si trasla la funzione d'onda di un elettrone in un potenziale periodico si ottiene la funzione d'onda originale moltiplicata per un'esponenziale immaginario formata dal prodotto scalare tra il vettore d'onda e il vettore della traslazione. Tale esponenziale e' detto **PHASE FACTOR**

$$\Psi(\vec{r} + \vec{n}) = \underbrace{e^{i\vec{k}\cdot\vec{n}}}_{\text{P.F.}} \Psi(\vec{r})$$

$\Rightarrow \Psi$ NON E' PERIODICA tranne quando $\vec{k} = \vec{g}$ (ALLORA E' PERIODICA)

$\Rightarrow |\Psi(\vec{r} + \vec{n})|^2 = |\Psi(\vec{r})|^2$ la densita' di probabilita' e' periodica $\forall \vec{k}$

Le 3 componenti di \vec{k} sono i 3 numeri quantici che determinano un elettrone in un cristallo

Quindi posso classificare le soluzioni identificandole con \vec{k} :

$$\hat{H} \Psi_{\vec{k}, \alpha} = E_{\alpha}(\vec{k}) \Psi_{\vec{k}, \alpha} \rightarrow \text{per ogni soluzione ho un'energia diversa}$$

↓
quindi anche l'energia cambia con \vec{k}

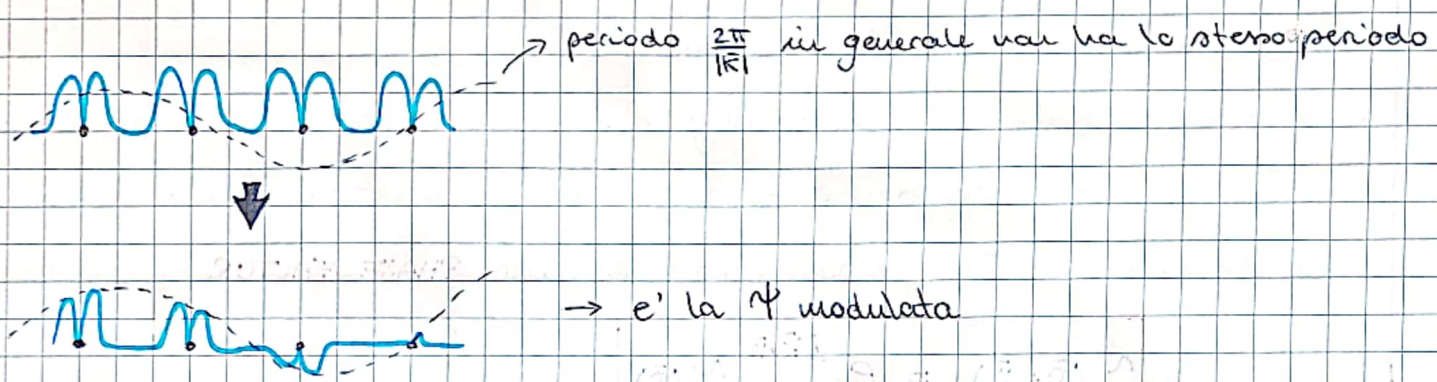
Posso avere anche STATI DEGENERI che sono stati con diversi stati quantici, ma stessa energia, ma anche che elettroni con \vec{k} uguali hanno diversa energia \Rightarrow aggiungo un ulteriore numero quantico α = BRANCH INDEX

BLOCH THEOREM (2^{NO} FORM)

$$\Psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = u_{\vec{k}}(\vec{r}) e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}}$$

dove la funzione $u_{\vec{k}}(\vec{r})$ ha la stessa periodicit  del cristallo: $u_{\vec{k}}(\vec{r} + \vec{n}) = u_{\vec{k}}(\vec{r})$

$\Rightarrow \Psi_{\vec{k}}$ non   periodica, ma pu  essere sempre scritta come prodotto di una funzione periodica e un termine esponenziale complesso



$$\Psi_{\vec{k}}(\vec{r} + \vec{n}) = u_{\vec{k}}(\vec{r} + \vec{n}) e^{i\vec{k} \cdot (\vec{r} + \vec{n})} = u_{\vec{k}}(\vec{r}) e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \cdot e^{i\vec{k} \cdot \vec{n}} = \Psi_{\vec{k}}(\vec{r}) e^{i\vec{k} \cdot \vec{n}}$$

\Rightarrow le due forme del teorema sono equivalenti e posso riscrivere l'equazione:

$$\hat{H} \Psi_{\vec{k}} = E(\vec{k}) \Psi_{\vec{k}}$$

$$\begin{cases} \hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U(\vec{r}) \\ \Psi_{\vec{k}} = u_{\vec{k}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \end{cases}$$

$$\left[\frac{|\hat{p} + \hbar \vec{k}|^2}{2m} + U(\vec{r}) \right] u_{\vec{k}}(\vec{r}) = E_{\vec{k}}(\vec{k}) u_{\vec{k}}(\vec{r}) \quad \text{e' una nuova forma dell'equazione di Schrödinger}$$

$\hookrightarrow \hat{p} = -i\hbar \nabla$ e' l'operatore di momento
 $|\hat{p} + \hbar \vec{k}| = (\hat{p} + \hbar \vec{k}) \cdot (\hat{p} + \hbar \vec{k})$

\Rightarrow risolvendo l'equazione trovo le $u_{\vec{k}}$ $\forall \vec{k}$ e se ne ho piu' per lo stesso \vec{k} le nomino usando α

Come succede se traslo \bar{k} di un vettore \bar{g} nello spazio reciproco?

$$\bar{k} \rightarrow \bar{k} + \bar{g}$$

REC. SP.

$$\lambda_{\bar{k}}(\bar{n}) = e^{i\bar{k} \cdot \bar{n}}$$

$$\lambda_{\bar{k} + \bar{g}}(\bar{n}) = e^{i\bar{k} \cdot \bar{n}} e^{i\bar{g} \cdot \bar{n}} = e^{i\bar{k} \cdot \bar{n}} \rightarrow \text{gli autovalori non cambiano}$$

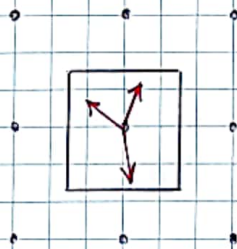
$$\Rightarrow \Psi_{\bar{k} + \bar{g}}(\bar{r} + \bar{n}) = e^{i\bar{k} \cdot \bar{n}} \Psi_{\bar{k} + \bar{g}}(\bar{r}) \Rightarrow k \text{ dice come traslo la } \Psi$$

$$\Rightarrow \Psi_{\bar{k} + \bar{g}}(\bar{r}) = \Psi_{\bar{k}}(\bar{r}) \text{ usare } \bar{k} \text{ o } \bar{k} + \bar{g} \text{ non cambia e quindi ho periodicit\`a' nello spazio reciproco}$$

$$\Rightarrow E_{\alpha}(\bar{k}) = E_{\alpha}(\bar{k} + \bar{g}) \rightarrow \text{energy dispersion relation}$$

$$\Rightarrow \lambda_{\bar{k}}(\bar{n}) = \lambda_{\bar{k} + \bar{g}}(\bar{n})$$

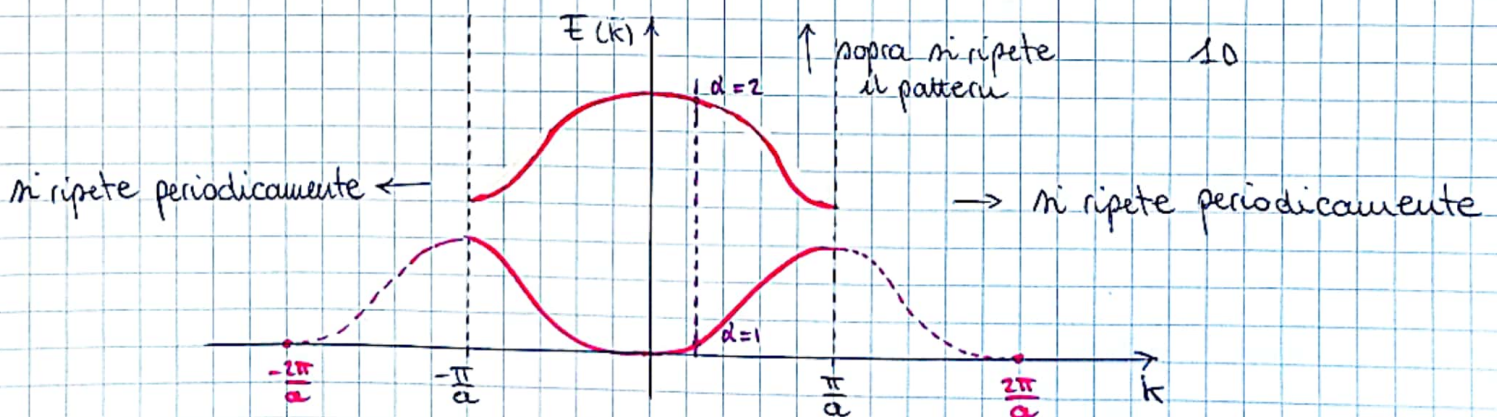
$\Rightarrow \bar{k}$ puo' essere qualsiasi vettore nella prima Brillouin zone

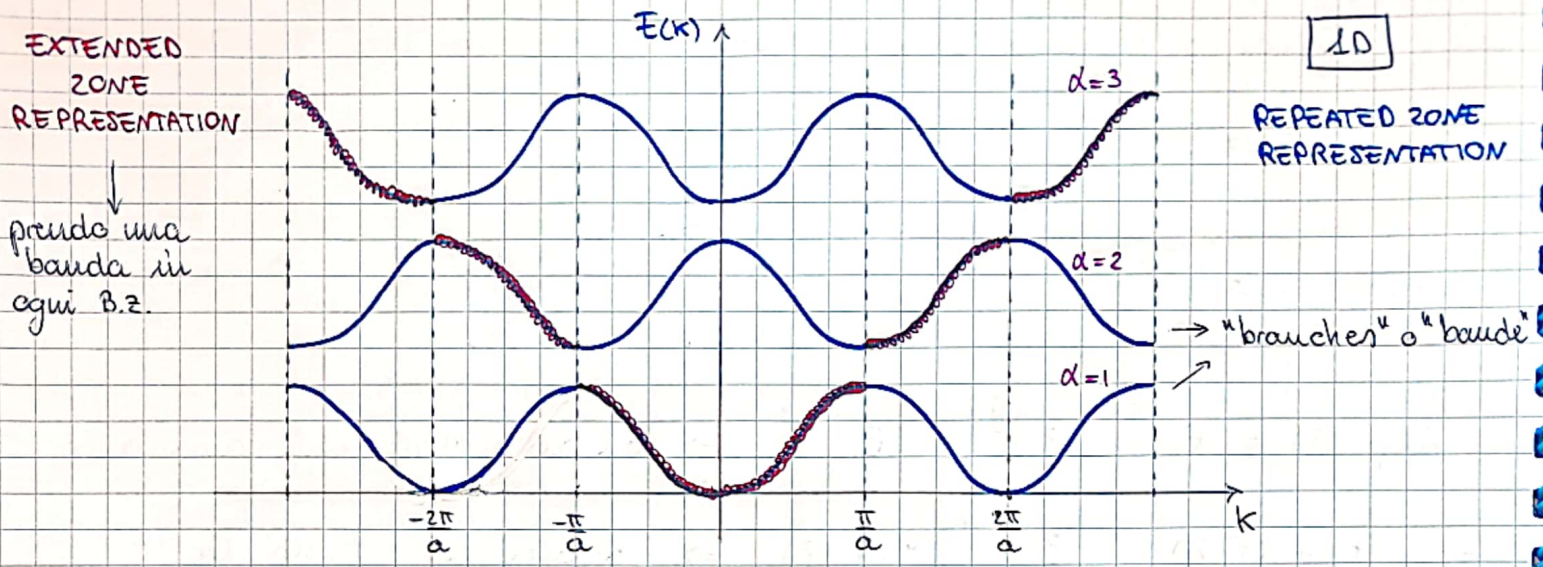


\Rightarrow e' ridondante usare un \bar{k} diverso, perche' e' sufficiente considerare un \bar{k} nella 1st B.Z.

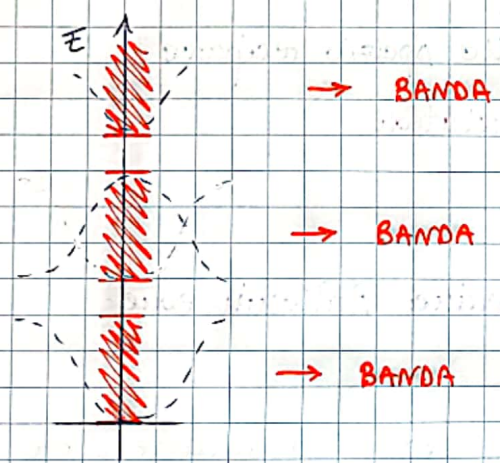
$$\boxed{10} \quad -\frac{\pi}{a} \leq k \leq \frac{\pi}{a}$$

Per trovare l'esatta espressione di E devo risolvere l'equazione, ma l'interesse ora e' verso le sue proprieta' e non sull'espressione in se'





da cui posso ricavare le bande di energia

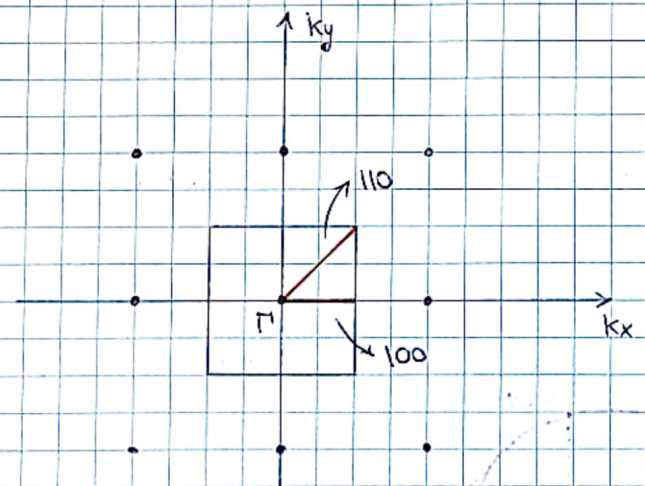


N.B.

si dimostra tramite il TEOREMA DI KRAMERS che $E_\alpha(\vec{k}) = E_\alpha(-\vec{k})$

nel caso 2D e 3D la rappresentazione e' molto piu' complessa:

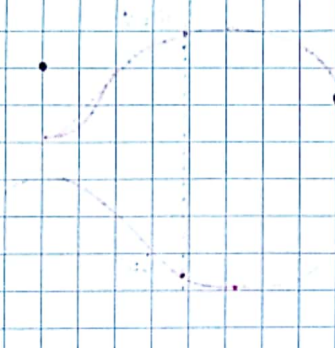
20

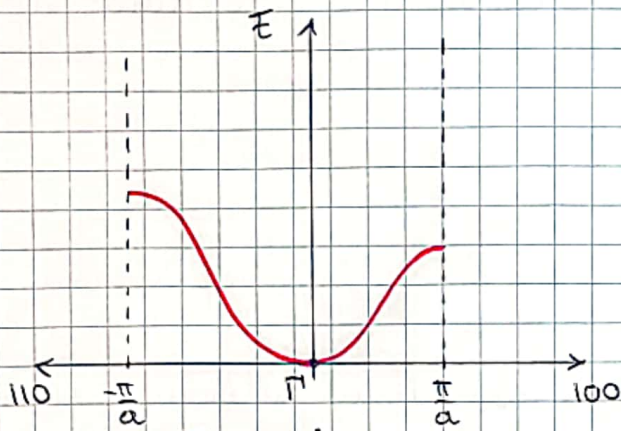


per semplificare il plot posso graficare per $k_y=0$ e per $k_x=k_y$ (non riesco a farlo $\forall (k_y, k_x)$)

↓

cosi' ho un'idea dell'andamento





→ e' una rappresentazione che potrei fare anche in + direzioni con un plot 3D

e' + lungo della direzione $k_y = k_x$

BLOCH STATES

$$1) [\hat{p}, \hat{H}] \neq 0$$

(e' uguale a zero quando il potenziale e' 0 e le soluzioni sono onde piane)

↓
le autofunzioni del moment. op. sono le onde piane

\bar{p} di uno stato di Bloch e' incerto; ma per un'onda piana $\bar{p} = \hbar \bar{k}$ e quindi per uno stato di Bloch potrebbe essere lo stesso, ma c'e' incertezza

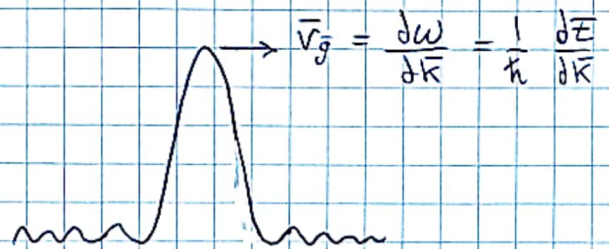
⇒ $\bar{p} = \hbar \bar{k}$ e' detto QUASI-MOMENTUM dello stato di Bloch

$$2) \langle \bar{p} \rangle = \int \psi_{\bar{k}}^* \hat{p} \psi_{\bar{k}} d\bar{r} \Rightarrow \langle \bar{v} \rangle = \frac{\langle \bar{p} \rangle}{m} = \frac{1}{\hbar} \nabla_{\bar{k}} E(\bar{k})$$

$$= \frac{1}{\hbar} \frac{\partial E(\bar{k})}{\partial \bar{k}}$$

NB.

se sommiamo onde piane con \bar{k} leggermente diversi otteniamo un WAVE PACKET



→ la formula e' la stessa ma i casi sono diversi

- elettrone in un cristallo
- elettrone libero

} vedremo poi la connessione ...

Fino ad ora abbiamo considerato un cristallo ∞ , ma nella realtà il cristallo non è mai infinito



N : numero di atomi

→ questa cosa va considerata nella risoluzione dell'eq di Schrödinger e per far ciò dobbiamo aggiungere delle condizioni al contorno

$$\Psi_k(L+x) = \Psi_k(x) \quad \text{BORN - VON KARMAN PERIODIC BOUND CONDITIONS}$$

↳ prendo un cristallo che non è ∞ e lo ripeto ∞ volte

⇒ in questo modo recupero la periodicità, che invece perderei se impalemi delle condizioni al contorno sulle

[30] $\bar{a}_1, \bar{a}_2, \bar{a}_3$ con $N_1, N_2, N_3 \rightarrow$ numero di celle nella direzione $\bar{a}_1, \bar{a}_2, \bar{a}_3$
 ⇒ $N_{\text{tot}} = N_1 N_2 N_3$

$$\Psi(\bar{r} + N_1 \bar{a}_1) = \Psi(\bar{r})$$

$$\Psi(\bar{r} + N_2 \bar{a}_2) = \Psi(\bar{r})$$

$$\Psi(\bar{r} + N_3 \bar{a}_3) = \Psi(\bar{r})$$

BLOCH TH.

$$\Rightarrow \Psi_k(x) = \Psi_k(x+L) = \Psi_k(x+Na) \stackrel{\text{BLOCH TH.}}{=} \Psi_k(x) e^{ikNa}$$

$$e^{ikNa} = 1$$



$$kNa = m \cdot 2\pi$$

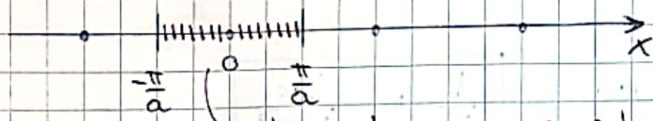


$$k = \frac{2\pi \cdot m}{Na} = \frac{2\pi \cdot m}{L}$$

$$-\frac{N}{2} < m < \frac{N}{2}$$

→ ho solo valori discreti di k per cui mi che rispettano queste condizioni al contorno

20

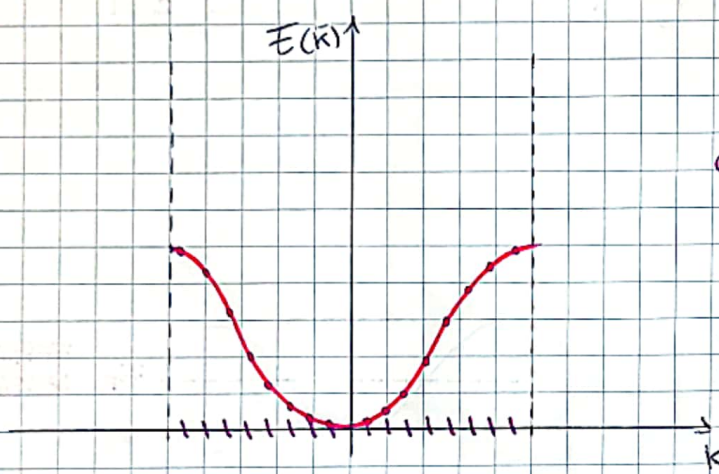


k può assumere solo questi valori

$$\Delta k = \frac{2\pi}{Na} = \frac{2\pi}{L}$$

\Rightarrow nella 1st B.Z. posso avere N vettori \vec{k} , cioè lo stesso numero delle celle del cristallo

A livello di energia significa che:



anche l'energia assume valori discreti

\downarrow
la spaziatura è talmente piccola che posso sempre considerarla continua

30

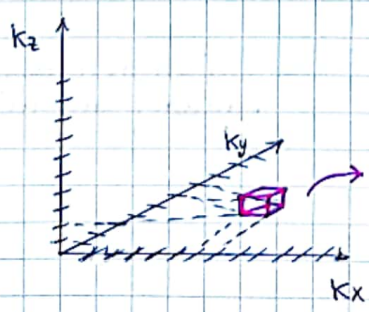
$$\vec{g} = 2\pi (h\vec{b}_1 + k\vec{b}_2 + l\vec{b}_3)$$

P.B.C. (periodic band cond.) $\rightarrow \vec{k}_{m_1, m_2, m_3} = 2\pi \left(\frac{m_1\vec{b}_1}{N_1} + \frac{m_2\vec{b}_2}{N_2} + \frac{m_3\vec{b}_3}{N_3} \right)$

$$-\frac{N_1}{2} < m_1 < \frac{N_1}{2} \quad \wedge \quad -\frac{N_2}{2} < m_2 < \frac{N_2}{2} \quad \wedge \quad -\frac{N_3}{2} < m_3 < \frac{N_3}{2}$$

$N_{TOT} = N_1 N_2 N_3 \rightarrow$ numero totale di celle nel cristallo

\hookrightarrow numero totale di vettori \vec{k} possibili nella 1st BRILLOUIN ZONE



$$\Delta \vec{k} = \frac{V_{p,RL}}{N_{TOT}} \Rightarrow$$

$$\Delta \vec{k} = \frac{(2\pi)^3}{V_p N_{TOT}} = \frac{(2\pi)^3}{V_{ca}}$$

però poi definire la

DENSITA' DEGLI STATI NELLO SPAZIO RECIPROCO

$$\frac{1}{\Delta k} = \frac{V_{CR}}{(2\pi)^3}$$

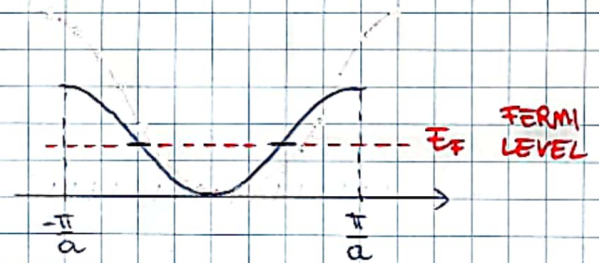
e quindi ricavo che in ogni banda energetica ho N livelli energetici e in ogni banda posso avere $2N$ elettroni che occupano la banda, dopo di che inizio a riempire la successiva

$$\# \text{ ITINERANT } e^- = N \cdot s \cdot v \quad \Rightarrow \quad \# \text{ OCCUPIED BANDS} = \frac{s \cdot v}{2}$$

\downarrow \downarrow
 celle valenza dell'atomo
 atomiche bose

ES.: ALKALINE MET

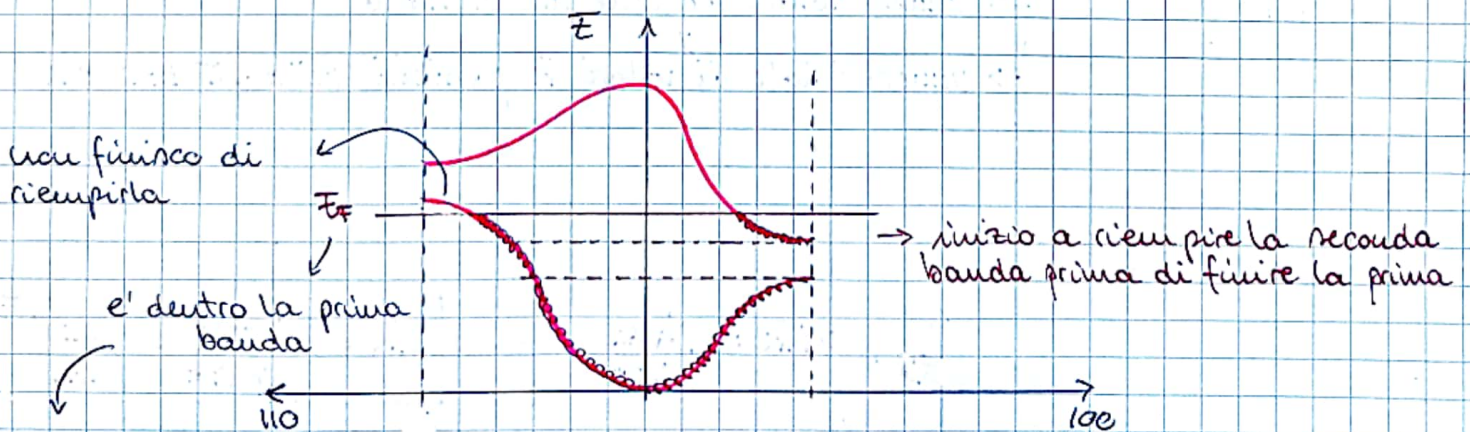
$$\left. \begin{array}{l} s=1 \\ v=1 \end{array} \right\} \# \text{ OC. BANDS} = \frac{1}{2}$$



Ca GRUPPO II

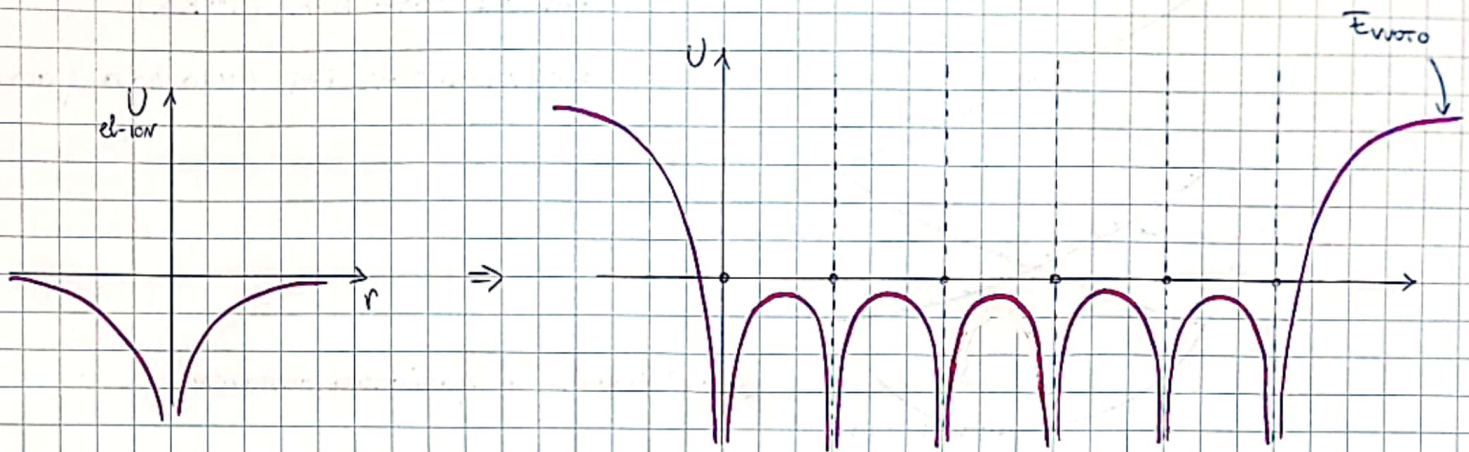
$$\left. \begin{array}{l} s=1 \\ v=2 \end{array} \right\} \# \text{ O.B.} = \frac{s \cdot v}{2} = 1 \rightarrow \text{potrebbe sembrare che sia un semiconduttore visto che ha la banda inferiore totalmente occupata, ma in realta' non e' cosi'}$$

c'è un problema con la rappresentazione 1D, quando in realta' il cristallo è 3D



Ca è un metallo!

Ricordiamo che $U(\vec{r}) = U_{el-ion} + U_{MEAN}$



Considereremo 3 modelli:

- 1) FREE-ELECTRON MODEL detto anche "EMPTY-LATTICE" $\Rightarrow U \approx 0$
- 2) NEARLY-FREE ELECTRON MODEL dove U e' piccolo (perturbazione)
- 3) TIGHT BINDING MODEL dove U e' forte

FREE ELECTRON MODEL

risolviamo l'eq. di Schrödinger quando $U \approx 0$:

$$\hat{H}\psi = E\psi \Rightarrow -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi = E\psi \Rightarrow \psi = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}}$$

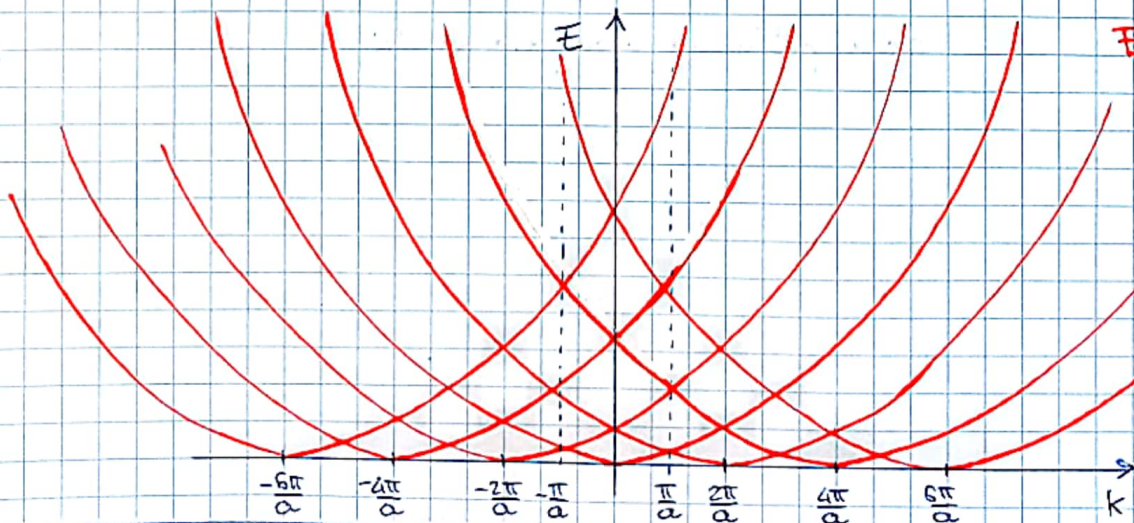
devo normalizzare sul volume

$$\Rightarrow E = \frac{p^2}{2m} = \frac{\hbar^2 |\vec{k}|^2}{2m}$$

→ la relazione di dispersione e' $\propto |\vec{k}|^2$ per gli elettroni liberi

→ dal teorema di Bloch ricavo che in questo caso $U_{\vec{k}}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}}$ e' una costante

10



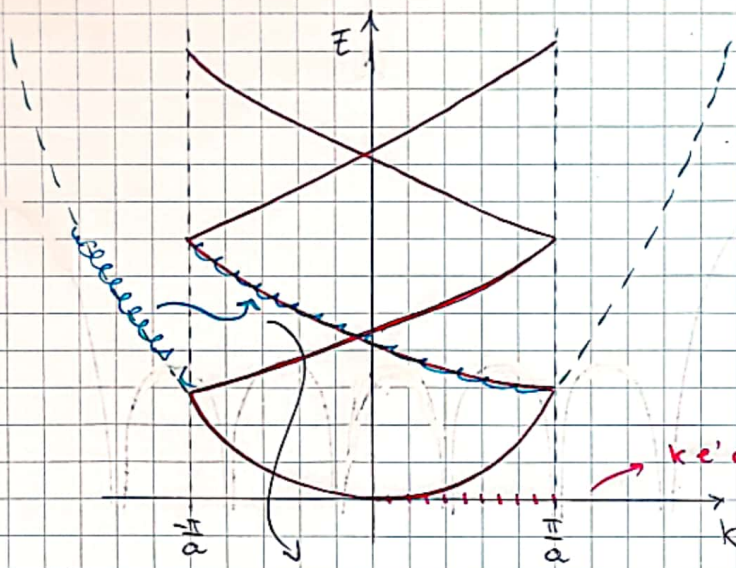
$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$

ma devo avere che

$E(k) = E(k+g)$

↓

ho + parabole centrate in ogni valore di g



REDUCED ZONE REP. (1st B.Z.)
 EXTENDED ZONE REP (una sola parabola)

→ Sono tutti rami di parabola

k e' discreto a spaziatura costante

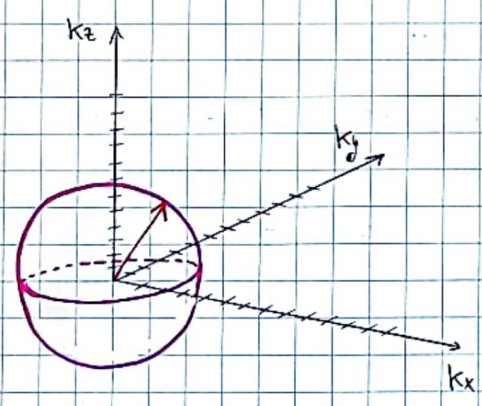
questa parte e' la verde tralata nella 1st B.Z. (il disegno e' venuto male)

$E(k) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = \frac{\hbar^2 (k' + g)^2}{2m}$ ^{1st B.Z.} equivale ad una traslazione orizzontale della curva

30

$E(\vec{k}) = \frac{\hbar^2 |\vec{k}|^2}{2m} = \frac{\hbar^2 |k_x + g_x|^2}{2m}$ la rappresentazione grafica e' molto + complex ma la dipendenza e' sempre quadratica

ISOENERGETIC SURFACES IN THE RECIPROCAL SPACE



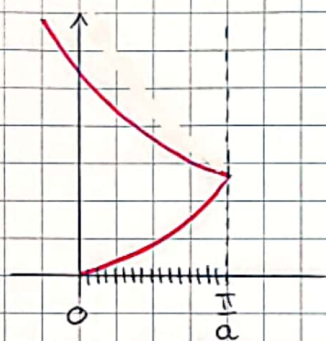
$E = \frac{\hbar^2 |\vec{k}|^2}{2m}$

definiamo la SFERA DI FERMI come la sfera sottesa da un raggio

$E_F = \frac{\hbar^2 |\vec{k}_F|^2}{2m}$
 ↓
 k_F FERMI WAVEVECTOR

→ la sfera di fermi e' la sfera piu' larga occupata @ Ok

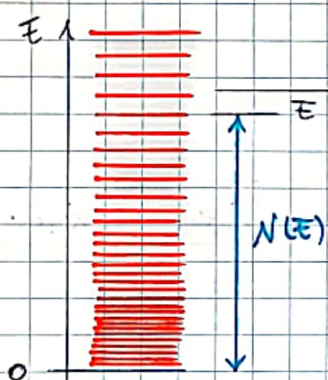
Qual e' la densita' degli stati (DOS) considerando k discreto?



→ k ha spaziatura costante, ma l'energia no perche' dipende dal quadrato del modulo di k

⇒ DOS IN ENERGY $g(E) = \frac{dN(E)}{dE}$

dove $N(E) = \#$ stati con energia compresa fra 0 e E



$E \rightarrow E+dE \Rightarrow dN \Rightarrow dN = g(E) dE$

SOMMERFELD MODEL

conosco il volume elementare, conosco il volume della sfera ⇒ ricavo N :

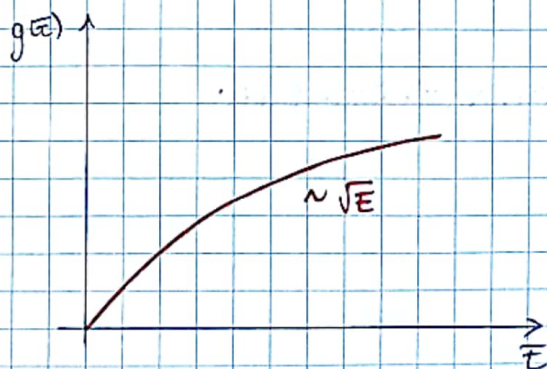
$$N = \frac{4}{3} \pi k^3 \cdot 2 \cdot \frac{V}{(2\pi)^3}$$

↓
2 elettroni (spin multiplicity)

$$= \frac{V}{3\pi^2} \frac{(2m)^{3/2}}{\hbar^3} E^{3/2}$$

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

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



N.B. in 3D, invece, la densita' degli stati aumenta all'aumentare di E (perche' aumenta il numero di stati a stessa energia aumentando E) → e' un risultato diverso dal caso [1D]

possiamo calcolare il numero di stati da 0 a E_F e visto che @ 0K tutti gli elettroni occupano tutti gli stati energetici fino al livello di Fermi (ci stiamo riferendo agli elettroni "itineranti" e non quelli del core, che non abbiamo considerato nell'analisi del potenziale)

$$N(E_F) = N_{TOT}$$

inoltre ho che $N(E_F) \propto k_F^3$ e che $\frac{N_{TOT}}{V} = n$ [elect. cm^{-3}]

$$\Rightarrow \begin{cases} k_F = (3\pi^2 n)^{\frac{1}{3}} \\ E_F = \frac{\hbar^2 (3\pi^2 n)^{\frac{2}{3}}}{2m} \end{cases}$$

per i metalli tipicamente ho $n \approx 10^{22} \div 10^{23}$ [cm^{-3}]

$$E_F \approx 1 \div 10 \text{ eV}$$

$$1 \text{ eV} = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ J}$$

$$\int_0^{E_F} g(E) dE = N_{TOT}$$

Sopra a E_F ho tutti i livelli energetici vuoti @ 0K. Per una temperatura maggiore ho una certa probabilità che qualche elettrone si ecciti e passi a un livello energetico superiore (senza rispettando il principio di esclusione di Pauli). Tale fenomeno è descritto (per gli elettroni, fermioni) dalla

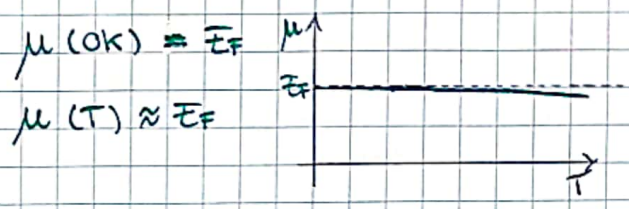
STATISTICA DI FERMI-DIRAC

FERMI-DIRAC STATISTICS

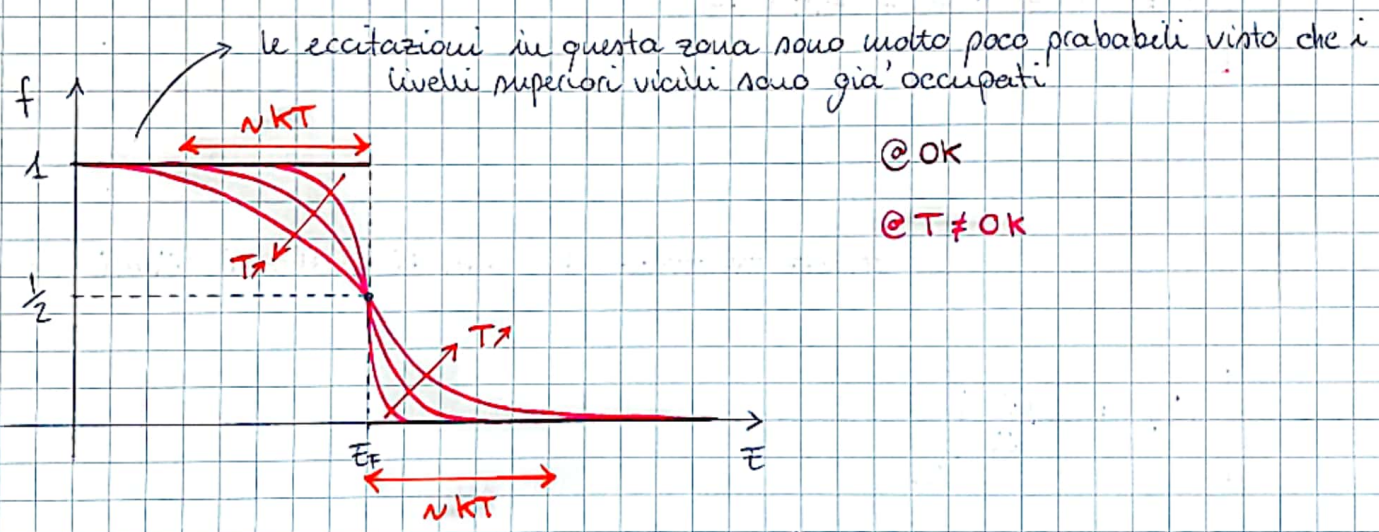
$$f(\epsilon, T) = \frac{1}{e^{\frac{\epsilon - \mu}{kT}} - 1}$$

dove μ e' il potenziale chimico degli elettroni e dipende dalla temperatura

nella pratica considero $\mu = E_F$ $\forall T$
visto che la variazione e' minima

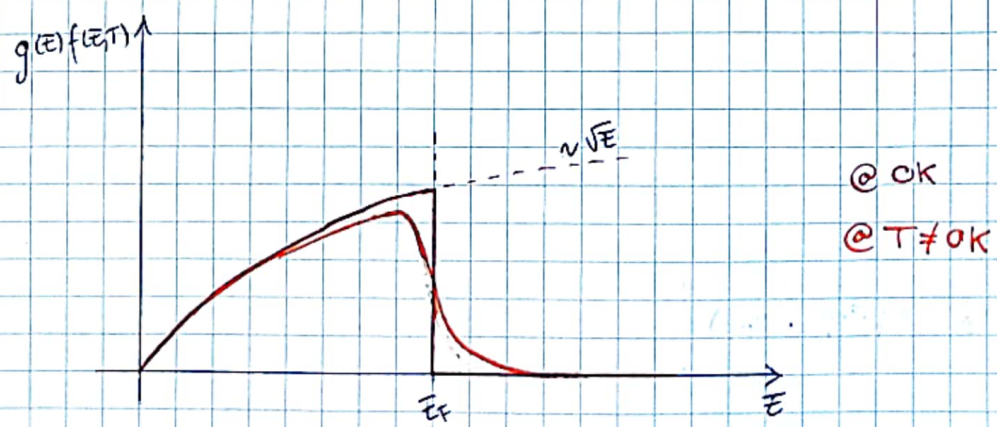


$$f(\epsilon, T) = \frac{1}{e^{\frac{\epsilon - E_F}{kT}} - 1}$$



si dimostra che la regione attorno a E_F in cui f e' significativamente $\neq 0$ e' circa kT perche' essa e' l'energia fornita agli elettroni per saltare in un livello energetico superiore

possiamo poi definire una **DENSITA' DEGLI STATI OCCUPATI** come il prodotto $g(\epsilon) f(\epsilon, T)$



$$\int_0^{\bar{E}_F} g(\bar{E}) d\bar{E} = N_{TOT} = \int_0^{\infty} g(\bar{E}) f(\bar{E}, T) d\bar{E}$$

↑
T=0K

↑

T ≠ 0K integrale fino a +∞ perché ho una probabilità seppur molto bassa di avere e⁻ ad alti livelli energetici

→ dalla precedente relazione posso ricavarmi il potenziale chimico μ(T) ... trovando che esso è circa uguale a \bar{E}_F meno una piccola variazione che c'è con la temperatura (e che trascuriamo)

L'energia totale (interna) del gas di elettroni liberi è

$$U = \int_0^{\infty} \bar{E} g(\bar{E}) f(\bar{E}, T) d\bar{E}$$

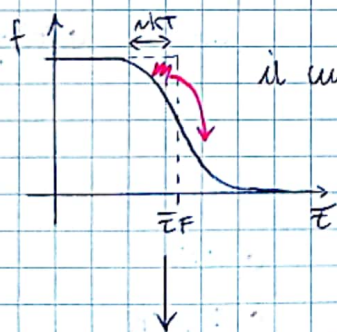
numero di elettroni a energia $\bar{E} \times \bar{E} \rightarrow$ li sommo e ottengo l'energia totale

Posso definire anche il CALORE SPECIFICO del gas di elettroni liberi come:

$$C_V = \left. \frac{dU}{dT} \right|_V$$

di cui facciamo una valutazione approssimata vista la difficoltà nel risolvere l'integrale di U

$$\int_{\bar{E}_1}^{\bar{E}_2} g(\bar{E}) d\bar{E} = \# \text{ STATES BETWEEN } \bar{E}_1 \text{ AND } \bar{E}_2$$



il numero di e⁻ eccitati è circa

$$\delta N \approx g(\bar{E}_F) \cdot kT$$

mentre l'aumento di U è

$$\delta U \approx \delta N \cdot kT = g(\bar{E}_F) k^2 T^2$$

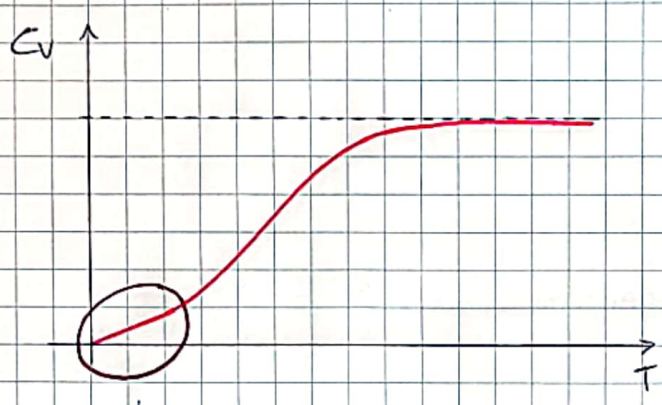
↓ ↓
numero di e⁻ ecc. energia di ogni e⁻ ecc.

$$C_V \approx 2k^2 T g(\bar{E}_F)$$

è il risultato approssimato; in quello reale ho, anziché 2, $\frac{\pi^2}{3}$ che è ~ 3; il resto è uguale

$$C_V = \frac{\pi^2}{3} k^2 T g(E_F)$$

sperimentalmente scopri che il modello e' corretto solo a basse temperature



quella rappresentata e' la curva del C_V per un metallo

↳ il modello FREE-ELECTRONS e' molto semplicistico!

SOMMERFELD EXPANSION

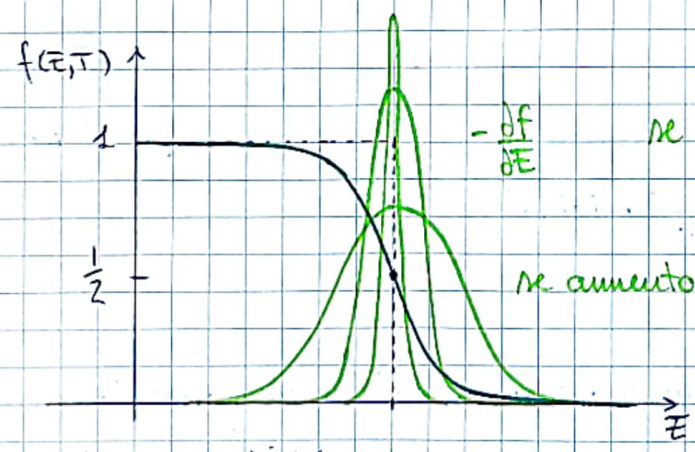
→ e' un metodo di approssimazione per gli integrali che rappresentano le medie statistiche utilizzando la $\delta(x)$

permette di calcolare l'integrale di una funzione moltiplicata per la Fermi-Dirac

(o + generalmente una delta di Dirac)

$$\int_0^{+\infty} h(\epsilon) f(\epsilon, T) d\epsilon \approx \int_0^{\mu} h(\epsilon) d\epsilon + \frac{\pi^2}{6} \left(\frac{dh}{d\epsilon} \right)_{\epsilon=\mu} (kT)^2$$

→ io la uso per calcolare il potenziale chimico μ



$$-\frac{df}{d\epsilon}$$

se $T \rightarrow 0$ ho una $\delta(\epsilon - E_F)$

se aumento T ho una derivata + cicciana e + bassa

integrando per parti ottengo:

[dove $H(\epsilon) = \int_0^{\epsilon} h(\epsilon') d\epsilon'$]

$$\int_0^{+\infty} H(\epsilon) \left(-\frac{df}{d\epsilon} \right) d\epsilon \approx H(\mu) + \frac{\pi^2}{6} \frac{d^2 H}{d\epsilon^2} \Big|_{\mu} (kT)^2 + \dots \Rightarrow \mu \approx E_F - \frac{\pi^2}{6} \left[\frac{d}{d\epsilon} \ln g(\epsilon) \right]_{E_F} (kT)^2$$

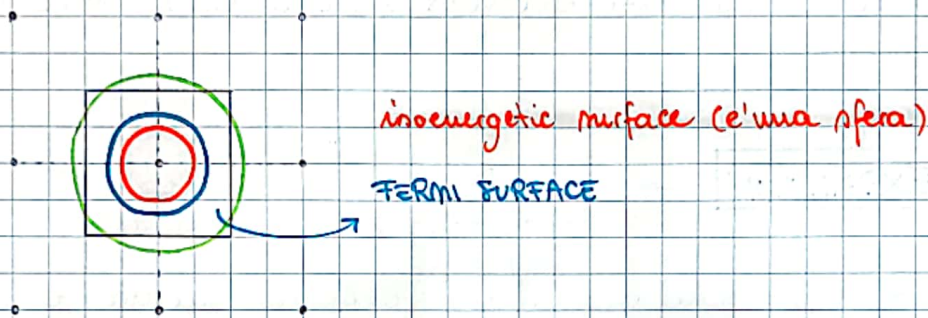
e' il termine a $T=0k$, al quale aggiungo dei termini di correzione (del secondo ordine) che posso trascurare

analogamente ricavo l'espressione di Sommerfeld:

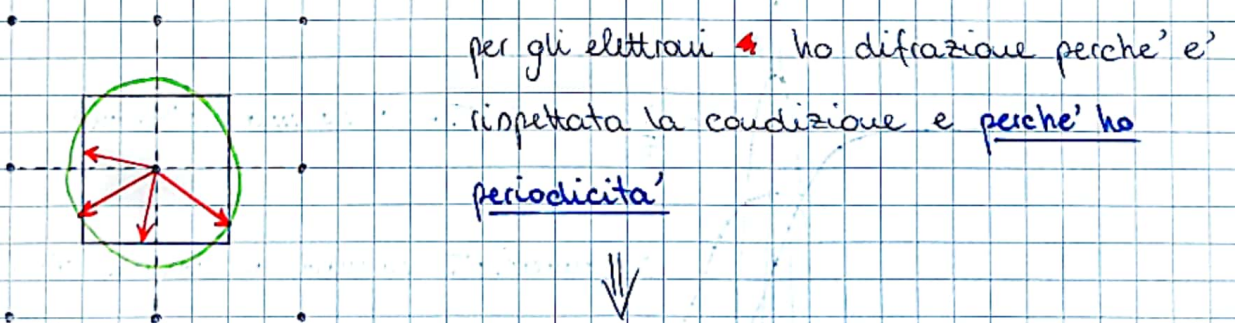
$$\int_0^{+\infty} h(\epsilon) f(\epsilon, T) d\epsilon \approx \int_0^{\mu} h(\epsilon) d\epsilon + \frac{\pi^2}{6} \frac{dh}{d\epsilon} \Big|_{\mu} (kT)^2 + \dots$$

Limite del modello free electron

Riprendiamo la LAUE CONDITION OF DIFFRACTION $k_i \frac{g}{g} = \frac{g}{2}$



immaginiamo di avere una grande concentrazione di e^- tale da portare la superficie di Fermi nella curva verde



per gli elettroni \leftarrow ho diffrazione perche' e' rispettata la condizione e perche' ho periodicita'



un modello in cui ho un potenziale nullo non puo' descrivere la diffrazione, che invece e' dipendente dalla periodicita'

→ solo cristalli con pochi elettroni (METALLI ALCALINI)

⇒ il modello e' valido solo se la superficie di Fermi e' interamente dentro la prima Brillouin zone perche' in questo caso non ho diffrazione; altrimenti il modello non approssima bene il comportamento reale

NEARLY-FREE ELECTRON MODEL

TIME-INDIPENDENT PERTURBATION THEORY

$$\hat{H}_0 \psi_n = E_n^{(0)} \psi_n$$

↓

$$\hat{H}_0 = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U_0(\vec{r})$$

n identifica i numeri quantici della soluzione che conosciamo perché siamo

in assenza di perturbazioni

aggiungiamo una perturbazione piccola: $\hat{H} = \hat{H}_0 + \underbrace{V(\vec{r})}_{\text{"small"}}$

allora devo risolvere $\hat{H} \psi_n = E_n \psi_n$

sistema perturbato \rightarrow cerco una soluzione

simile al caso a riposo visto che la pert. è piccola

La soluzione del sistema perturbato può essere sempre scritta come **combinazione**

lineare di soluzioni del sistema non perturbato: questo è possibile perché

gli stati stazionari sono **ortonormali**, cioè sono **normalizzati e ortogonali**

$$\psi_n = \sum_k a_k \psi_k$$

$$\int \psi_k^* \psi_k dV = 1$$

$$\int \psi_k^* \psi_j dV = 0 \quad \forall k \neq j$$

↓
i coefficienti a_k li trovo risolvendo Schrödinger e con un lungo calcolo infinito!

$$\psi_n \approx \psi_n^{(0)} + \sum_{k \neq n} \frac{V_{nk}}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}} \psi_k$$

con $V_{nk} \stackrel{\text{def}}{=} \int \psi_k^* \hat{V} \psi_n dV$

per l'energia invece ho

$$E_n \approx E_n^{(0)} + V_{nn} + \sum_{k \neq n} \frac{|V_{nk}|^2}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}}$$

ricordo sotto l'ipotesi di

SISTEMA NON PERTURBATO
NON DEGENERE

(stati differenti hanno la stessa E)

finitamente la relazione significa che:



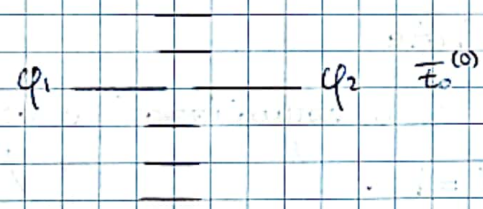
questo livello si "mixa" con quelli vicini a causa della perturbazione (di più con quelli molto vicini, di meno con quelli + lontani)

il fatto che all'energia consideriamo un termine in più (approx. del secondo ordine) e' che se in prima approx. $\Psi_n \approx \phi_n$ non cambia la funzione d'onda, l'energia n' perché (sempre in prima approx) si aggiunge il potenziale di tale perturbazione V_m

rispetto alla ϕ_n

Tutto ciò vale sotto la CONDIZIONE DI SMALL PERTURBATION $|V_{nk}| \ll |\bar{E}_n^{(0)} - \bar{E}_k^{(0)}|$

Adesso consideriamo un SISTEMA DEGENERE:



→ la formula precedente non vale + (tenderebbe all'∞)

se ho una perturbazione solo i due stati degeneri si "mixano":

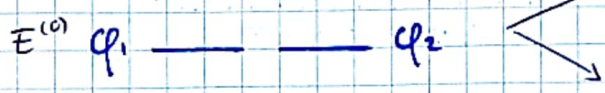
$$\Psi = a_1 \phi_1 + a_2 \phi_2 \quad e \quad E = E^{(0)} + \Delta E$$

$$\Delta E = \frac{1}{2} [V_{11} + V_{22} \pm \sqrt{(V_{11} - V_{22})^2 + 4|V_{12}|^2}]$$

se $V_{11} = V_{22} = 0$ (caso cristalli)

$$= \pm |V_{12}|$$

perturbo il sistema



$$E^+ = E^{(0)} + |V_{12}|$$

$$E^- = E^{(0)} - |V_{12}|$$

in tal caso la funzione d'onda che ottengo e':

$$\Psi_- = \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_1 + \psi_2) \rightarrow \text{stato a energia minore dopo la perturbazione}$$

$$\Psi_+ = \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_1 - \psi_2) \rightarrow \text{stato a energia maggiore dopo la perturbazione}$$

Consideriamo quanto ottenuto e applichiamo al cristallo per studiare il nearly-free electron model...

FREE ELECTRON MODEL \rightarrow unperturbed!

conosciamo le soluzioni

$$U_0(\vec{r}) = 0$$

$$\hat{H}_0 = \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2$$

(lo chiamo senza pedice)

perturbiamo \rightarrow aggiungiamo il potenziale del cristallo $V(\vec{r}) = U_{CR}(\vec{r}) = U_{CR}$

inoltre a n che era il numero quantico sostituisco \vec{K} che e' l'equivalente per il reticolo cristallino

$$\text{PERTURBED ENERGY} \rightarrow E(\vec{K}) = \frac{\hbar^2 |\vec{K}|^2}{2m} + V_{\vec{K}} + \sum_{\vec{K}' \neq \vec{K}} \frac{|U_{\vec{K}'\vec{K}}|^2}{\frac{\hbar^2}{2m} (|\vec{K}'|^2 - |\vec{K}|^2)}$$

$$\Rightarrow V_{nk} = \int \psi_n^* V \psi_k dV = \frac{1}{V} \int e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}} U(\vec{r}) e^{+i\vec{k}\cdot\vec{r}} dV = \frac{1}{V} \int_V U(\vec{r}) d\vec{r} = \bar{U}$$

$$\Rightarrow U_{\vec{K}'\vec{K}} = \int \psi_{\vec{K}'}^* U \psi_{\vec{K}} dV = \frac{1}{V} \int e^{-i\vec{K}'\cdot\vec{r}} U(\vec{r}) e^{+i\vec{K}\cdot\vec{r}} dV$$

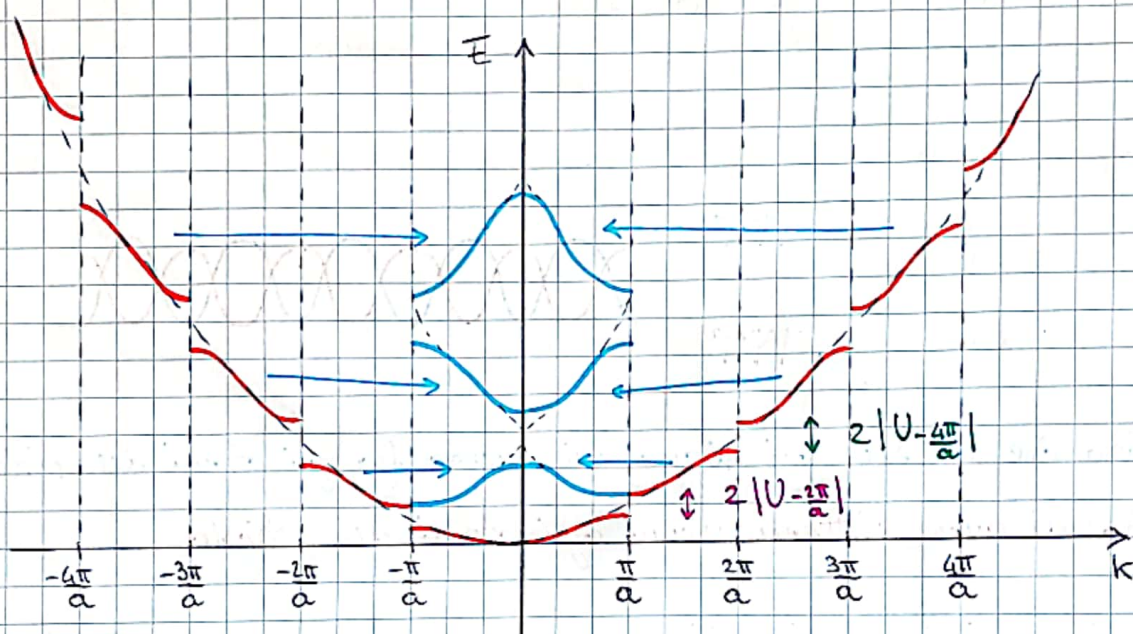
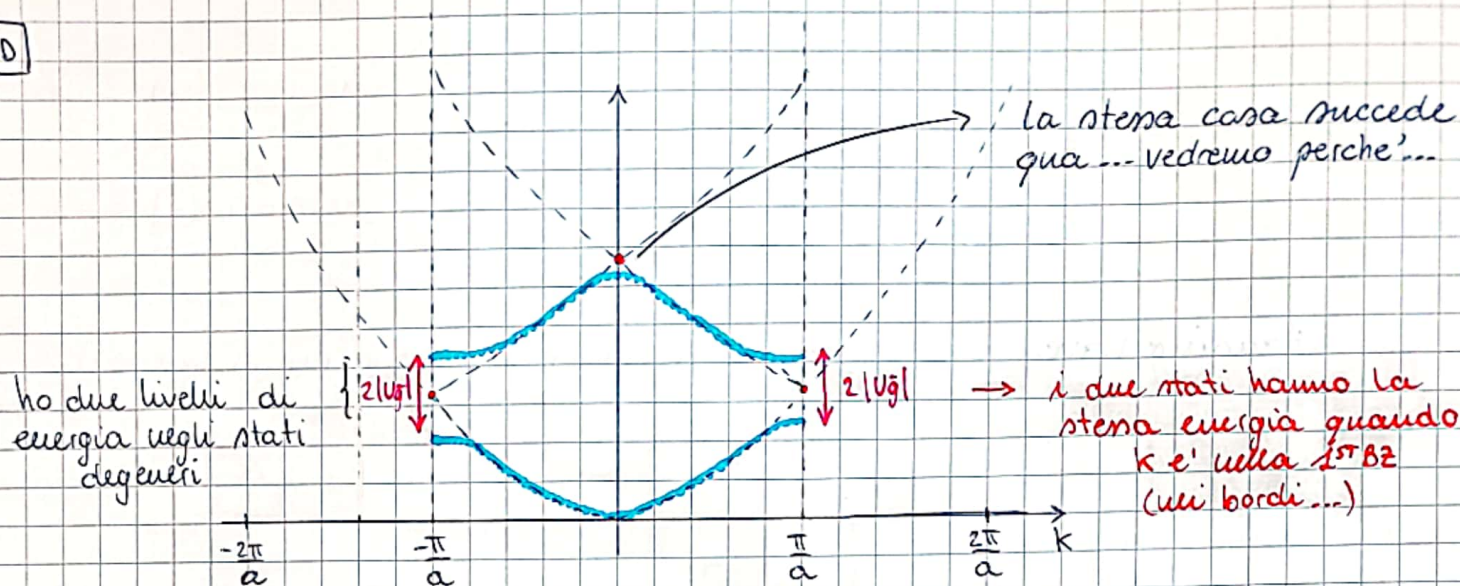
medio il potenziale nel cristallo

$$= \frac{1}{V} \sum_{\vec{g}} U_{\vec{g}} \int_V e^{-i(\vec{K}' - \vec{K} - \vec{g})\cdot\vec{r}} d\vec{r}$$

e' periodico! uso Fourier

$$\begin{cases} = V & \text{se } \vec{K}' - \vec{K} - \vec{g} = 0 \\ = 0 & \text{se } \vec{K}' - \vec{K} - \vec{g} \neq 0 \end{cases} \Rightarrow \boxed{\vec{K}' = \vec{K} + \vec{g}}$$

10



→ i gap possono essere generalmente diversi uno dall'altro e dipendono dal relativo coefficiente U_j

Nella teoria della diffrazione ho un picco ogni volta che sono in condizioni di diffrazione e l'intensità $\propto |U_j|^2$; qui invece ho un gap ogni volta che sono in condizioni di diffrazione e il gap $\propto |U_j|$

→ c'è un parallelismo: gli elettroni al bordo subiscono la diffrazione...

Qual è la funzione d'onda perturbata al bordo?

abbiamo detto che si dimostra che vale:

$$\Psi_{\pm} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_1 \mp \psi_2) \sim \frac{1}{\sqrt{2}} (e^{+ikx} \mp e^{-ikx})$$

↑
1D

$N \cos(kx) = \Psi^-$

$N \sin(kx) = \Psi^+$

è una standing wave formata da due travelling wave che si muovono in direzioni opposte

inoltre avevo che $\langle v \rangle = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial E}{\partial k}$

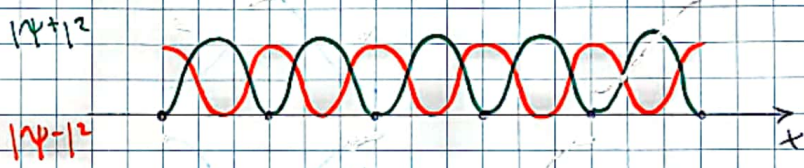
→ si dimostra che al bordo $\frac{\partial E}{\partial k} = 0$

$\langle v \rangle = 0$ al bordo; è coerente con una standing wave (ferma)

calcoliamo e plottiamo:

$$|\Psi^+|^2 \sim \sin^2\left(\frac{\pi}{a}x\right)$$

$$|\Psi^-|^2 \sim \cos^2\left(\frac{\pi}{a}x\right)$$

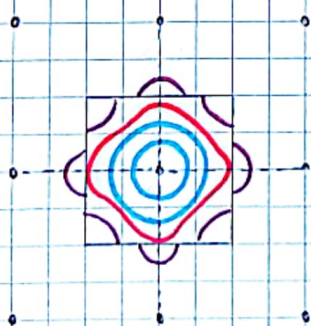


ho + probabilità che gli elettroni siano nel mezzo fra gli atomi del reticolo

ho + probabilità di avere elettroni vicino agli atomi del reticolo

⇒ l'energia di questi due casi è diversa (infatti ho lo split) perché più gli e- sono vicini all'atomo e più sono in una situazione ad energia minore

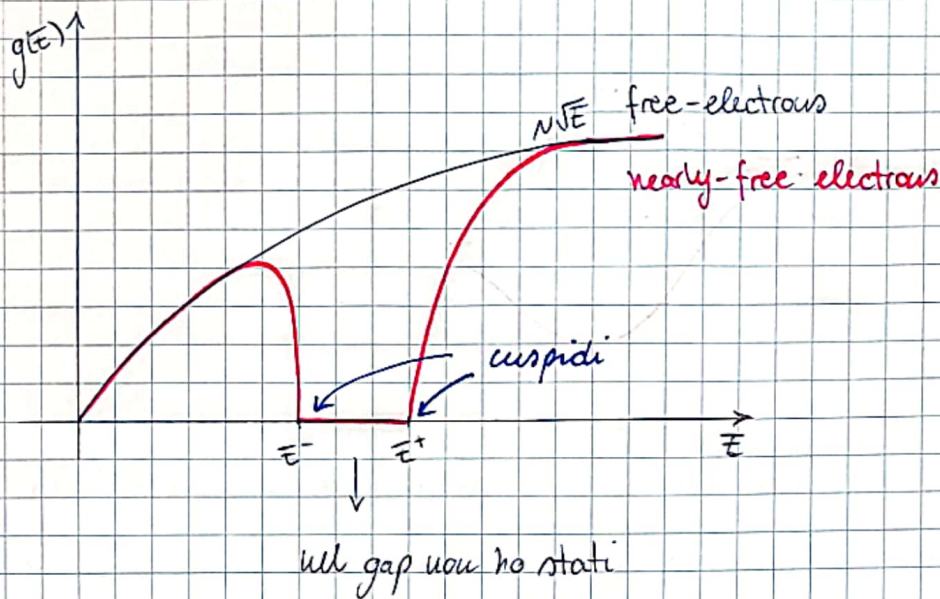
inoltre ho che le superfici isoenergetiche (sferiche) iniziano a deformarsi



la superficie presenta delle discontinuità al bordo

↓
ecco perché il modello free-electrons non era valido in questa regione

Per quanto riguarda la DOS:



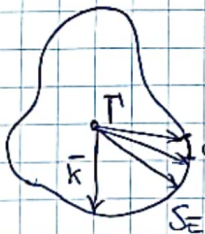
Per il caso nearly e' più difficile calcolare l'esatta $g(E)$. Di seguito viene scritta una formula valida \forall cristallo (non solo nel caso nearly-free, ma \forall potenz.)

GENERAL DOS FORMULA

$$g(E) = \frac{2V}{(2\pi)^3} \int_{S_E} \frac{dS_E}{|\nabla_{\mathbf{k}} E(\mathbf{k})|}$$

↓
integrale sullo S.R. sulla isoeenergetic surface

praticamente ho che:

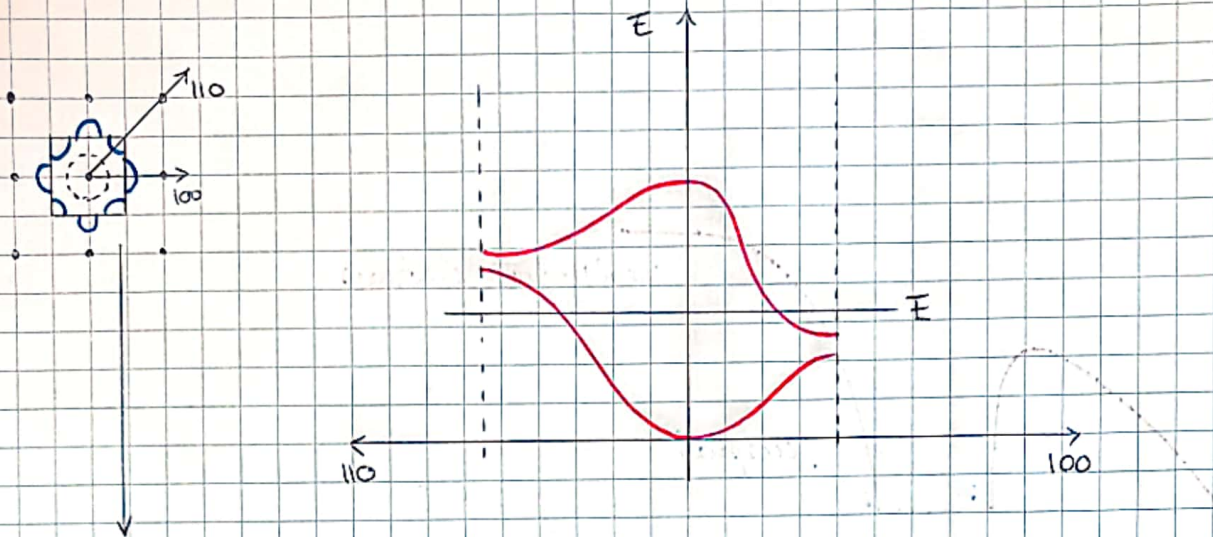


per ogni punto della mp. reciproca ho un diverso \mathbf{k} ; calcolo il gradiente $\nabla_{\mathbf{k}}$ e poi faccio l'integrale sulla sup.

quando $\nabla_{\mathbf{k}} E(\mathbf{k}) = 0$ sono in corrispondenza di una SINGOLARITA' DI VAN HOVE e ho una discontinuita' (cuspidi) nella $g(E)$

↓
e' sulla derivata: la funzione e' continua ma non derivabile...

20



lungo la 100 ho che la isoenerg. sta nella seconda B.Z. \Rightarrow sono nella seconda banda energetica, mentre lungo la 110 sono ancora nella prima B.Z. e quindi nella prima banda energetica

Se l'energia si divide su più bande devo sommare i contributi:

$$g(E) = \frac{2V}{(2\pi)^3} \sum_{\alpha} \int_{SE} \frac{dSE}{|\nabla_{\mathbf{k}} E_{\alpha}(\mathbf{k})|}$$

TIGHT BINDING MODEL

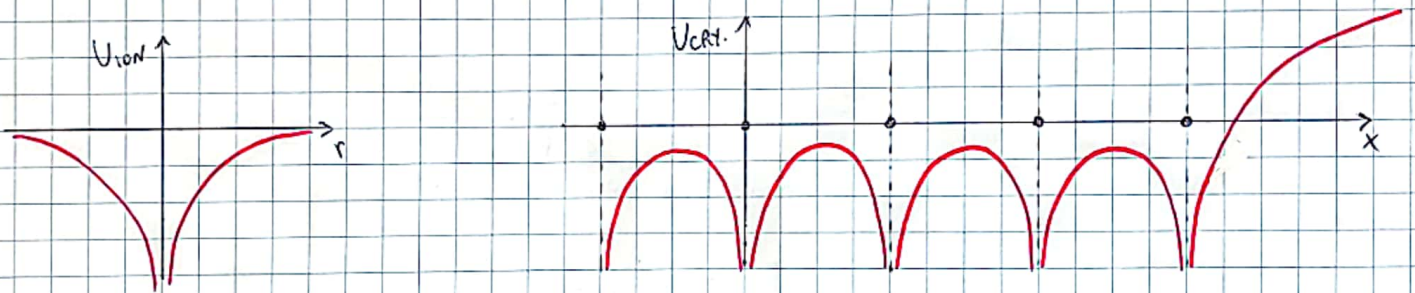
↓
legame forte

voglio risolvere l'eq di Schrödinger con un potenziale periodico, ma senza considerarlo una perturbazione

$$\hat{H}\Psi_{\vec{k}} = E(\vec{k})\Psi_{\vec{k}} \quad \text{con} \quad \hat{H} = \frac{-\hbar^2}{2m}\nabla^2 + U(\vec{r})$$

↓
 $U(\vec{r}) = U(\vec{r} + \vec{n})$ periodico

→ considero il potenziale del cristallo come "somma" dei potenziali del singolo ione (come già visto in precedenza)



la funzione d'onda atomica (di un singolo ione) e':

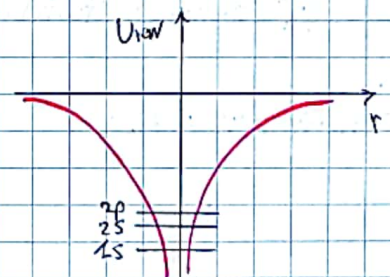
$$\Phi_n(\vec{r}) = \underbrace{\phi_{n,l,m_l}}_{\text{numeri quantici atomici}}$$

numeri quantici atomici

$$n = 1, 2, 3, \dots$$

$$l = 0, \dots, n-1$$

$$m_l = -l, \dots, +l$$



→ vista la presenza di + ioni assumiamo che gli elettroni possano saltare da un atomo all'altro per effetto tunnel (hop by tunnelling); questo processo e' molto piu' favorevole quando gli elettroni sono lontani dallo ione

la funzione d'onda nel cristallo la derivo sommando le singole:

$$\Psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{n}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{n}} \cdot \phi_A(\vec{r} - \vec{n})$$

normalization factor

coefficiente: e' necessario affinché il teorema di Bloch sia soddisfatto:

$$\begin{aligned} \Psi(\vec{r} + \vec{m}) &= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{n}} e^{i\vec{k} \cdot (\vec{n} + \vec{m} - \vec{n})} \phi_A(\vec{r} - \vec{n} + \vec{m}) = \\ &= e^{i\vec{k} \cdot \vec{m}} \cdot \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{n}} e^{i\vec{k} \cdot (\vec{n} - \vec{m})} \phi_A(\vec{r} - (\vec{n} - \vec{m})) = \\ &= e^{i\vec{k} \cdot \vec{m}} \cdot \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{n}'} e^{i\vec{k} \cdot \vec{n}'} \phi_A(\vec{r} - \vec{n}') \\ &= e^{i\vec{k} \cdot \vec{m}} \Psi(\vec{r}) \end{aligned}$$

c.v.d.

$$\rightarrow \int |\Psi_{\vec{k}}|^2 dV = \int \Psi_{\vec{k}}^* \Psi_{\vec{k}} dV = \frac{1}{N} \sum_{\vec{n}} \sum_{\vec{n}'} e^{i\vec{k} \cdot (\vec{n} - \vec{n}')} \int \phi_A^*(\vec{r} - \vec{n}') \phi_A(\vec{r} - \vec{n}) dV$$

distinguo due casi:

$$- \vec{n} = \vec{n}' \longrightarrow = \frac{1}{N} \sum_{\vec{n}} 1 = 1$$

- $\vec{n} \neq \vec{n}'$ stessa formula (che sommo)

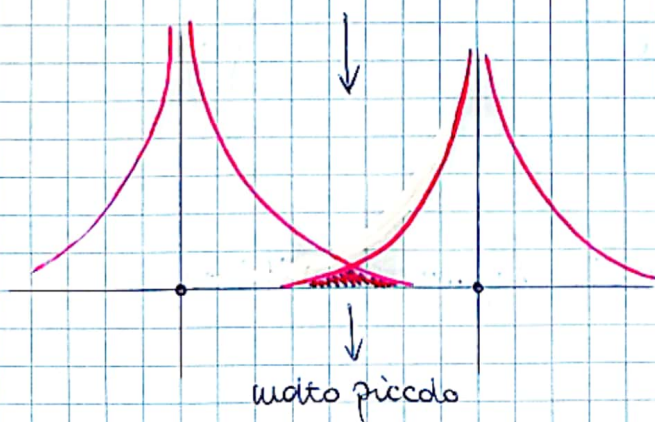
$$= 1 + \frac{1}{N} \sum_{\vec{n}} \sum_{\vec{n}' \neq \vec{n}} e^{i\vec{k} \cdot (\vec{n} - \vec{n}')} \int \phi_A^*(\vec{r} - \vec{n}') \phi_A(\vec{r} - \vec{n}) dV$$

ma in questo caso la funzione d'onda non e' normalizzata (e' 1 + ...); ma nel caso in cui amiamo

$$\int \phi_A^*(\vec{r} - \vec{n}') \phi_A(\vec{r} - \vec{n}) dV \approx 0$$

OVERLAP INTEGRAL

cioe' che il prodotto tra le funzioni d'onda di uno ione e' circa 0 in un altro



↓
 devo normalizzare dividendo per la radice della stessa quantita'; non lo faccio perche' appesantisco la scrittura

→ mi acccontento ')

calcolo l'energia media:

$$\langle E \rangle = \int \Psi_{\vec{k}}^* \hat{H} \Psi_{\vec{k}} dV$$

definisco tale energia come l'energia di dispersione, visto che la soluzione e' una soluzione "media" approssimativa

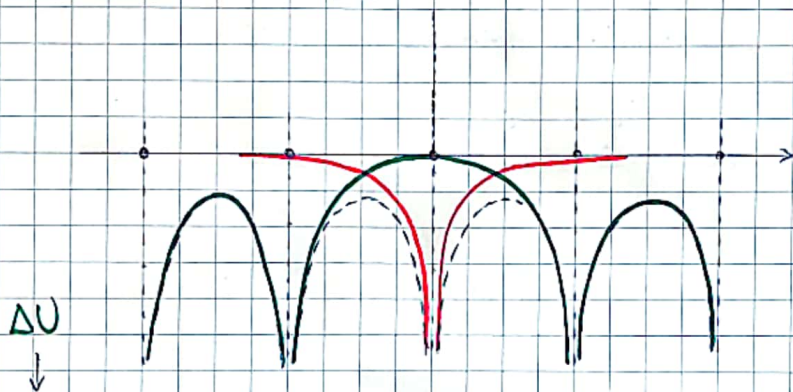


$$\bar{E}(\vec{k}) \stackrel{\text{def}}{=} \langle E \rangle$$

(ovviamente in questo caso!)

riuniamo $U_{\text{ion}}(\vec{r}) = U_0(\vec{r})$ e $U_{\text{cryst}}(\vec{r}) = U(\vec{r})$

$$\Rightarrow \hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U(\vec{r}) = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U_0(\vec{r}) + \Delta U(\vec{r}) \quad \text{dove} \quad \Delta U(\vec{r}) \stackrel{\text{def}}{=} U(\vec{r}) - U_0(\vec{r})$$



(riferito allo ione centrale)

la pendenza del rosa (nugolo ione) e' maggiore perche' il potenziale del cristallo e' meno attrattivo del nugolo ione ($F \sim -\nabla \text{Potenz.}$)
 \rightarrow slope! crist. <!

Quindi $\hat{H}_0 \phi_A = E_A \phi_A$ e' per il nugolo ione $\Rightarrow E_A = \text{ATOMIC ENERGY LEVELS}$

Svolgendo i calcoli (che vengano skippati) ottengo che l'energia, sotto l'ipotesi di overlap $\neq 0$ vale:

$$\bar{E}(\vec{k}) = E_A + \sum_{\vec{n}} E_{\vec{n}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{n}}$$

$$E_{\vec{n}} = \int \phi_A^*(\vec{r} + \vec{n}) \Delta U(\vec{r}) \phi_A(\vec{r}) dV$$

(\vec{n} e' come \vec{n} un vettore di Bravais per la traslazione)

$$= E_A + (\Delta U)_A + \sum_{\vec{n} \neq 0} E_{\vec{n}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{n}}$$

valore medio che il potenziale aggiunge a quello dello ione

l'integrale e' detto **HOPPING INTEGRAL** ed e' proporzionale alla probabilita' che un elettrone salti da un atomo ad un altro a distanza \vec{n} (sembra la matrice della perturbazione)

mi nota che :

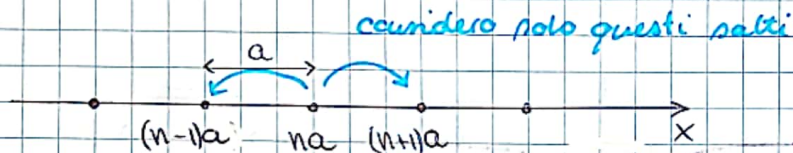
$$\bar{\epsilon}(\bar{k}) = \sum_{\bar{h}} \bar{\epsilon}'_{\bar{h}} e^{i\bar{k}\cdot\bar{h}}$$

dove $\bar{\epsilon}'_{\bar{h}} = \bar{\epsilon}_{\bar{h}}$ se $\bar{h} \neq 0$
 $\bar{\epsilon}'_{\bar{h}} = \bar{\epsilon}_A + (\Delta U)_A$ se $\bar{h} = 0$

$\bar{\epsilon}$ e' periodica nel R.S. : $\bar{\epsilon}(\bar{k} + \bar{g}) = \bar{\epsilon}(\bar{k})$

e infatti essa puo' essere rappresentata in serie di Fourier nello spazio diretto

Consideriamo il caso 1D, NO BASIS, 1ST NEIGHBOR APPROX



$$\Rightarrow \bar{\epsilon}_{n+1} = \int \phi_A^*(x - (n+1)a) \Delta U(x) \phi(x - na) dx$$

$$\Rightarrow \bar{\epsilon}_{-1} = \bar{\epsilon}_{+1} \quad (\text{i due atomi sono gli stessi (quindi non cambia)})$$

$\Delta U(x) < 0 \rightarrow$ il segno dell'integrale dipende da ϕ_A

< 0 per 1s

> 0 per 2p



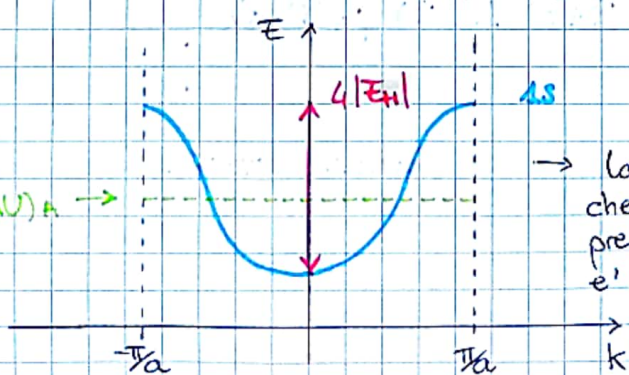
$$\Rightarrow \bar{\epsilon}(k) = \bar{\epsilon}_A + (\Delta U)_A + \bar{\epsilon}_{+1} (e^{ika} + e^{-ika})$$

$$= \bar{\epsilon}_A + (\Delta U)_A + 2\bar{\epsilon}_{+1} \cos(ka)$$

EXTENSION OF BAND $\uparrow\uparrow$

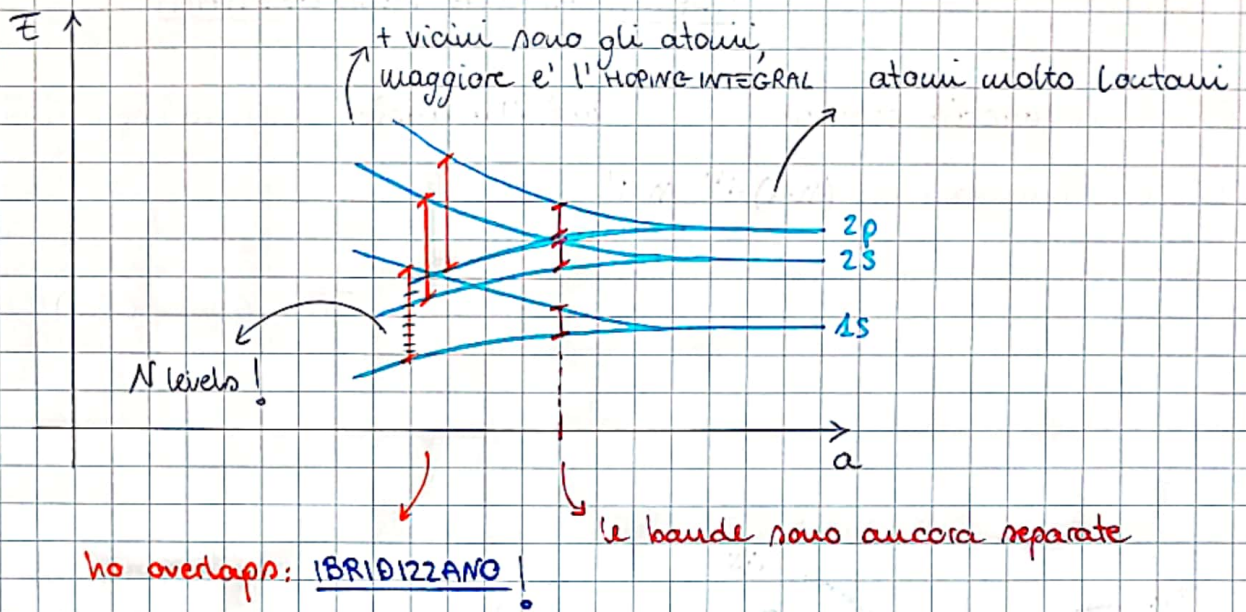
$|\bar{\epsilon}_{+1}| \uparrow\uparrow$

$\bar{\epsilon}_A + (\Delta U)_A \rightarrow$



\rightarrow la forma e' simile a quella che ottenevamo col modello precedente (anche se la funzione e' diversa visto che era una parabola)

A volte e' possibile trovare un'ulteriore rappresentazione



Consideriamo l'espansione di Taylor nel minimo del cono (attorno a 0):

$$E(k) \underset{k \rightarrow 0}{\approx} E_{min} + \frac{\partial E}{\partial k} \Big|_0 k + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 E}{\partial k^2} \Big|_0 k^2 + \dots$$

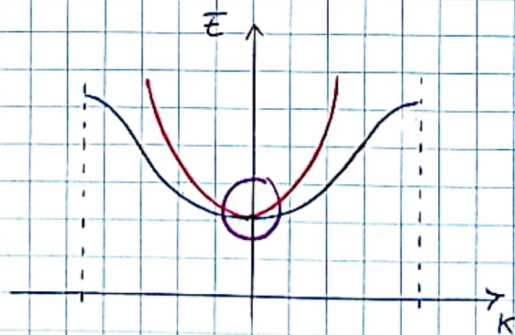
↳ e' una parabola

definisco ora $m^* \stackrel{\text{def}}{=} \frac{\hbar^2}{\frac{\partial^2 E}{\partial k^2} \Big|_0}$

↳ analogia alla dispersione del modello free electrons

$$E(k) \approx E_{min} + \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*}$$

→ c'e' questo parallelismo attorno al minimo con i free electrons, ma con una massa diversa m^* ... questa cosa sara' generalizzata piu' avanti

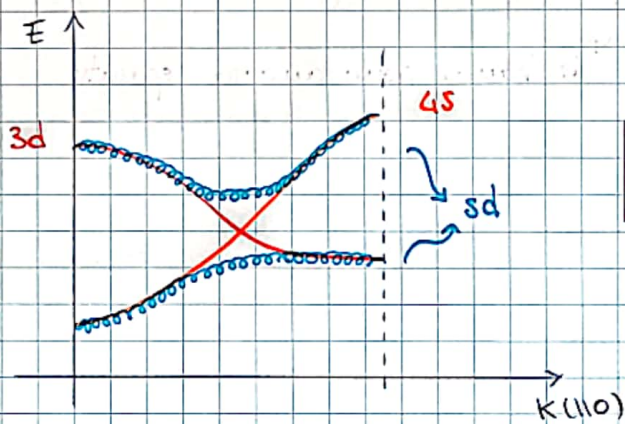


LINEAR COMBINATION OF ATOMIC ORBITAL (LCAO)

tale processo è spesso detto **IBRIDIZZAZIONE DEGLI ORBITALI**

di solito il **guscio esterno** di un **metallo nobile** ha una configurazione elettronica pari a: $(n-1)d^{10} ns^1$

ad esempio per il rame: $3d^{10} 4s^1$ (Cu)



$$\Psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{n}} \sum_A \beta_A \phi_A(\vec{r}-\vec{n}) e^{i\vec{k}\cdot\vec{n}}$$

Somma i diversi orbitali atomici con un coeff. β_A che non conosco e devo trovare

per calcolarli faccio:

$$\langle E \rangle = \int \Psi_{\vec{k}}^* \hat{H} \Psi_{\vec{k}} dV \Rightarrow \text{MINIMIZZO RISPETTO A } \beta_A$$

$$\Rightarrow E(\vec{k})$$

\Rightarrow trovo due valori di β_A che corrispondono all'energia minima, che corrispondono alle due bande ibridizzate

\rightarrow non sono più in grado di distinguere la banda s dalla banda d dopo che esse ibridizzano nelle due bande sd

PURE T.B. WITH BASIS

$$\Psi_{\vec{k}} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{n}} (a \phi_A(\vec{r}-\vec{n}) + b \phi_A(\vec{r}-\vec{n}-\vec{d})) e^{i\vec{k}\cdot\vec{n}} \quad (\text{per due atomi})$$

Questo conclude la teoria sullo studio della struttura elettronica nei cristalli.

Oggi vengono usati modelli molto più complessi e precisi per descrivere il **ground state degli elettroni**

... Cosa succede agli elettroni se applico una forza esterna?

SEMICLASSICAL DYNAMICS



in principio uso la meccanica quantistica, ma sotto alcune ipotesi di fisica classica (equazioni di Newton)

→ il sistema ora è **cristallo + campo esterno** (statico)

$$\hat{H} = \hat{H}_{cr} + U_{\vec{E}}(\vec{r}) = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U(\vec{r}) + U_{\vec{E}}(\vec{r})$$

ma in questo caso l'equazione che devo risolvere è la **time dependent Schrödinger equation** perché l'elettrone si muove

$$\hat{H} \Psi = i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} \Rightarrow \Psi(\vec{r}, t) \text{ varia anche nel tempo}$$

→ per evitare di dover risolvere l'eq. faccio delle ipotesi semplificative che mi riferiscono alla fisica classica

- FREE ELECTRONS

$$\Psi = A e^{i(kx - \omega t)}$$

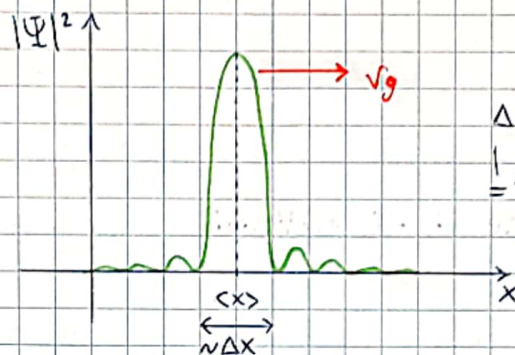
$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$$

$$\bar{p} = \hbar k$$

$$\Delta p \Delta x \geq \frac{\hbar}{2}$$

- WAVE PACKET OF PLANE WAVES

$$\Psi = \int_{k_0 - \Delta k}^{k_0 + \Delta k} a(k) e^{i(kx - \omega t)} dk$$



$$\Delta x \Delta p = \Delta x \hbar \Delta k = \hbar \Rightarrow \boxed{\Delta x \Delta k \approx 1}$$

$$\langle x \rangle = \int \Psi^* x \Psi dx$$

$$\Delta x = \sqrt{\langle (x - \langle x \rangle)^2 \rangle}$$

si muove nel tempo a velocità $v_g = \frac{1}{\hbar} \frac{dE}{dk} = \frac{\hbar k_0}{m} = \frac{p_0}{m}$

⇒ voglio usare lo stesso approccio per questa situazione

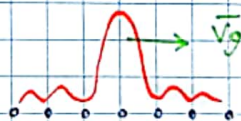
CRYSTAL BLOCH WAVE

$$\Psi_{\vec{k}} = u_{\vec{k}}(\vec{r}) e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} e^{-\frac{iE(\vec{k})}{\hbar} t}$$

mai scritto prima perché nel caso stazionario non cambia ed è sempre lo stesso

WAVE PACKET OF BLOCH WAVES

$$\Psi(\vec{r}, t) = \int a(\vec{k}, t) \Psi_{\vec{k}}(\vec{r}) d\vec{k}$$

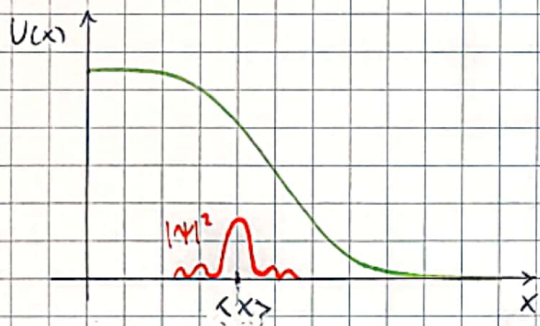


$$\bar{v}_g = \frac{1}{\hbar} \frac{dE}{d\vec{k}}$$

la formulazione è la stessa ma i valori sono dispersi perché l'energia è dispersiva e diversa

Come faccio ad usare le equazioni di Newton?

immaginiamo di avere il seguente potenziale



la forza è $F = - \frac{dU}{dx}$

come si muove la **particella**?

dal TEOREMA DI EHRENFEST (che non enunciamo) si può ricavare che Ψ di una particella quantistica vale:

$$\frac{d\langle x \rangle}{dt} = \frac{\langle p \rangle}{m}$$
$$\frac{d\langle p \rangle}{dt} = - \left\langle \frac{dU}{dx} \right\rangle$$

sono le stesse eq. classiche, ma con $\langle \cdot \rangle$

→ questo è sempre valido in fisica quantistica.

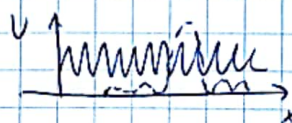
→ se combiniamo le due equazioni troviamo l'equivalente dell'equazione di Newton:

$$m \frac{d^2\langle x \rangle}{dt^2} = - \left\langle \frac{dU}{dx} \right\rangle \rightarrow \text{è una media della forza in tutto lo spazio}$$

ma quello che vorremmo noi è un'equazione del tipo:

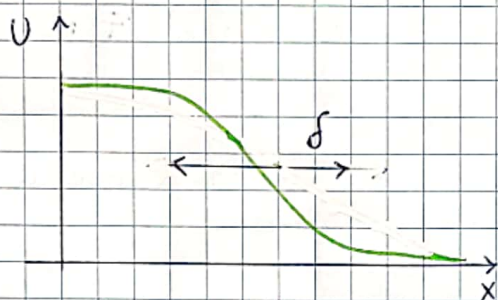
$$m \frac{d^2\langle x \rangle}{dt^2} = - \left. \frac{dU}{dx} \right|_{\langle x \rangle}$$

↓
voglio la forza nella posizione media della particella, perché non è detto che la forza media sia quella a cui la particella è soggetta

 → non va bene!

Quindi ha senso usare l'equazione derivante dal teorema di Ehrenfest solo se il potenziale varia lentamente rispetto alla posizione media della particella

$\Delta x \ll \delta$ dove δ è la variazione del potenziale



sotto questa ipotesi posso usare $m \frac{d^2 \langle x \rangle}{dt^2} = - \left. \frac{dU}{dx} \right|_{\langle x \rangle}$ perché essa è molto simile a $m \frac{d^2 \langle x \rangle}{dt^2} = - \langle \frac{dU}{dx} \rangle$; altrimenti questa cosa non è vera

→ il problema principale è che il cristallo ha un potenziale non varia lentamente e per risolvere questo problema devo introdurre alcuni basi che sono rappresentate da due teoremi fondamentali

1) TEOREMA DI WANNIER

2) TEOREMA DI

WANNIER THEOREM

Il teorema permette di definire le **funzioni di Wannier** che sono una **basi ortogonale alternativa** alle funzioni di Bloch.

Immaginiamo di aver risolto l'equazione di Schrödinger e di conoscere $E(\vec{k})$ e i vari stati di Bloch; allora possiamo definire un nuovo operatore:

WANNIER OPERATOR

$$\hat{W} \equiv E(-i\vec{\nabla})$$

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

RICORDA

$$E(\vec{r}, \vec{p}) \rightarrow \hat{H} \equiv E(\hat{r}, \hat{p}) = E(\vec{r}, -i\hbar\vec{\nabla})$$

il teorema dice che se applico l'operatore \hat{W} a una funzione di Bloch dell' cristallo, allora ottengo lo stesso stato di Bloch moltiplicato per l'energia, cioè che lo stato di Bloch è un' **autofunzione dell' operatore di Wannier** e quindi l' **energia sono gli autovalori**. Questo è valido solo per gli stati di Bloch.

$$E(-i\vec{\nabla})\Psi_{\vec{k}} = E(\vec{k})\Psi_{\vec{k}}$$

⇒ per gli stati di Bloch, l'operatore \hat{W} è **equivalente** all'operatore \hat{H} :

$$\hat{H}_{cr}\Psi_{\vec{k}} = E(\vec{k})\Psi_{\vec{k}}$$

10) dim.:

$$E(k) = \sum_n E_n e^{ik(na)} \quad \Rightarrow \quad \hat{W} = E(-i\frac{d}{dx}) = \sum_n E_n e^{na\frac{d}{dx}}$$

→ vediamo cosa vuol dire avere una derivata all'esponente, ricordando che:

$$e^{\alpha x} = 1 + \alpha x + \frac{1}{2} \alpha^2 x^2 + \dots$$

quindi ho che: $e^{na \frac{d}{dx}} \stackrel{\text{def}}{=} 1 + na \frac{d}{dx} + \frac{1}{2} (na)^2 \frac{d^2}{dx^2} + \dots$

è una definizione esatta perché se non tronciamo la serie di Taylor, allora essa è uguale alla funzione.

$$\Rightarrow e^{na \frac{d}{dx}} \Psi_k(x) = \Psi_k(x) + na \frac{d\Psi_k(x)}{dx} + \frac{1}{2} (na)^2 \frac{d^2\Psi_k(x)}{dx^2} + \dots = \Psi_k(x+na)$$

questo operatore corrisponde all'operatore di traslazione $\Rightarrow \hat{T}_{na} \Psi_k(x)$

analogamente si può dimostrare in 3D $\Rightarrow \hat{T}_{\vec{n}} = e^{\vec{n} \cdot \vec{\nabla}}$

$$\Rightarrow \hat{W} \Psi_k = \sum_n \bar{\epsilon}_n e^{na \frac{d}{dx}} \Psi_k = \sum_n \bar{\epsilon}_n \Psi_k(x+na) = \sum_n \bar{\epsilon}_n e^{ikna} \Psi_k(x) = \bar{\epsilon}(k) \Psi_k(x)$$

c.v.d.

→ la stessa dimostrazione può essere fatta anche in 3D

Cosa succede se applico il teorema ad un Bloch wave packet?

$$\Psi = \int a(\vec{k}, t) \Psi_{\vec{k}} d\vec{k}$$

$$\hat{W} \Psi = \int a(\vec{k}, t) \hat{W} \Psi_{\vec{k}} d\vec{k} = \int a(\vec{k}, t) \bar{\epsilon}(\vec{k}) \Psi_{\vec{k}} d\vec{k}$$

se applico poi $\hat{H} = \hat{H}_0 + U_{\vec{\epsilon}}$ al packet ho:

$$\hat{H}_0 \Psi = \hat{H}_0 \int a(\vec{k}, t) \Psi_{\vec{k}} d\vec{k} = \int a(\vec{k}, t) \hat{H}_0 \Psi_{\vec{k}} d\vec{k} = \int a(\vec{k}, t) \bar{\epsilon}(\vec{k}) \Psi_{\vec{k}} d\vec{k}$$

sono uguali

$\Rightarrow \hat{H}_0 \Psi = \hat{W} \Psi$ e quindi la stessa cosa vale per un w.p.

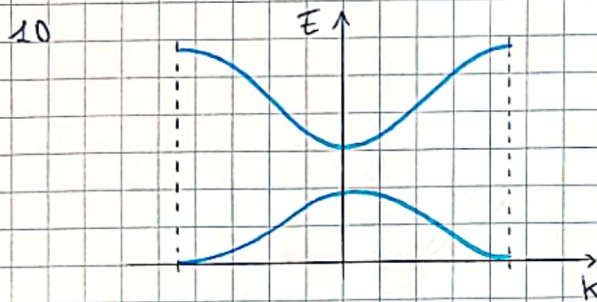
quindi anziché risolvere la classica eq. di Sc. posso sostituire \hat{W} a \hat{H}_0 :

$$(\hat{H}_0 + U_{\vec{\epsilon}}) \Psi = i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t}$$

$$(\bar{\epsilon}(\vec{k}) + U_{\vec{\epsilon}}) \Psi = i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t}$$

EFFECTIVE MASS THEOREM

immaginiamo di avere una banda del tipo:



in generale non conosco l'esatta relazione di $E(k)$ perché può essere diversa in ogni situazione, ma vicino al fondo posso sempre approssimare al 2° ordine

$$E(k) \approx E_{\min} + \frac{1}{2} \left. \frac{d^2 E}{dk^2} \right|_0 k^2 = E_{\min} + \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*}$$

avevamo visto che m^* era la **MASSA EFFETTIVA**, definita come:

$$m^* \stackrel{\text{def}}{=} \frac{\hbar^2}{\left. \frac{d^2 E}{dk^2} \right|_0}$$

trascuro la costante perché l'energia è sempre definita a meno di una costante

applichiamo in questo caso l'Hamiltoniano equivalente $\begin{cases} \hat{H} = \hat{H}_0 + U_{\text{E}} & \text{REALE} \\ \hat{H}_{\text{EQ}} = \bar{E}(-i\bar{\nabla}) + U_{\text{E}} \end{cases}$

$$\Rightarrow \hat{H}_{\text{EQ}} = \underbrace{-\frac{\hbar^2}{2m^*} \frac{\partial^2}{\partial x^2}}_{\text{energia cinetica}} + \underbrace{U_{\text{E}}}_{\text{potenziale esterno}} \quad \text{equivalente a} \quad \hat{H} = \underbrace{-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2}}_{\text{cinetica}} + \underbrace{U_{\text{C}}}_{\text{potenz. cristallo}} + \underbrace{U_{\text{E}}}_{\text{potenziale esterno}}$$

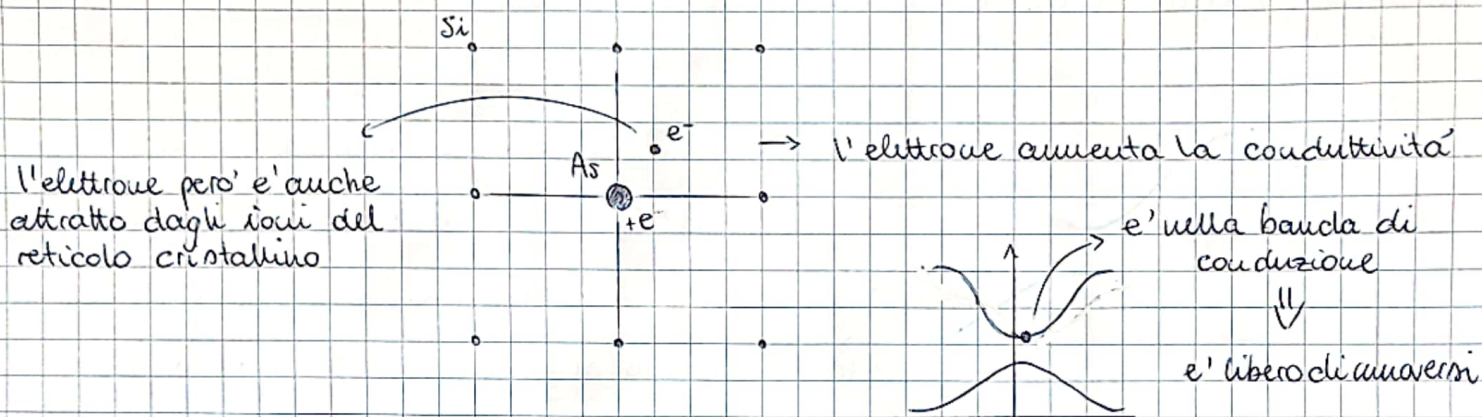
sono equivalenti e posso scegliere quale usare, ma nel primo caso ho che l'effetto del potenziale del cristallo è incluso nella massa efficace del termine dell'energia cinetica

\Rightarrow posso "trascurare" il potenziale del cristallo, che anche se non è lutto a variare viene considerato nella massa \rightarrow ho risolto il problema!

\Rightarrow **NON È UN'APPROSSIMAZIONE** ma è un approccio esatto e del tutto equivalente

esempio: impurità in un semiconduttore drogato

crystallo di silicio (Si)



⇒ questa situazione è equivalente a

quella di un elettrone libero che si muove con una massa pari a quella efficace

$$\hat{H}_{eq} = -\frac{\hbar^2}{2m^*} \nabla^2 + U_{\epsilon}$$

$$= -\frac{\hbar^2}{2m^*} \nabla^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_r} \rightarrow \text{attrazione con l'impurità (An)}$$

→ il resto del crystallo non è considerato come termine a sé perché è già incluso nella massa efficace m^*

→ noto come la forza attrattiva $\propto \frac{1}{\epsilon} \Rightarrow \epsilon = \epsilon_0 \epsilon_r > \epsilon_0$
è minore che nel vuoto

↳ questo è dovuto al fatto che ϵ_r tiene conto dell'effetto di screening che gli altri elettroni attorno allo ione hanno su quello libero

RYDBERG ENERGY

$$\bar{E}_R = \frac{e^4 m}{8h^2 \epsilon_0^2}$$

$$\Rightarrow \bar{E}_R = 13,6 \text{ eV per l'atomo di idrogeno}$$

$$E_B = \bar{E}_R \left(\frac{m^*}{m}\right) \left(\frac{\epsilon_0}{\epsilon}\right)^2$$

$$\Rightarrow E_B \approx 10^{-3} \bar{E}_R \approx \text{meV}$$

BINDING ENERGY

HAMILTON EQUATIONS

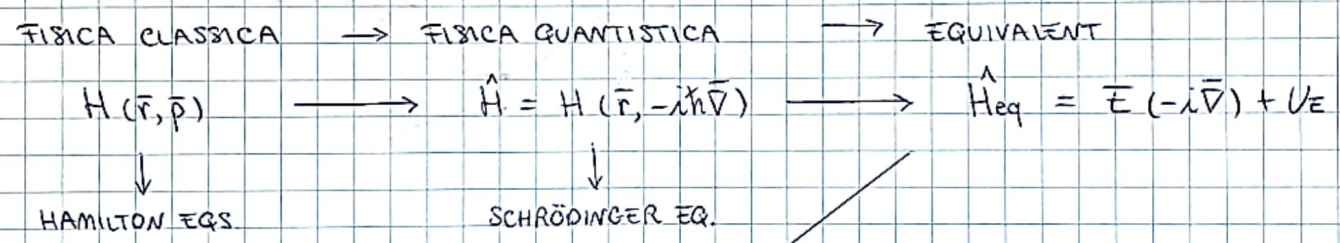
> sono equazioni di fisica classica

> supponiamo di avere una particella con energia:

$E = \frac{|\vec{p}|^2}{2m} + U(\vec{r}) = H(\vec{r}, \vec{p})$ e' una funzione... l'operatore \hat{H} si deriva sostituendo alla funzione H a \vec{r} e \vec{p} i loro operatori $\hat{\vec{r}}$ e $\hat{\vec{p}}$

si dimostra che vale:

$$\begin{cases} \frac{d\vec{p}}{dt} = - \frac{\partial H(\vec{r}, \vec{p})}{\partial \vec{r}} = \vec{F} \\ \frac{d\vec{r}}{dt} = \frac{\partial H(\vec{r}, \vec{p})}{\partial \vec{p}} = \frac{\vec{p}}{m} \end{cases}$$



FISICA CLASSICA

$H_{eq}(\vec{r}, \vec{p}) = E\left(\frac{\vec{p}}{\hbar}\right) + U_E$ con $\hbar\vec{k} = \vec{p}$

↓ HAMILTON EQS.

non e' vero per uno stato di Bloch, ma e' vero per le grandezze medie di un w.p.

→ questa e' la strada del procedimento

$$\Rightarrow \begin{cases} \frac{d\vec{p}}{dt} = - \frac{\partial H_{eq}}{\partial \vec{r}} \\ \frac{d\vec{r}}{dt} = \frac{\partial H_{eq}}{\partial \vec{p}} \end{cases} \quad \begin{cases} \frac{d\vec{p}}{dt} = - \frac{\partial U_E}{\partial \vec{r}} \\ \frac{d\vec{r}}{dt} = \frac{\partial E(\vec{p}/\hbar)}{\partial \vec{p}} \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} \hbar \frac{d\vec{k}}{dt} = \vec{F}_E \\ \vec{v} = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial E(\vec{k})}{\partial \vec{k}} \end{cases}$$

$$\Rightarrow \frac{d^2 \vec{r}}{dt^2} = \frac{d}{dt} \left(\frac{1}{\hbar} \frac{\partial E}{\partial \vec{k}} \right) = \frac{1}{\hbar} \left(\frac{\partial^2 E(\vec{k})}{\partial \vec{k} \partial \vec{k}} \right) \frac{d\vec{k}}{dt} = \frac{1}{\hbar^2} \left(\frac{\partial^2 E(\vec{k})}{\partial \vec{k} \partial \vec{k}} \right) \vec{F}_e$$

$$\Downarrow$$

$$\frac{d^2 \vec{r}}{dt^2} = \frac{1}{m^*} \vec{F}_e$$

da cui ricavo la definizione di massa effettiva:

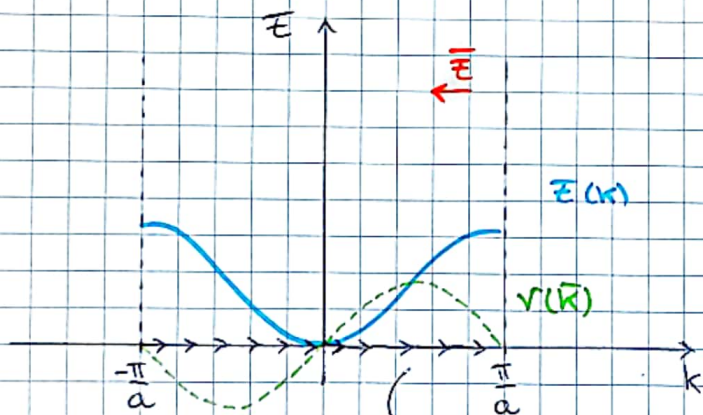
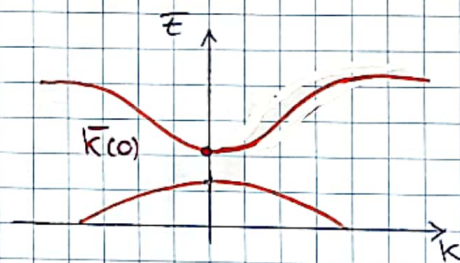
$$\frac{1}{m^*} \stackrel{\text{def}}{=} \frac{1}{\hbar^2} \left(\frac{\partial^2 E(\vec{k})}{\partial \vec{k} \partial \vec{k}} \right)$$

che essendo il reciproco e' detto **EFFECTIVE MASS TENSOR**

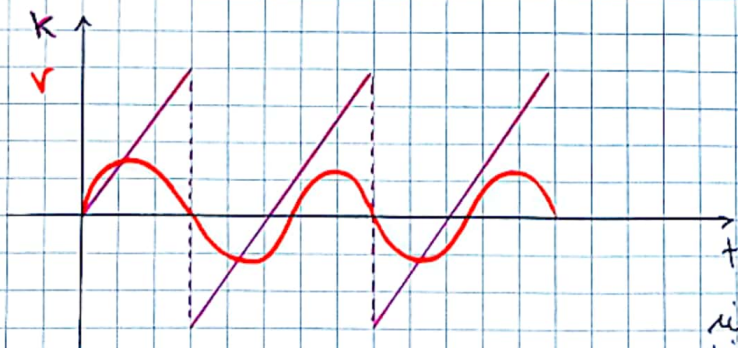
Consideriamo una situazione in cui abbiamo un campo \vec{E} COSTANTE E UNIFORME $\Rightarrow \vec{F}_e = -e\vec{E}$

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

$$\Rightarrow \vec{k}(t) = -\frac{e\vec{E}t}{\hbar} + \vec{k}(0)$$

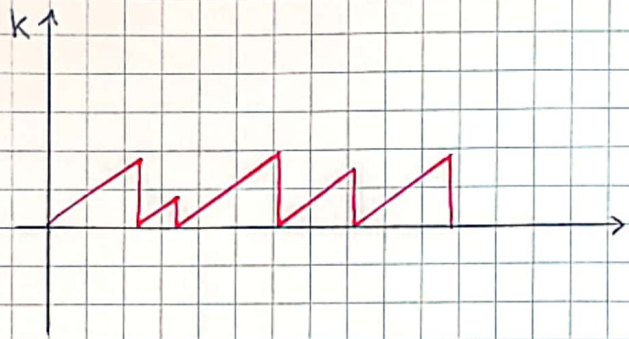


il wave vector aumenta in questa direzione



\rightarrow l'effetto del potenziale periodico fa si che gli elettroni si muovano avanti e indietro in un movimento oscillatorio

\Downarrow
in un cristallo perfetto (periodico e senza difetti) allora non ho collisioni e ho un movimento oscillatorio

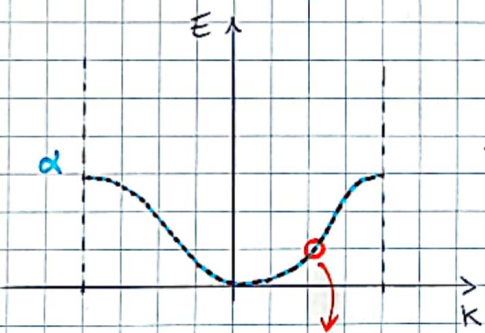


→ CRISTALLO REALE; il cristallo presenta difetti che interrompono la periodicità

⇒ le oscillazioni sono dette oscillazioni di Bloch

HOLEES

consideriamo la banda α completamente piena di elettroni



la corrente è $I_\alpha \propto \sum_{\vec{k}} (-e) \vec{v}_g$

$$E(\vec{k}) = E(-\vec{k})$$

$$\vec{v}_g(-\vec{k}) = -\vec{v}_g(\vec{k})$$

$$= \sum_{\vec{k}} \frac{1}{\hbar} \frac{\partial E(\vec{k})}{\partial \vec{k}}$$

FULLY OCCUPY BAND

consideriamo ora un elettrone mancante:

$$I_\alpha \sim \sum_{\vec{k} \text{ occup.}} (-e) \vec{v}_g(\vec{k}) = \underbrace{\sum_{\vec{k}} (-e) \vec{v}_g}_{\emptyset} - \sum_{\vec{k} \text{ EMPTY}} (-e) \vec{v}_g$$

$$= \sum_{\vec{k} \text{ EMPTY}} e \vec{v}_g$$

⇒ una banda occupata con delle lacune di elettroni si comporta come se fosse piena di cariche positive e pari al numero di elettroni assenti

⇒ una lacuna è uno stato vuoto!

N.B.: le lacune hanno più energia se sono + in basso nel diagramma di energia degli elettroni

la probabilità è descritta sempre dalla Fermi-Dirac:

$$f_h = 1 - f_e = \frac{1}{e^{-\frac{E-E_F}{kT}} - 1}$$

PROPRIETA' DELLE LACUNE

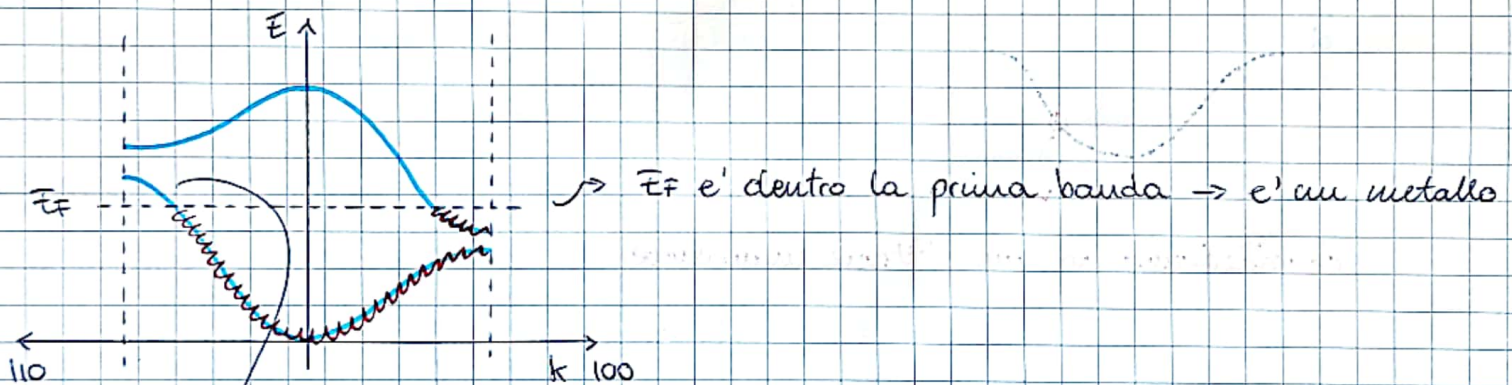
CARICA $+e$

\vec{E} OPPOSTO RISPETTO AGLI ELETTRONI

$$\vec{k}_h = -\vec{k}_{empty}$$

$$\text{SE } m_{empty}^* \geq 0 \Rightarrow m_h^* \leq 0$$

immaginiamo di essere nella seguente situazione:

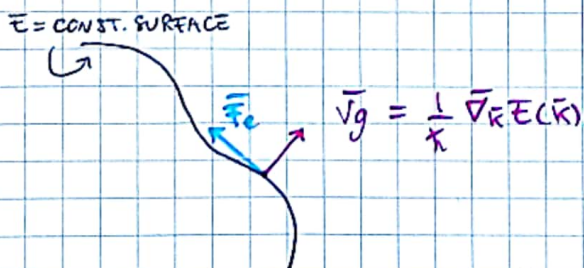


E_F è dentro la prima banda \rightarrow è un metallo

nella banda di valenza ho una **HOLE POCKETS** e posso trattare anche in questo caso la conduzione tramite le lacune (come faccio nei semiconduttori)

CAMPO MAGNETICO

$$\vec{B} \Rightarrow \text{ho una forza } \vec{F}_e = -e\vec{v} \times \vec{B}$$



\rightarrow un campo magnetico corrisponde ad un movimento nello spazio reciproco in cui il wave vector varia rimanendo sulla superficie isoenergetica

\rightarrow infatti la forza di Lorentz è \perp alla velocità e il lavoro è nullo e l'energia non può cambiare