

Minimal Theory of a few structures of matter
(atoms, molecules and crystals)

M.B. Barbaro, A. Molinari e M.R. Quaglia
Dipartimento di Fisica Teorica
Università di Torino

Contents

1	A ‘MODICUM’ IN STATISTICAL MECHANICS	4
1.1	Stato di un sistema in meccanica quantistica	5
1.2	Definizione del valore medio di una grandezza fisica	6
1.3	Proprietà dell’operatore P	7
1.4	Un semplice calcolo di valor medio	9
1.5	L’operatore statistico e l’entropia	10
1.6	La formula per l’entropia	14
1.7	Esempio: polarizzazione	18
1.8	Teorema di additività di Shannon	28
1.9	L’espressione per P in presenza di vincoli	31
1.10	Evoluzione temporale dell’operatore statistico: equazione di Von Neumann	34
1.10.1	Richiamo sull’evoluzione temporale delle grandezze in meccanica classica e quantistica	37
1.11	Autovalori dell’operatore statistico all’equilibrio (formula di Boltzmann Gibbs)	39
1.12	Fluttuazioni	46
1.13	Pressione. Equazione di stato.	47
1.14	Riassunto delle equazioni fondamentali	49
1.15	Una proprietà generale della funzione di partizione	50
1.16	Limite classico della meccanica statistica quantistica	51
1.17	Ensemble canonico	51
1.18	La funzione di partizione e le equazioni fondamentali del gas perfetto	55
1.19	Paradosso di Gibbs	68
1.20	La funzione di partizione dell’oscillatore armonico	71

1.21	Il problema dei calori specifici	77
1.22	Teoria di Einstein e di Debye	78
1.23	Corpo Nero	86
1.24	Ensemble Gran Canonico	90
1.25	Sistemi di Particelle Identiche	93
1.26	Il gas perfetto di particelle nell'insieme grande canonico	107
1.27	Fermioni	121
1.27.1	Sviluppo delle $f_s^+(z)$ fermioniche	127
1.28	Bosoni	136
2	Molecole	149
2.1	Approssimazione adiabatica	150
2.2	Molecola biatomica	154
3	Cristalli	174
3.1	Potenziale di Lennard Jones	185
3.2	Funzioni periodiche	188
3.3	Autostati	193
3.4	Teorema di Bloch	195
3.5	Equazione di Schrödinger per un elettrone in un potenziale periodico	202
3.6	Sistema unidimensionale: potenziale di Kronig e Penney	206
3.7	Sistema tridimensionale: approssimazione di legame forte	211
3.8	Atomo di carbonio	219
3.9	Funzione d'onda di un elettrone in un cristallo	221
3.10	Energia di un elettrone in un cristallo nel modello di strong coupling	224
3.11	Applicazione al reticolo cubico (semplice)	225
3.12	Dinamica degli elettroni in un campo esterno	227
3.13	Massa efficace	231
3.14	Digressione sulle bande e sulla loro rappresentazione	234
3.15	Classificazione dei solidi	236
3.16	Le bande dei semiconduttori	240
3.17	Lacune ed elettroni	242
3.18	Densità di corrente elettrica	246
3.19	Teorema dell'Hamiltoniana equivalente	256
3.20	Trattazione dei semiconduttori drogati con la teoria precedente	259

4	Dinamica reticolare	263
4.1	Oscillatori accoppiati	263
4.2	Oscillatori accoppiati in meccanica quantistica: fononi	273
4.3	Oscillazioni reticolari	277
4.3.1	Esempio: catena lineare monoatomica	282
4.3.2	Esempio: catena lineare biatomica	287
5	Appendici	298
5.1	Appendice 1: Digressione sui massimi e minimi vincolati	298
5.2	Appendice 2: Spin e momento angolare	301
5.3	Appendice 3: Trasformazioni di Legendre	304

Chapter 1

A ‘MODICUM’ IN STATISTICAL MECHANICS

In meccanica classica lo ‘stato del sistema’ è individuato istante per istante dalla sua traiettoria, la quale è a sua volta determinata dalle forze agenti sul sistema e dalle condizioni iniziali.

Quando si ha *un sistema con molti gradi di libertà* sorgono due complicazioni:

1. occorrono molte equazioni per descrivere il moto delle particelle costituenti il sistema;
2. non si è in grado di fissare con esattezza le condizioni iniziali, ma si può fornire soltanto uno spettro di probabilità per l’insieme di esse.

Occorre allora effettuare una media sulle varie possibilità poiché tutte le condizioni iniziali hanno una loro probabilità di essere, hanno un loro ‘peso’. È chiaro che, essendo l’informazione sullo stato iniziale del sistema soltanto parziale, la descrizione del sistema in meccanica statistica (m.s.) risulterà in qualche modo limitata.

Diverso è il concetto di ‘stato’ in meccanica quantistica (q.m.).

1.1 Stato di un sistema in meccanica quantistica

Secondo la q.m. nella formulazione di Dirac, dato un sistema, tutte le informazioni dinamiche ad esso inerenti sono ottenibili da un ket di stato $|S(t)\rangle$ che obbedisce all'equazione

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |S(t)\rangle = H |S(t)\rangle . \quad (1.1)$$

Il vettore di stato varia nel tempo. La funzione d'onda è la rappresentazione di $|S(t)\rangle$ in un certo spazio, per esempio quello delle coordinate:

$$\langle \vec{x} | S(t) \rangle = \psi_S(\vec{x}, t) . \quad (1.2)$$

Si ha allora l'equazione di Schrödinger

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi_S(\vec{x}, t) = H \psi_S(\vec{x}, t) . \quad (1.3)$$

Invece di proiettare nello spazio delle coordinate \vec{x} , si può proiettare per esempio nello spazio degli impulsi \vec{p} , ottenendosi così un'altra rappresentazione del ket di stato.

Il ket $|S(t)\rangle$ permette una conoscenza completa (beninteso nel senso meccanico quantistico) del sistema. Esso viene anche detto *stato puro o coerente*.

La meccanica statistica generalizza il concetto di stato della meccanica quantistica introducendo lo *stato incoerente* ovvero *miscela statistica di stati puri*. Per risolvere l'eq.(1.1), si ha infatti bisogno di $|S(t_0)\rangle$ (vettore di stato all'istante iniziale). In meccanica statistica abbiamo tanti $|S(t_0)\rangle$, ciascuno con la sua probabilità. La situazione può venire concepita come se si avessero *infinite repliche dello stesso sistema, ciascuna descritta da un vettore di stato $|S(t)\rangle$ con la sua propria condizione iniziale, avente peso statistico P_S* .

Siamo di nuovo nella situazione di possedere soltanto una informazione parziale sul sistema e quindi di poter fornire soltanto una descrizione incompleta di esso: ci si riferisce a questa condizione dicendo che il sistema si trova in una miscela statistica o sovrapposizione incoerente di stati puri.

1.2 Definizione del valore medio di una grandezza fisica

In uno stato puro, il valor medio di una grandezza fisica F , alla quale in m.q. è associato un operatore hermitiano che indicheremo pure con F , è così definito

$$\langle F \rangle = \langle S(t) | F | S(t) \rangle \quad (1.4)$$

e, corrispondentemente, in termini della funzione d'onda $\psi_S(\vec{x}, t) = \langle \vec{x} | S(t) \rangle$,

$$\langle F \rangle = \int d\vec{x} \psi_S^*(\vec{x}, t) F \psi_S(\vec{x}, t) \quad (1.5)$$

(si ricorda che la rappresentazione delle coordinate è quella di uso più comune in m.q.).

Tutto questo vale per lo stato puro.

Per uno stato *incoerente*, i valori medi delle osservabili ad ogni istante sono le medie sull'insieme di stati a cui si è accennato nel paragrafo 1.1 e denominato 'ensemble'. Cioè per uno stato *incoerente* si ha

$$\langle F \rangle \equiv \sum_S P_S \langle S(t) | F | S(t) \rangle \quad (1.6)$$

che costituisce la 'media sull'ensemble'.

Occorre osservare che gli stati $|S(t)\rangle$ in generale non costituiscono affatto una base ortonormale completa (ONC). Però

1. sono normalizzati $\langle S(t) | S(t) \rangle = 1$
2. vale la relazione $\sum_S P_S = 1$.

Introduciamo ora una base ONC $\{|\theta\rangle\}$, tale cioè che

1. $\langle \theta | \theta' \rangle = \delta_{\theta, \theta'}$
2. $\sum_{\theta} |\theta\rangle \langle \theta| = \mathbf{1}$

dove $\langle \theta|$ è il 'bra' (trasposto complesso coniugato del ket $|\theta\rangle$) e $\mathbf{1}$ è l'operatore unità. Abbiamo quindi

$$\langle F \rangle = \sum_S P_S \langle S | F | S \rangle =$$

$$\begin{aligned}
&= \sum_S P_S \langle S | \left(\sum_\theta |\theta\rangle \langle \theta| \right) F | S \rangle = \sum_\theta \sum_S P_S \langle S | \theta \rangle \langle \theta | F | S \rangle = \\
&= \sum_\theta \sum_S \langle \theta | F | S \rangle P_S \langle S | \theta \rangle = \sum_\theta \langle \theta | F \left(\sum_S |S\rangle P_S \langle S| \right) | \theta \rangle \quad (1.7)
\end{aligned}$$

e quindi

$$\langle F \rangle = \sum_\theta \langle \theta | F P | \theta \rangle = \text{Tr}(F P) \quad (1.8)$$

dove

$$P = \sum_S |S(t)\rangle P_S \langle S(t)| \quad (1.9)$$

è l'*operatore statistico* (detto anche *operatore densità*).

Si ricorda che la traccia (Tr) è invariante rispetto a un cambiamento di base ed inoltre gode della proprietà ciclica

$$\text{Tr}(ABC) = \text{Tr}(BCA) = \text{Tr}(CAB) .$$

Si deve dunque osservare che *in meccanica statistica, al posto di $|S(t)\rangle$, compare l'operatore statistico P che esprime l'incoerenza dello stato*. Da questo punto di vista la m.q. si ottiene come caso limite della m.q.s.: il limite in cui *un solo termine* della sommatoria (1.9), che definisce P , sopravvive, ovvero il limite in cui di tutti i P_S uno solo è diverso da zero ed uguale a 1. In questo caso (detto anche dello 'stato puro') si ha

$$P^2 = P ,$$

cioè l'operatore P diviene idempotente. Infatti

$$P^2 = |S\rangle \langle S | S \rangle \langle S | = |S\rangle \langle S | = P$$

essendo gli stati $|S\rangle$ in genere non ortogonali, *ma normalizzati ad uno*. Si noti inoltre che gli stati $|S(t)\rangle$ evolvono nel tempo, mentre i P_S sono dati una volta per tutte nell'istante iniziale.

1.3 Proprietà dell'operatore P

1. L'operatore statistico è hermitiano. Infatti l'aggiunto dell'operatore P è

$$P^\dagger = \left(\sum_S |S(t)\rangle P_S \langle S(t)| \right)^\dagger ;$$

ora l'aggiunto di una somma è la somma degli aggiunti, l'operazione di aggiunto trasforma un bra in un ket e viceversa e prende i complessi coniugati dei P_S , ma $P_S \in \mathcal{R}$. Quindi ne segue che

$$P^\dagger = P .$$

2. Gli elementi di matrice dell'operatore statistico in un generico stato $|u\rangle$ sono tutti positivi o al più nulli. Infatti

$$\langle u|P|u\rangle = \sum_S \langle u|S\rangle P_S \langle S|u\rangle = \sum_S P_S |\langle S|u\rangle|^2 \geq 0 \quad (1.10)$$

poiché tutte le P_S sono ovviamente ≥ 0 .

3. La traccia dell'operatore statistico è 1. Infatti

$$\text{Tr } P = \sum_\theta \langle \theta | \sum_S |S\rangle P_S \langle S | \theta \rangle = \sum_S P_S \langle S | \sum_\theta |\theta\rangle \langle \theta | S \rangle \quad (1.11)$$

e dato che i $\{|\theta\rangle\}$ costituiscono un sistema ONC e gli stati $|S\rangle$ sono normalizzati si ottiene

$$\text{Tr } P = \sum_S P_S \langle S | S \rangle = \sum_S P_S = 1 . \quad (1.12)$$

L'ultimo passaggio è una convenzione lecita per la normalizzazione dei P_S .

4. Per gli stati puri, come si è già ricordato, P è idempotente.

$$P^2 = P \iff \textit{stato puro}$$

Tra le varie basi ONC esiste quella che diagonalizza l'operatore hermitiano P , la cui equazione agli autovalori è

$$P|n\rangle = p_n|n\rangle . \quad (1.13)$$

La matrice che rappresenta P in questa base ha elementi non nulli solo sulla diagonale principale. Questi elementi sono reali e maggiori o al più uguali a

zero, poiché devono soddisfare la proprietà 2. Si possono pertanto scegliere convenzionalmente in modo che

$$\sum_n p_n = 1 .$$

Quindi, dato che *la traccia non dipende dalla base*, segue che la distribuzione di probabilità caratterizzante lo stato incoerente è data dall'insieme degli autovalori di P . Infatti

$$\langle F \rangle = \text{Tr}(F P) = \sum_n \langle n|F P|n \rangle = \sum_n \langle n|F|n \rangle p_n . \quad (1.14)$$

In genere $[F, P] \neq 0$. Se invece F e P commutano, allora $\langle n|F|n \rangle = f_n$ (f_n è l'autovalore di F), quindi $\langle F \rangle = \sum_n f_n p_n$.

Nella base che diagonalizza l'operatore statistico scriveremo

$$P = \sum_S |S\rangle P_S \langle S| = \sum_n |n\rangle p_n \langle n| . \quad (1.15)$$

Infatti dalla (1.13), moltiplicando a destra per $\langle n|$ otteniamo

$$P|n\rangle \langle n| = p_n |n\rangle \langle n|$$

e sommando su n

$$P = \sum_n |n\rangle p_n \langle n| .$$

1.4 Un semplice calcolo di valor medio

Siano a e b due sistemi indipendenti tra di loro (i gradi di libertà dell'uno ignorano i gradi di libertà dell'altro). Sia F una grandezza fisica.

Sia inoltre $\langle F \rangle_a$ il valor medio di F nel sistema a , $\langle F \rangle_b$ il valor medio di F nel sistema b .

Come sono connessi tra di loro $\langle F \rangle_a$, $\langle F \rangle_b$ e $\langle F \rangle_{a+b}$? Anzitutto cominciamo ad osservare che:

per il sistema a è definito un operatore statistico P_a e un operatore F_a

per il sistema b è definito un operatore statistico P_b e un operatore F_b

Allora si può dimostrare che vale

$$\langle F \rangle_{a+b} = \langle F \rangle_a + \langle F \rangle_b . \quad (1.16)$$

Questo risultato segue da due proprietà. Essendo i sistemi *non interagenti*

1. come per l'hamiltoniana si ha $H = H_{a+b} = H_a + H_b$, così varrà

$$F = F_{a+b} = F_a + F_b ;$$

2. poiché lo spazio di Hilbert per il sistema totale è dato dal prodotto degli spazi di Hilbert dei singoli sistemi indipendenti, sarà

$$\begin{aligned} P_{a+b} &= \sum_S |S(t)\rangle P_S \langle S(t)| = \sum_{S_a, S_b} |S_a\rangle |S_b\rangle \tilde{P}_a \tilde{P}_b \langle S_a| \langle S_b| = \\ &= \sum_{S_a} |S_a\rangle \tilde{P}_a \langle S_a| \sum_{S_b} |S_b\rangle \tilde{P}_b \langle S_b| = P_a P_b . \end{aligned} \quad (1.17)$$

Si noti che P_S è la probabilità per lo stato $|S\rangle$, mentre \tilde{P}_a e \tilde{P}_b sono le probabilità per gli stati $|S_a\rangle$ e $|S_b\rangle$. Probabilità indipendenti si moltiplicano.

Ergo finalmente avremo

$$\begin{aligned} \langle F \rangle_{a+b} &= Tr((F_a + F_b) P_a P_b) = Tr(F_a P_a P_b) + Tr(F_b P_a P_b) = \\ &= Tr(F_a P_a) Tr(P_b) + Tr(P_b F_b) Tr(P_a) = \langle F \rangle_a + \langle F \rangle_b . \end{aligned} \quad (1.18)$$

Questo risultato appare ovvio: qui si è voluto tuttavia illustrare come esso discenda da proprietà generali del formalismo introdotto.

1.5 L'operatore statistico e l'entropia

Come ottenere l'operatore statistico? Per rispondere a questa domanda partiamo dall'ipotesi che lo stato non sia puro, se no si ricade nella meccanica quantistica. Consideriamo dunque una situazione di miscela statistica (miscela di stati puri). Abbiamo allora un insieme di condizioni iniziali che sono date con una certa probabilità (con un certo spettro). Questa situazione corrisponde chiaramente a mancanza di informazione: nella misura in cui questa mancanza di informazione è rilevante per le nostre considerazioni, *essa è una grandezza fisica*.

Esempio: per una mole di un gas supponiamo di conoscere P, V, T (pressione, volume e temperatura). Abbiamo allora 3 parametri che controllano 10^{23} gradi di libertà e questo corrisponde all'approccio statistico sia classico

che quantistico, che descrive infatti lo stato del sistema con *poche* variabili di stato e non con *moltissime* variabili dinamiche. È chiaro però che esiste una grande mancanza di informazione. Tuttavia il gas possiede un operatore statistico perfettamente definito attraverso il quale è possibile valutare sia il valore medio della pressione e della temperatura che la mancanza di informazione.

Introduciamo allora la quantità

$$S = \text{mancanza di informazione ('entropia')}$$

e consideriamola una funzione dell'operatore statistico, cioè $S(P)$. Pertanto a determinare lo stato del sistema concorrono sia tutte le grandezze fisiche ad esso inerenti che possiamo misurare e delle quali conosciamo pertanto i valori medi $\langle F_i \rangle$ che l'entropia S .

PRINCIPIO: in natura la mancanza di informazione su un sistema è *sempre massima* compatibilmente con le grandezze fisiche che misuriamo e con la normalizzazione dell'operatore statistico. Esistono cioè delle condizioni di vincolo

$$\begin{array}{ll} \langle F_i \rangle = \text{Tr}(F_i P) & \text{valori medi delle quantità fisiche } F_i \\ \text{Tr}(P) = 1 & \text{normalizzazione} \end{array}$$

soddisfatte le quali la mancanza di informazione sul sistema è massima.

Ammettendo di conoscere la forma della funzione $S(P)$ se ne cerchiamo il massimo, rispettando le condizioni di vincolo, e lo troviamo, allora P è univocamente determinato.

1. Nel caso limite in cui *del sistema non misuro nulla*, allora tutti gli stati sono equiprobabili e l'unico vincolo è $\text{Tr}(P) = 1$. L'entropia S massima corrisponde quindi ad un operatore statistico P i cui autovalori sono tutti uguali ad una stessa costante ($p_n = \text{costante}$). Nel caso in cui gli autostati di P formino un insieme discreto avremo pertanto la situazione illustrata in fig. 1.1.

Se il sistema ha un numero finito di stati (es. N), cioè se lo spazio di Hilbert associato all'operatore P è finito e ha dimensione N , allora deve essere $p_n = \frac{1}{N}$, perché

$$\sum_{n=1}^N p_n = \sum_{n=1}^N \frac{1}{N} = 1 .$$

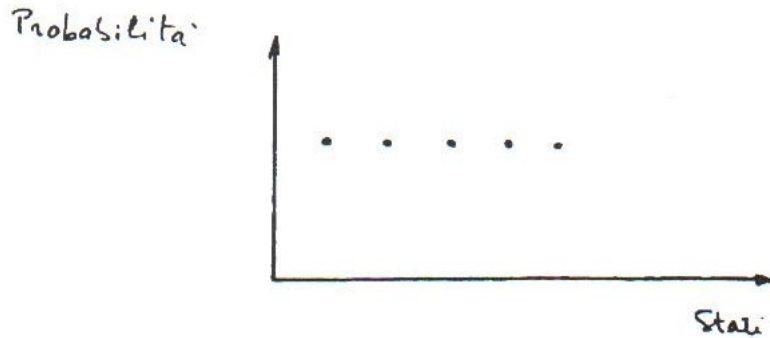


Figure 1.1: La distribuzione uniforme.

In generale possiamo considerare l'entropia funzione dell'operatore statistico, cioè $S(P)$, o equivalentemente degli autovalori del medesimo, cioè $S(\{p_n\})$.

Nel caso particolare di una distribuzione uniforme e finita degli autovalori dell'operatore P e quindi delle probabilità degli stati che costituiscono lo stato incoerente, S è una funzione di $\frac{1}{N}$, cioè $S(\{\frac{1}{N}\})$ e dipende unicamente dalle dimensioni N dello spazio di Hilbert. L'entropia in questo caso corrisponde al massimo assoluto e si indica con $S_u(N)$ (l'indice u sta per uniforme).

2. L'altro caso estremo è *quello dello stato puro*.

Le probabilità che gli autostati di P intervengano nella miscela statistica sono tutte zero, tranne una sola che vale 1. Si ha cioè una distribuzione di probabilità deltiforme, che nel caso discreto si presenta come in fig. 1.2.

Nel caso del continuo questa distribuzione diventa la funzione δ di Dirac.

Nel caso di fig. 1.1 il sistema è in uno stato completamente disordinato.

Nel caso di fig. 1.2 il sistema è in uno stato completamente ordinato.

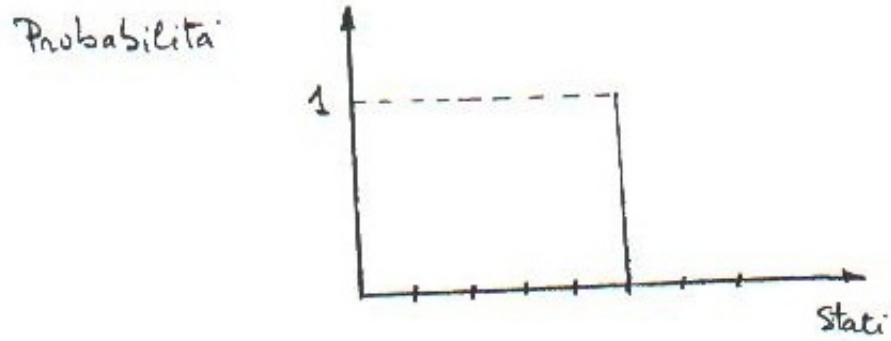


Figure 1.2: Il caso dello stato puro.



Figure 1.3: Il caso realistico.

Nella realtà ci si colloca in genere fra i due estremi con distribuzioni del tipo illustrato in fig. 1.3 dove la curva, ovviamente, non eccede mai il valore 1.

Ciò che determina la probabilità dei vari stati è la misura:
 più misure si fanno \rightarrow più condizioni di vincolo si hanno \rightarrow più si elimina l'incertezza.

1.6 La formula per l'entropia

Per determinare $S(P)$ occorre fare uso di quattro sue proprietà di carattere generale, e cioè:

1. $S(\{p_n\}) \leq S_u$
 cioè il massimo di S è dato dalla distribuzione uniforme.
2. $S(\{p_n\}) \geq 0$
 che è il teorema di Nerst, 3^a legge della termodinamica.
3. $S_{a+b} = S_a + S_b$,
 essendo a e b due sottosistemi non interagenti e nei quali è stato suddiviso il sistema globale. Questa proprietà è analoga a quanto prima discusso per i valori medi di *sistemi indipendenti*.
4. $S(\{p_n\})$ è continua e derivabile.

In realtà la proprietà 4 è un'ipotesi, mentre, come vedremo, la 2 e la 3 si possono dimostrare. In quanto alla 1 è di per sé ovvia. Sulla base delle proprietà di cui sopra si trova che l'espressione dell'entropia è

$$S(\{p_n\}) = -k \sum_n p_n \ln p_n = -k \text{Tr}(P \ln P) = -k \langle \ln P \rangle \quad (1.19)$$

dove $k = 1.381 \cdot 10^{-16} \text{erg}/^\circ K = 0.862 \cdot 10^{-4} \text{eV}/^\circ K$ è la cosiddetta costante di Boltzmann. Ovviamente per passare dall'ultima espressione alle due precedenti si usa la definizione di valore medio e si introduce il sistema ONC delle autofunzioni di P .

Per dimostrare la (1.19) osserviamo che, in accordo con l'ipotesi 1, impone che S sia massima equivale ad imporre $S = S_u$, se non esistono altri vincoli oltre la normalizzazione. È un problema di massimo vincolato, il vincolo

essendo $Tr(P) = 1$ ovvero $\sum_n p_n = 1$. Ricordiamo allora brevemente come si effettua la ricerca dei massimi e minimi vincolati.

Nell'Appendice 1 si richiama il metodo dei moltiplicatori di Lagrange per il calcolo di massimi e minimi vincolati. Utilizziamo questo metodo per massimizzare la funzione $S(\{p_n\})$, rispettando il vincolo $\sum_n p_n = 1$. Avremo quindi

$$\frac{\partial}{\partial p_l} \left[S(\{p_n\}) - \lambda(\sum_n p_n - 1) \right] = 0$$

da cui

$$\frac{\partial S(\{p_n\})}{\partial p_l} = \lambda . \quad (1.20)$$

Si noti infatti che

$$\frac{\partial}{\partial p_l} \sum_n p_n = \sum_n \delta_{nl} = 1 .$$

La (1.20) costituisce un set di equazioni perché vale $\forall l$. Esse ci dicono che le equazioni alle quali devono soddisfare i p_n che massimizzano l'entropia, compatibilmente con il vincolo di normalizzazione, richiedono che le derivate parziali di S siano tutte uguali. Equivalentemente la (1.20) si lascia riscrivere come

$$\frac{\partial S(\{p_n\})}{\partial p_l} = f'(p_l) = \lambda ,$$

essendo $f(p_l) = \lambda(p_l - 1)$. In queste condizioni un candidato plausibile per l'entropia è

$$S(\{p_n\}) = \sum_n f(p_n) + c .$$

In realtà si dimostra che esso è l'unico possibile, poiché altre eventuali espressioni non soddisfano la proprietà fondamentale dell'entropia di essere additiva per sistemi indipendenti.

Per meglio comprendere questo punto, consideriamo una funzione di due variabili $F(x, y)$. Ammettiamo che sia

$$\begin{cases} \frac{\partial F(x, y)}{\partial x} = f'(x) \\ \frac{\partial F(x, y)}{\partial y} = f'(y) \end{cases} \quad (1.21)$$

Integriamo la prima equazione rispetto a x . Otteniamo

$$F(x, y) = f(x) + \tilde{a}(y)$$

e derivando rispetto a y

$$\frac{\partial F(x, y)}{\partial y} = \tilde{a}'(y)$$

donde per confronto segue che $\tilde{a}'(y) = f'(y)$. Ergo $\tilde{a}(y) = f(y) + c$ e quindi

$$F(x, y) = f(x) + f(y) + c .$$

Estendendo al caso di molte variabili, otteniamo il risultato: se una funzione $F(x_1, x_2, \dots, x_N)$ è tale che $\partial F / \partial x_j = f'(x_j)$ per $j = 1, 2, \dots, N$, allora deve essere $F = \sum_{j=1}^N f(x_j) + c$.

Ritornando al nostro caso, per l'entropia avremo dunque

$$S(\{p_n\}) = \sum_n f(p_n) + c$$

che deve coincidere con l'entropia corrispondente a una distribuzione uniforme degli autovalori dell'operatore statistico P , per la quale $p_n = \frac{1}{N}$; quindi

$$S(\{p_n\}) \equiv S_u(\{N\}) = \sum_n f\left(\frac{1}{N}\right) + c = N f\left(\frac{1}{N}\right) + c$$

da cui

$$f\left(\frac{1}{N}\right) = \frac{1}{N} [S_u(N) - c]$$

dove si è enfatizzato che l'entropia associata ad una distribuzione uniforme degli autovalori dell'operatore statistico P è una funzione soltanto delle dimensioni N dello spazio di Hilbert.

Ritornando quindi ai p_n avremo

$$f(p_n) = p_n \left[S_u \left(\left\{ \frac{1}{p_n} \right\} \right) - c \right] .$$

e dunque

$$S(\{p_n\}) = \sum_n \left\{ p_n \left[S_u \left(\left\{ \frac{1}{p_n} \right\} \right) - c \right] \right\} + c = \sum_n p_n S_u \left(\left\{ \frac{1}{p_n} \right\} \right) \quad (1.22)$$

dove si è tenuto conto del fatto che $\sum_n p_n = 1$.

Tutto è dunque ricondotto a trovare S_u

Supponiamo ora che la variabile $p_N = 1/N$, prima discreta, possa diventare continua. Per trovare S_u consideriamo allora due sistemi a e b completamente disordinati e indipendenti (N_a e N_b sono le dimensioni dei relativi spazi di Hilbert). Chiaramente anche il sistema $a + b$ sarà completamente disordinato. Vale allora, in base alla proprietà 3,

$$(S_u)_a + (S_u)_b = (S_u)_{a+b}$$

ovvero (poiché i sistemi a e b sono indipendenti le dimensioni dello spazio di Hilbert del sistema $a + b$ sono $N_a N_b$)

$$S_u(N_a) + S_u(N_b) = S_u(N_a N_b)$$

che è una proprietà del logaritmo.

Infatti se una funzione continua e derivabile gode della proprietà

$$f(x) + f(y) = f(xy) \tag{1.23}$$

allora essa, a meno di una costante, coincide con il logaritmo. Infatti, derivando la (1.23) rispetto a x si ottiene

$$\frac{df(x)}{dx} = \frac{f(xy)}{d(xy)} \cdot y$$

e, ponendo $x = 1$, si ha

$$\frac{df(y)}{dy} \cdot y = \left(\frac{df(x)}{dx} \right)_{x=1} \equiv k$$

e cioè

$$\frac{df(y)}{dy} = \frac{k}{y}$$

da cui

$$f(y) = k \ln y + c$$

dove k e c sono costanti. Sostituendo allora nella (1.23)

$$k \ln x + c + k \ln y + c = k \ln(xy) + c$$

otteniamo $c = 0$, e quindi

$$f(x) = k \ln x .$$

Identificando $x \equiv N$ per l'entropia si ha

$$S_u(N) = k \ln N . \quad (1.24)$$

Allora dalla (1.22)

$$S(\{p_n\}) = \sum_n p_n S_u\left(\left\{\frac{1}{p_n}\right\}\right) = \sum_n p_n k \ln \frac{1}{p_n} = -k \sum_n p_n \ln p_n . \quad (1.25)$$

Ovviamente possiamo equivalentemente scrivere

$$S(\{p_n\}) = -k \sum_n p_n \ln p_n = -k \text{Tr}(P \ln P) = -k \langle \ln(P) \rangle \quad (1.26)$$

cioè l'entropia è *il valore medio di un operatore hermitiano e quindi una quantità misurabile*.

Il fatto poi che essa sia un funzionale dell'operatore statistico P non implica affatto che S sia essa stessa un operatore.

Cosa accade per lo stato puro? Si trova $S = 0$. Infatti per lo stato puro $P^2 = P$, ergo

$$S = -k \langle \ln(P) \rangle = -k \langle \ln(P^2) \rangle = -2k \langle \ln(P) \rangle$$

da cui

$$\langle \ln(P) \rangle = 2 \langle \ln(P) \rangle$$

$$\langle \ln(P) \rangle = 0$$

e pertanto $S = 0$.

1.7 Esempio: polarizzazione

Applichiamo ora il formalismo precedentemente illustrato in un caso semplice in cui la dimensione dello spazio di Hilbert sia finita. Questo si verifica, per esempio, per il grado di libertà di *spin*. La regola è

$$\text{dimensione dello spazio di Hilbert } d = 2s + 1$$

essendo s lo spin della particella, detto anche momento angolare intrinseco (si veda l'Appendice 2 per un breve riassunto dell'algebra degli operatori di spin).

Per una particella di spin $s = \frac{1}{2}$ sarà quindi $d = 2$. Rappresentiamo gli operatori di momento angolare nella base che diagonalizza \vec{S}^2 e S_z , quella costituita dai vettori di stato $|+\rangle$ e $|-\rangle$. Introduciamo preliminarmente le funzioni d'onda, cioè le proiezioni di $|+\rangle$ e $|-\rangle$ nello spazio dello spin, ottenendo le funzioni d'onda

$$\chi_+ = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad \chi_- = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \quad (1.27)$$

che costituiscono i versori fondamentali dello spazio di Hilbert a 2 dimensioni. Da notare che da un punto di vista matematico χ_+ e χ_- sono *spinori* a due dimensioni. Uno spinore a 2 dimensioni è un diverso da un vettore nel piano, infatti i due oggetti si trasformano in maniera completamente diversa per effetto di una rotazione.

Un generico stato di spin è dunque

$$|s\rangle = a|+\rangle + b|-\rangle$$

che, essendo una combinazione lineare di stati puri, è ancora uno *stato puro*. La rappresentazione di $|s\rangle$ nello spazio dello spin si ottiene attraverso le solite proiezioni $\langle\alpha|s\rangle$ con $\alpha = \pm$ e cioè

$$\langle+|s\rangle = a \quad \langle-|s\rangle = b$$

per cui

$$\chi_s = \begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix} = a\chi_+ + b\chi_- .$$

Dalle relazioni (5.14), è immediato ottenere la rappresentazione di \vec{S}^2 e S_z , cioè

$$\vec{S}^2 = \frac{3}{4}\hbar^2 \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (1.28)$$

$$S_z = \frac{1}{2}\hbar \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (1.29)$$

e si trova anche

$$\langle \pm | S_x | \pm \rangle = \frac{1}{2} \hbar \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \quad (1.30)$$

$$\langle \pm | S_y | \pm \rangle = \frac{1}{2} \hbar \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \quad (1.31)$$

In genere conviene introdurre un operatore di spin adimensionale

$$\vec{\sigma} = \frac{\vec{S}}{\frac{\hbar}{2}} \quad (1.32)$$

per il quale le relazioni precedenti si semplificano così

$$\vec{\sigma}^2 | \pm \rangle = 3 | \pm \rangle \quad (1.33)$$

$$\sigma_z | \pm \rangle = \pm | \pm \rangle \quad (1.34)$$

$$\vec{\sigma}^2 = 3 \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (1.35)$$

e

$$\sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (1.36)$$

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \quad (1.37)$$

$$\sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \quad (1.38)$$

sono le ben note matrici di Pauli.

La **polarizzazione** η rispetto a una certa direzione individuata dal vettore \hat{n} è il valor medio dell'operatore di spin \vec{S} normalizzato al massimo valore s della sua terza componente:

$$\left\langle \frac{\vec{S}}{\hbar s} \right\rangle \equiv \eta \hat{n} \quad (1.39)$$

da cui segue che

$$\eta = \left\langle \frac{\vec{S}}{\hbar s} \cdot \hat{n} \right\rangle. \quad (1.40)$$

Nel caso di spin $s = 1/2$ si ha dunque

$$\eta = \langle \vec{\sigma} \cdot \hat{n} \rangle. \quad (1.41)$$

Digressione sul calcolo degli autostati di $\vec{\sigma} \cdot \hat{n}$

Premettiamo che, data una direzione individuata dal versore \hat{n} , è sempre possibile trovare una base in cui siano diagonalizzate simultaneamente $\vec{\sigma} \cdot \hat{n}$ e $\vec{\sigma}^2$, mentre in questa base le componenti dello spin ortogonali a \hat{n} ovviamente non commutano con $\vec{\sigma}^2$. I vettori di tale base saranno combinazioni lineari degli autostati di σ_z , che costituiscono un sistema completo, cioè

$$|s\rangle = a|+\rangle + b|-\rangle \quad (1.42)$$

dove in generale a, b sono due numeri complessi (e quindi quattro numeri reali). Tenendo conto del fatto che gli stati devono essere normalizzati a 1, potremo scrivere

$$|s\rangle = \cos \alpha e^{i\beta}|+\rangle + \sin \alpha e^{i\gamma}|-\rangle \quad (1.43)$$

dove $\alpha, \beta, \gamma \in \mathcal{R}$. È immediato infatti verificare che $\langle s|s\rangle = 1$. Infine, dato che la funzione d'onda è determinata solo a meno di una fase, lo stato $|s\rangle$ viene a dipendere da due numeri reali, cioè

$$|s\rangle = \cos \alpha|+\rangle + \sin \alpha e^{i\delta}|-\rangle \quad (1.44)$$

posto $\delta = \gamma - \beta$.

Determiniamo ora gli autovalori e gli autostati di $\vec{\sigma} \cdot \hat{n}$. Dall'equazione agli autovalori

$$\vec{\sigma} \cdot \hat{n}|s\rangle = s_n|s\rangle \quad (1.45)$$

si ottiene, applicando ad ambo i membri l'operatore $\vec{\sigma} \cdot n$ e ricordando che $(\vec{\sigma} \cdot n)^2 = 1$,

$$s_n = \pm 1. \quad (1.46)$$

Gli autovalori dell'operatore $\vec{\sigma} \cdot \hat{n}$ sono ± 1 . Cerchiamone ora gli autovettori.

Data la direzione individuata dal vettore

$$\hat{n} = \sin \theta \cos \phi \hat{i} + \sin \theta \sin \phi \hat{j} + \cos \theta \hat{k}$$

risulta

$$\vec{\sigma} \cdot \hat{n} = \sin \theta \cos \phi \sigma_x + \sin \theta \sin \phi \sigma_y + \cos \theta \sigma_z .$$

Vogliamo ora determinare α e δ in modo che lo stato (1.44) sia autostato di $\vec{\sigma} \cdot \hat{n}$ con autovalore $+1$. Deve quindi essere soddisfatta l'equazione

$$\begin{aligned} & (\sin \theta \cos \phi \sigma_x + \sin \theta \sin \phi \sigma_y + \cos \theta \sigma_z) \left(\cos \alpha|+\rangle + \sin \alpha e^{i\delta}|-\rangle \right) = \\ & \left(\cos \alpha|+\rangle + \sin \alpha e^{i\delta}|-\rangle \right) \end{aligned} \quad (1.47)$$

che corrisponde al sistema

$$\begin{cases} \cos \theta \cos \alpha + \sin \theta \sin \alpha e^{i\delta} e^{-i\phi} = \cos \alpha \\ -\cos \theta \sin \alpha e^{i\delta} + \sin \theta \cos \alpha e^{i\phi} = \sin \alpha e^{i\delta} \end{cases} \quad (1.48)$$

Il sistema

$$\begin{cases} e^{i\delta} \tan \alpha = \frac{1 - \cos \theta}{\sin \theta} e^{i\phi} \\ e^{i\delta} \tan \alpha = \frac{\sin \theta}{1 + \cos \theta} e^{i\phi} \end{cases} \quad (1.49)$$

si riduce ad una sola equazione, dato che

$$\frac{1 - \cos \theta}{\sin \theta} = \frac{\sin \theta}{1 + \cos \theta} .$$

Quindi deve essere

$$\delta = \phi + 2\pi n , \quad n \in \mathbb{Z} \quad (1.50)$$

$$\tan \alpha = \frac{1 - \cos \theta}{\sin \theta} = \frac{2\sin^2\theta/2}{2\sin\theta/2\cos\theta/2} = \tan \frac{\theta}{2} . \quad (1.51)$$

Quindi, dato il versore \hat{n} individuato da (θ, ϕ) , lo stato (1.44) è autostato di $\vec{\sigma} \cdot \vec{n}$ corrispondente all'autovalore $+1$ se

$$\begin{cases} \alpha = \frac{\theta}{2} + n\pi \\ \delta = \phi + 2n\pi \end{cases} \quad (1.52)$$

con $n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$. Analogamente si può dimostrare che lo stato

$$|s'\rangle = \sin \alpha |+\rangle - \cos \alpha e^{i\delta} |-\rangle \quad (1.53)$$

con (α, δ) dati dalla (1.52) è autostato di $\vec{\sigma} \cdot \vec{n}$ corrispondente all'autovalore -1 (risultato ovvio poichè deve essere $\langle s|s'\rangle = 0$).

Consideriamo ora il calcolo del valor medio dell'operatore $\vec{\sigma}$

- per uno *stato puro*, cioè in *meccanica quantistica*: per esempio, caso di un elettrone isolato a temperatura nulla;
- per uno stato *incoerente*, cioè in *meccanica statistica quantistica*: caso di un elettrone a temperatura finita.

- Meccanica quantistica

Per calcolare il valor medio $\langle s|\vec{\sigma}|s\rangle$ si deve ovviamente scegliere lo stato $|s\rangle$ in cui si calcola tale valore medio.

- Se $|s\rangle \equiv |+\rangle$, autostato di σ_z corrispondente all'autovalore $+1$, si ha

$$\langle s|\vec{\sigma}|s\rangle = \langle +|\vec{\sigma}|+\rangle = \hat{k},$$

cioè la polarizzazione rispetto alla direzione z è 1 . Analogamente se $|s\rangle \equiv |-\rangle$, sarà $\eta = -1$.

- Se $|s\rangle$ è autostato dell'operatore $\vec{\sigma} \cdot \hat{n}$ corrispondente all'autovalore $+1$, cioè vale

$$\vec{\sigma} \cdot \hat{n}|s\rangle = |s\rangle ,$$

allora si ha

$$\langle s|\vec{\sigma}|s\rangle = \langle s|\vec{\sigma}(\vec{\sigma} \cdot \hat{n})|s\rangle = \langle s|(\vec{\sigma} \cdot \hat{n})\vec{\sigma}|s\rangle , \quad (1.54)$$

dove si è usata l'hermiticità dell'operatore $\vec{\sigma} \cdot \hat{n}$. Ricordiamo che

$$\sigma_i \sigma_j = \delta_{ij} + i\epsilon_{ijk} \sigma_k$$

da cui seguono le seguenti relazioni

$$\vec{\sigma}(\vec{\sigma} \cdot \hat{n}) = \hat{n} + i\hat{n} \times \vec{\sigma}$$

e

$$(\vec{\sigma} \cdot \hat{n})\vec{\sigma} = \hat{n} - i\hat{n} \times \vec{\sigma}.$$

Quindi le (1.54) implicano

$$\langle s|\vec{\sigma}|s\rangle = \langle s|\hat{n} + i\hat{n} \times \vec{\sigma}|s\rangle , \quad (1.55)$$

e

$$\langle s|\vec{\sigma}|s\rangle = \langle s|\hat{n} - i\hat{n} \times \vec{\sigma}|s\rangle . \quad (1.56)$$

Dal confronto della (1.55) con la (1.56) risulta quindi

$$\langle s|\vec{\sigma}|s\rangle = \hat{n} \quad (1.57)$$

cioè, tenendo presente la (1.39), la polarizzazione è $\eta = 1$ nella direzione individuata dal versore \hat{n} .

- Meccanica statistica quantistica

Per calcolare

$$\langle \vec{\sigma} \rangle = Tr(P\vec{\sigma})$$

dove

$$P = \sum_S |S\rangle P_S \langle S| = \sum_n |n\rangle P_n \langle n|$$

dobbiamo scegliere gli stati $|S\rangle$ oppure usare gli autostati $|n\rangle$ dell'operatore statistico.

1. Nel caso in cui gli stati $|S\rangle$ siano gli stati $\{|+\rangle, |-\rangle\}$, l'operatore statistico associato all'elettrone sarà espresso nella forma

$$P = |+\rangle P_+ \langle +| + |-\rangle P_- \langle -|$$

con la condizione

$$P_+ + P_- = 1 .$$

Inoltre è facile verificare che P_+ e P_- sono gli autovalori dell'operatore statistico P (cioè corrispondono ai p_n) e gli stati $|+\rangle$ e $|-\rangle$ sono i corrispondenti autostati. Infatti

$$P|+\rangle = (|+\rangle P_+ \langle +| + |-\rangle P_- \langle -|)|+\rangle = P_+|+\rangle$$

$$P|-\rangle = (|+\rangle P_+ \langle +| + |-\rangle P_- \langle -|)|-\rangle = P_-|-\rangle .$$

Gli operatori $|+\rangle \langle +|$ e $|-\rangle \langle -|$ si possono esprimere in funzione dell'identità e delle matrici di Pauli. Dalla completezza infatti si ha

$$|+\rangle \langle +| + |-\rangle \langle -| = 1 , \tag{1.58}$$

mentre è immediato verificare che

$$|+\rangle \langle +| - |-\rangle \langle -| = \sigma_z . \tag{1.59}$$

Infatti

$$(|+\rangle \langle +| - |-\rangle \langle -|)|+\rangle = |+\rangle$$

$$(|+\rangle \langle +| - |-\rangle \langle -|)|-\rangle = -|-\rangle$$

che sono le equazioni agli autovalori di σ_z . Quindi, sommando e sottraendo le (1.58)-(1.59), si ottiene

$$|+\rangle\langle+| = \frac{1 + \sigma_z}{2} \quad (1.60)$$

$$|-\rangle\langle-| = \frac{1 - \sigma_z}{2} \quad (1.61)$$

e l'operatore statistico diventa allora

$$\begin{aligned} P &= P_+ \frac{1 + \sigma_z}{2} + P_- \frac{1 - \sigma_z}{2} = \\ &= \frac{1}{2} (P_+ + P_-) + \frac{1}{2} (P_+ - P_-) \sigma_z = \frac{1}{2} (1 + \eta \sigma_z) \end{aligned} \quad (1.62)$$

dove si è posto

$$\eta = P_+ - P_-$$

. Calcoliamo pertanto il valor medio di $\vec{\sigma}$, tenendo conto che le matrici di Pauli hanno traccia nulla. Si ha

$$\begin{aligned} \langle \vec{\sigma} \rangle &= Tr(P\vec{\sigma}) = Tr \left[\frac{1}{2} (1 + \eta \sigma_z) \vec{\sigma} \right] = \frac{1}{2} \eta Tr(\sigma_z \vec{\sigma}) = \\ &= \frac{1}{2} \eta Tr \left[\sigma_z (\sigma_x \hat{i} + \sigma_y \hat{j} + \sigma_z \hat{k}) \right] = \frac{1}{2} \eta Tr \left[i \sigma_y \hat{i} - i \sigma_x \hat{j} + \mathbf{1} \hat{k} \right] = \\ &= \frac{1}{2} \eta Tr(\mathbf{1} \hat{k}) = \eta \hat{k} \end{aligned} \quad (1.63)$$

η fornisce l'entità della polarizzazione lungo il versore \hat{k} .

2. Nel caso in cui gli stati $\{|s\rangle\}$ siano gli autostati dell'operatore $\vec{\sigma} \cdot \vec{n}$, cioè gli stati (1.44)-(1.53), l'operatore statistico risulta

$$\begin{aligned} P &= P_S \left(\cos \alpha |+\rangle + \sin \alpha e^{i\delta} |-\rangle \right) \left(\langle+| \cos \alpha + \langle-| \sin \alpha e^{-i\delta} \right) + \\ &P_{S'} \left(\sin \alpha |+\rangle - \cos \alpha e^{i\delta} |-\rangle \right) \left(\langle+| \sin \alpha - \langle-| \cos \alpha e^{-i\delta} \right) = \\ &= \left(P_S \cos^2 \alpha + P_{S'} \sin^2 \alpha \right) |+\rangle\langle+| + \left(P_S \sin^2 \alpha + P_{S'} \cos^2 \alpha \right) |-\rangle\langle-| + \\ &+ (P_S - P_{S'}) \sin \alpha \cos \alpha \left(e^{i\delta} |-\rangle\langle+| + e^{-i\delta} |+\rangle\langle-| \right) . \end{aligned} \quad (1.64)$$

Tenendo conto delle seguenti identità operatoriali

$$|+\rangle\langle-| = \frac{\sigma_x + i\sigma_y}{2} = \sigma_+ \quad (1.65)$$

$$|- \rangle \langle +| = \frac{\sigma_x - i\sigma_y}{2} = \sigma_- \quad (1.66)$$

e delle (1.60)-(1.61), l'operatore statistico si riscrive nella forma seguente

$$P = \frac{1}{2} [1 + \eta (\sin 2\alpha \cos \delta \sigma_x + \sin 2\alpha \sin \delta \sigma_y + \cos 2\alpha \sigma_z)]$$

dove

$$\eta = P_S - P_{S'}.$$

Quindi possiamo ora calcolare il valor medio di $\vec{\sigma}$, che risulta

$$\begin{aligned} \langle \vec{\sigma} \rangle &= Tr(P\vec{\sigma}) = \frac{1}{2} \{Tr(\vec{\sigma}) + \\ &+ \eta Tr[(\sin 2\alpha \cos \delta \sigma_x + \sin 2\alpha \sin \delta \sigma_y + \cos 2\alpha \sigma_z) \vec{\sigma}]\} = \\ &= \eta [\sin 2\alpha \cos \delta \hat{i} + \sin 2\alpha \sin \delta \hat{j} + \cos 2\alpha \hat{k}] = \eta \hat{n} \quad (1.67) \end{aligned}$$

dove nell'ultimo passaggio si è tenuto conto delle relazioni (1.52). Pertanto η fornisce il grado di polarizzazione del sistema lungo il versore \hat{n} , dato che si sono scelti come stati $\{|S\rangle\}$ gli autostati di $\vec{\sigma} \cdot \hat{n}$.

Calcoliamo l'entropia

$$\begin{aligned} \frac{S}{k} &= - \sum_n p_n \ln p_n = - (P_S \ln P_S + P_{S'} \ln P_{S'}) \\ &= - \frac{1+\eta}{2} \ln \frac{1+\eta}{2} - \frac{1-\eta}{2} \ln \frac{1-\eta}{2} \quad (1.68) \end{aligned}$$

dato che

$$\begin{cases} P_S + P_{S'} = 1 \\ P_S - P_{S'} = \eta \end{cases} \quad (1.69)$$

e quindi

$$\begin{aligned} P_S &= \frac{1+\eta}{2} \\ P_{S'} &= \frac{1-\eta}{2}. \end{aligned}$$

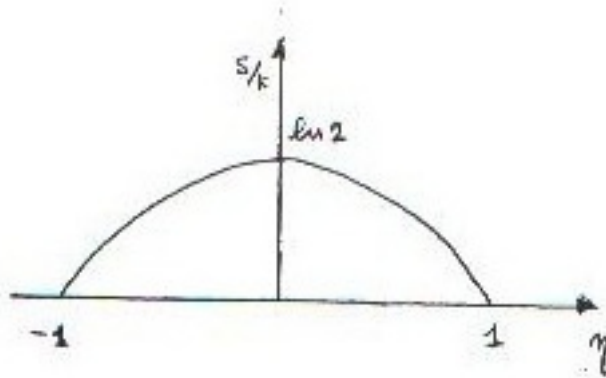


Figure 1.4: l'entropia in funzione della polarizzazione.

L'andamento dell'entropia adimensionale (k ha le stesse dimensioni di S) è allora quello dato in fig. 1.4.

L'entropia è massima quando

$$\frac{d}{d\eta} \frac{S}{k} = \frac{1}{2} \ln \frac{1-\eta}{1+\eta} = 0$$

cioè per $\eta = 0$; in corrispondenza di questo valore l'entropia risulta

$$\frac{S}{k} = \ln 2$$

mentre per $\eta = \pm 1$ l'entropia è nulla.

Quindi l'entropia è nulla per stati puri, cioè per $\eta = \pm 1$, mentre è massima per lo stato incoerente, cioè per $\eta = 0$.

Si noti ancora che l'entropia della distribuzione uniforme è $\ln 2$, dato che la dimensione dello spazio di Hilbert è 2, mentre l'entropia sarebbe stata infinita se lo spazio avesse dimensione infinita.

Dopo l'esempio della polarizzazione, ritorniamo alla *formula generale dell'entropia* che abbiamo visto essere

$$S(P) \equiv S(\{p_n\}) = -k \sum_n p_n \ln p_n = -k \text{Tr}(p \ln P) = -k \langle \ln P \rangle. \quad (1.70)$$

Consideriamo ora un sistema $a+b$ costituito da due sistemi *indipendenti* (uno ignora l'altro) a e b con operatori statistici P_a e P_b per i quali (come si è visto in precedenza) vale

$$P_{a+b} = P_a \cdot P_b .$$

Allora per l'entropia si avrà

$$S_{a+b}(P) = -k\langle \ln(P_a P_b) \rangle = -k\langle \ln P_a \rangle - k\langle \ln P_b \rangle = S_a + S_b$$

cioè la proprietà 3 a suo tempo enunciata. Equivalentemente (se l'operatore statistico è prodotto di operatori, anche gli autovalori saranno espressi da un prodotto)

$$\begin{aligned} S(P) &= -k \sum_n \sum_m (p_n)_a (p_m)_b \ln[(p_n)_a (p_m)_b] \\ &= -k \sum_n \sum_m (p_n)_a (p_m)_b [\ln (p_n)_a + \ln (p_m)_b] = \\ &= -k \sum_n (p_n)_a \ln (p_n)_a \sum_m (p_m)_b - k \sum_m (p_m)_b \ln (p_m)_b \sum_n (p_n)_a = \\ &= -k \sum_n (p_n)_a \ln (p_n)_a - k \sum_m (p_m)_b \ln (p_m)_b = S_a + S_b \end{aligned} \quad (1.71)$$

Si perviene quindi allo stesso risultato sia utilizzando gli autovalori sia gli operatori.

1.8 Teorema di additività di Shannon

Essenzialmente afferma che se c'è perdita di informazione allora l'entropia $\frac{S}{k} = -\sum_n p_n \ln p_n$ aumenta sempre. Per dimostrarlo, partiamo da una certa distribuzione per la probabilità degli stati ed effettuiamo una suddivisione arbitraria in gruppi di stati, come illustrato in fig. 1.5, dove il gruppo J contiene N_J stati.

Definiamo

$$\sum_J P_J = \sum_J \sum_n^{N_J} p_n = 1 = \sum_n p_n .$$

Allora potremo scrivere

$$\frac{S}{k} = -\sum_n p_n \ln p_n + \sum_J P_J \ln P_J - \sum_J P_J \ln P_J =$$

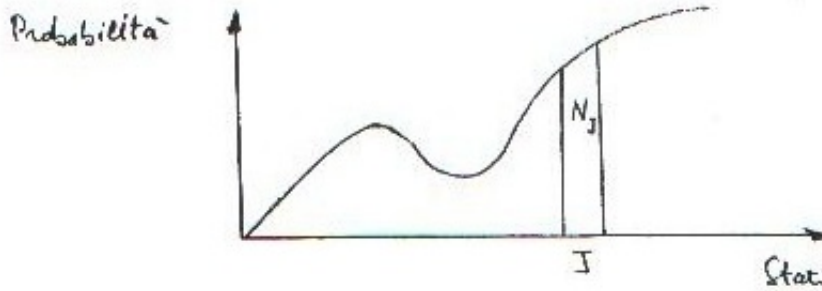


Figure 1.5: la divisione in blocchi.

$$\begin{aligned}
 &= - \sum_J \sum_n^{N_J} p_n \ln p_n + \sum_J \sum_n^{N_J} p_n \ln P_J - \sum_J P_J \ln P_J = \\
 &= - \sum_J \sum_n^{N_J} p_n (\ln p_n - \ln P_J) \frac{P_J}{P_J} - \sum_J P_J \ln P_J = \\
 &= - \sum_J P_J \ln P_J - \sum_J P_J \sum_n^{N_J} \frac{p_n}{P_J} \ln \frac{p_n}{P_J} . \tag{1.72}
 \end{aligned}$$

Nel primo termine di questa espressione compare la probabilità di gruppi di stati normalizzata secondo $\sum_J P_J = 1$: esso fornisce il contributo all'entropia derivante dai blocchi di stati, senza tenere conto della loro struttura interna. Nel secondo termine, le quantità $\frac{p_n}{P_J}$ sommate su n in una regione J sono ovviamente normalizzate nel seguente modo

$$\sum_n^{N_J} \frac{p_n}{P_J} = 1 .$$

Allora

$$S(\{p_n\}) = S(\{P_J\}) + \sum_J P_J S\left(\left\{\frac{p_n}{P_J}\right\}\right) \tag{1.73}$$

e questa relazione vale sempre nel senso che gli stati possono essere suddivisi o raggruppati a piacere. Essa è una relazione esatta e suddivide l'entropia

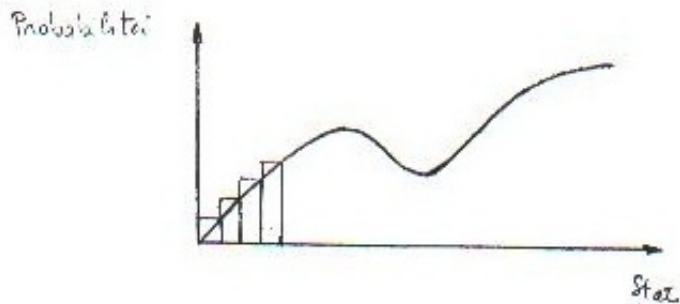


Figure 1.6: l'istogramma approssimante.

in un contributo 'grosso', derivante dai blocchi, e in un contributo 'fine', derivante dalla struttura interna dei blocchi.

Ora della probabilità degli stati, ordinati per energie, spesso è conosciuto soltanto un certo valore in certi intervalli di energie all'interno dei quali ci sono molti stati. Si sostituisce cioè alla curva corretta un istogramma (come illustrato in fig. 1.6), nel quale ad un pezzo della curva delle probabilità si sostituisce un pezzo di curva piatta alla quale corrisponde chiaramente l'entropia massima possibile, cioè

$$S\left(\left\{\frac{p_n}{P_J}\right\}\right) \rightarrow S_u(N_J) \geq S\left(\left\{\frac{p_n}{P_J}\right\}\right) .$$

Quindi, dalla formula (1.73), nel caso dell'istogramma otteniamo la disuguaglianza

$$S(\{P_J\}) + \sum_J P_J S_u(N_J) \geq S(\{p_n\}) . \quad (1.74)$$

Oppure, in parole, quando si passa all'istogramma, *l'entropia aumenta* in quanto si perde informazione sul sistema: infatti la curva non è più conosciuta con precisione. Riassumendo

Perdita di informazione \rightarrow l'entropia S aumenta

ovvero

$$S(\text{'fine grained'}) \leq S(\text{'coarse grained'}) .$$

1.9 L'espressione per P in presenza di vincoli

La determinazione dell'operatore statistico P compatibile non solo con il vincolo

$$Tr(P) = 1$$

ma anche con

$$Tr(PF^i) = \langle F^i \rangle = \tilde{F}^i$$

(supponendo che i valori medi $\langle F^i \rangle$ siano misurati) si effettua ancora con la tecnica dei moltiplicatori di Lagrange.

Abbiamo visto che se l'unico vincolo è $Tr(P) = 1$ allora si ha per forza la distribuzione uniforme per gli autovalori di P (questo è il caso che si verifica nel lancio di una moneta o di un dado). Adesso dobbiamo massimizzare l'entropia, che *assumiamo* ancora essere data da

$$\frac{S(P)}{k} = - \sum_n p_n \ln p_n = -Tr(P \ln P) ,$$

assieme ai vincoli

$$Tr(P) = \sum_n p_n = 1 \quad Tr(PF^i) = \sum_n p_n \langle n|F^i|n \rangle = \tilde{F}^i ,$$

dove \tilde{F}^i sono numeri, espressi in certe unità, corrispondenti alle misure degli osservabili associati agli operatori hermitiani F^i .

Chiamiamo per convenienza $\alpha - 1$ anziché λ il primo moltiplicatore di Lagrange e β_i gli altri. Dovremo allora massimizzare l'espressione

$$- \sum_n p_n \ln p_n - (\alpha - 1) \left[\sum_n p_n - 1 \right] - \sum_i \left\{ \beta_i \left[\sum_n p_n \langle n|F^i|n \rangle - \tilde{F}^i \right] \right\} .$$

Dato che nella ricerca del massimo dovremo derivare rispetto ai p_n , possiamo più semplicemente considerare l'espressione

$$- \sum_n p_n \ln p_n - (\alpha - 1) \sum_n p_n - \sum_n p_n \sum_i \beta_i \langle n|F^i|n \rangle ,$$

ignorando cioè i termini indipendenti dai p_n . Si osservi che l'ultimo termine può riscriversi così

$$\begin{aligned} \sum_n p_n \sum_i \beta_i \langle n|F^i|n \rangle &= \sum_n p_n \langle n| \sum_i \beta_i F^i |n \rangle = \\ &= \sum_n p_n \langle n|Q|n \rangle = Tr(PQ) \end{aligned} \quad (1.75)$$

dove

$$Q = \sum_i \beta_i F^i . \quad (1.76)$$

La funzione da rendere massima può dunque risciversi nel modo seguente

$$\begin{aligned} \frac{S(P)}{k} - (\alpha - 1) \sum_n p_n - Tr(PQ) = \\ = -Tr(P \ln P + (\alpha - 1)P + PQ) = -Tr[P(\ln P + \alpha - 1 + Q)] \end{aligned} \quad (1.77)$$

Ora, quando si cerca il massimo dell'espressione $Tr[f(A)]$, essendo A un operatore, si effettuano tutte le possibili arbitrarie variazioni di A e il massimo si raggiunge quando

$$\delta Tr[f(A)] = 0$$

(dove il differenziale è rispetto ad A). Ora, mentre per una funzione

$$\delta f(x) = 0 = f'(x)dx \rightarrow f'(x) = 0$$

non è vero che per un operatore $\delta f(A) \equiv f(A + \delta A) - f(A) = f'(A)\delta A$. Infatti sia, per esempio,

$$f(A) = A^n = A A \cdots A$$

allora

$$\begin{aligned} \delta f(A) &= \delta(A^n) = (A + \delta A)^n - A^n = (A + \delta A)(A + \delta A) \cdots (A + \delta A) \\ &= \delta A A^{n-1} + A \delta A A^{n-2} + \cdots A^{n-1} \delta A + O((\delta A)^2) \end{aligned} \quad (1.78)$$

che non è più la classica derivata e cioè $n A^{n-1}$ perché non è affatto sicuro che gli operatori δA e A commutino fra di loro. Per esempio, nel caso dell'operatore statistico abbiamo che

$$\begin{aligned} \delta P &= \sum_S |S + \delta S\rangle (P_S + \delta P_S) \langle S + \delta S| - \sum_S |S\rangle P_S \langle S| = \\ &= \sum_S |S\rangle \delta P_S \langle S| + \sum_S P_S (|\delta S\rangle \langle S| + |S\rangle \langle \delta S|) \end{aligned} \quad (1.79)$$

(dove si è tenuto conto dei termini al prim'ordine nelle variazioni). Si nota facilmente che il δP non commuta affatto con P .

Però *nella traccia* sappiamo che gli operatori si possono scambiare in ordine ciclico. Allora diventa vero che

$$Tr(\delta A^n) = Tr(n A^{n-1} \delta A)$$

e quindi in generale si può far vedere che

$$Tr[\delta f(A)] = \delta Tr[f(A)] = Tr[f'(A)\delta A] .$$

Allora nel nostro caso avremo

$$\begin{aligned} \delta Tr[P(\ln P + \alpha - 1 + Q)] &= Tr[(\ln P + \alpha - 1 + Q + \frac{P}{P})\delta P] = \\ &= Tr[(\ln P + \alpha + Q)\delta P] = 0 \quad \forall \delta P \end{aligned} \quad (1.80)$$

Calcoliamo ora la traccia usando una base ONC.

Per una generica quantità del tipo $f'(P)\delta P$, se per qualunque δP accade che $Tr(f'(P)\delta P) = 0$, ovvero

$$\sum_{\theta} \sum_{\theta'} \langle \theta | f'(P) | \theta' \rangle \langle \theta' | \delta P | \theta \rangle = 0 ,$$

allora deve necessariamente essere

$$\langle \theta | f'(P) | \theta' \rangle = 0 .$$

Cioè se $Tr(AB) = 0 \quad \forall B$, allora deve essere $A = 0$. Nel nostro caso questo equivale a dire che

$$\ln P + \alpha + Q = 0 ,$$

quindi

$$P = e^{-(\alpha+Q)}$$

e poiché α è un numero e Q un operatore, vale

$$P = e^{-\alpha} e^{-Q} .$$

Dovendo inoltre essere $Tr(P) = 1$ abbiamo

$$Tr(e^{-\alpha} e^{-Q}) = 1 \longrightarrow e^{-\alpha} = \frac{1}{Tr(e^{-Q})}$$

e finalmente

$$P = \frac{e^{-Q}}{Tr(e^{-Q})} . \quad (1.81)$$

Analogamente oltre ad α si possono eliminare anche gli altri moltiplicatori di Lagrange, che però, come vedremo, possono anche mantenersi dipendentemente dal loro significato fisico.

1.10 Evoluzione temporale dell'operatore statistico: equazione di Von Neumann

L'equazione di Von Neumann è l'analogo quantistico dell'equazione di Liouville in meccanica classica e descrive l'evoluzione nel tempo dell'operatore statistico P .

Dalla definizione

$$P = \sum_s |S(t)\rangle P_s \langle S(t)| ,$$

essendo dati all'istante iniziale un insieme di $|S(t)\rangle$ che soddisfano all'equazione

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |S(t)\rangle = H |S(t)\rangle , \quad (1.82)$$

otteniamo derivando rispetto al tempo i due membri

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} P = \sum_s \left[i\hbar \left(\frac{\partial}{\partial t} |S\rangle \right) P_s \langle S| + |S\rangle P_s i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \langle S| \right] .$$

Data l'equazione (1.82) per il ket, per ottenere quella per il bra, occorre prendere i complessi coniugati e i trasposti ottenendosi

$$-i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \langle S| = \langle S| H ,$$

ergo avremo

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} P = \sum_s [H |S\rangle P_s \langle S| - |S\rangle P_s \langle S| H] = HP - PH = [H, P] .$$

L'equazione di evoluzione temporale dell'operatore statistico pertanto è

$$\frac{\partial P}{\partial t} + \frac{i}{\hbar} [H, P] = \frac{\partial P}{\partial t} + \frac{1}{i\hbar} [P, H] = 0 , \quad (1.83)$$

che è l'equazione di Liouville-Von Neumann.

Excursus sulla meccanica statistica classica

Nella meccanica classica, valendo la corrispondenza tra parentesi di Poisson e parentesi di commutazione

$$\{F, G\} \rightarrow \frac{1}{i\hbar}[F, G], \quad (1.84)$$

si scrive, invece dell'equazione di Von Neumann, l'equazione di Liouville

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \{\rho, H\} = 0 \quad (1.85)$$

che può anche porsi nella forma di equazione di continuità, cioè

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \vec{v}) = 0 \quad (1.86)$$

dove ρ è la cosiddetta funzione di distribuzione e \vec{v} è la velocità del punto rappresentativo dello stato del sistema nello spazio delle fasi (si suole dire che il punto corrisponde a un *microstato*). Per un sistema costituito da N punti materiali, lo spazio delle fasi ha $6N$ dimensioni corrispondenti alle coordinate lagrangiane q_i e ai momenti ad esse canonicamente coniugati p_i di ciascun punto ($i = 1, 2, 3$); la velocità \vec{v} ha pertanto $6N$ componenti.

Per un sistema *isolato* del quale è nota l'hamiltoniana H , la traiettoria nello spazio delle fasi è confinata sull'ipersuperficie $H(p, q) = E = \text{costante}$. Diremo pertanto che del sistema il *macrostato* è fissato dall'energia E , ma il *microstato* non è affatto specificato: anzi esiste un numero enorme di microstati che corrispondono ad un dato macrostato. L'insieme di questi costituisce l'insieme microcanonico, che descrive pertanto un sistema isolato.

La *funzione di distribuzione* $\rho(q, p)$ rappresenta la *densità di probabilità* che il sistema macroscopico si trovi nel *microstato* (q, p) . Pertanto la probabilità $dw(q, p)$ che il sistema si trovi nell'elemento di volume $d\Gamma$ nell'intorno del punto $P(q, p)$ dello spazio delle fasi è

$$dw(q, p) = \rho(q, p, t) dq dp = \rho(q, p, t) d\Gamma$$

con la condizione di normalizzazione

$$\int_{\Gamma} \rho(q, p, t) dq dp = 1$$

dove l'integrale è esteso a tutto lo spazio delle fasi.

Se la funzione di distribuzione statistica è nota, possiamo calcolare quale è il valor medio di una qualunque variabile di stato, mediante l'espressione

$$\langle f \rangle = \int f(q, p, t) \rho(q, p, t) dq dp . \quad (1.87)$$

Quindi la funzione di distribuzione statistica ρ svolge in meccanica statistica classica lo stesso ruolo svolto dall'operatore statistico P in meccanica statistica quantistica.

Dimostriamo infine che la (1.85) e la (1.86) sono la stessa equazione e calcoliamo

$$\nabla \cdot (\rho \vec{v}) = \sum_{i=1}^{6N} \frac{\partial}{\partial x_i} (\rho v_i)$$

tenendo conto che nello spazio delle fasi le 'coordinate' x_i corrispondono tanto alle coordinate q_i che agli impulsi p_i , mentre le velocità \dot{x}_i (ovvero v_i) alle derivate rispetto al tempo \dot{q}_i, \dot{p}_i . Quindi si ha

$$\begin{aligned} \sum_{i=1}^{6N} \frac{\partial}{\partial x_i} (\rho v_i) &= \sum_{i=1}^{3N} \left[\frac{\partial}{\partial q_i} (\rho \dot{q}_i) + \frac{\partial}{\partial p_i} (\rho \dot{p}_i) \right] = \\ &= \sum_{i=1}^{3N} \left[\dot{q}_i \frac{\partial \rho}{\partial q_i} + \dot{p}_i \frac{\partial \rho}{\partial p_i} \right] + \rho \sum_{i=1}^{3N} \left[\frac{\partial \dot{q}_i}{\partial q_i} + \frac{\partial \dot{p}_i}{\partial p_i} \right] . \end{aligned} \quad (1.88)$$

Tenendo conto delle equazioni di Hamilton

$$\dot{q}_i = \frac{\partial H}{\partial p_i} \quad \dot{p}_i = -\frac{\partial H}{\partial q_i} \quad (1.89)$$

si ottiene che

$$\frac{\partial \dot{q}_i}{\partial q_i} = \frac{\partial^2 H}{\partial q_i \partial p_i} = -\frac{\partial \dot{p}_i}{\partial p_i}$$

e quindi il secondo termine della (1.88) si annulla identicamente. Infine otteniamo

$$\nabla(\rho \vec{v}) = \sum_{i=1}^{3N} \left[\frac{\partial \rho}{\partial q_i} \frac{\partial H}{\partial p_i} - \frac{\partial \rho}{\partial p_i} \frac{\partial H}{\partial q_i} \right]$$

che, ricordando la definizione delle parentesi di Poisson,

$$\{f, g\} = \sum_{\alpha} \left(\frac{\partial f}{\partial q_{\alpha}} \frac{\partial g}{\partial p_{\alpha}} - \frac{\partial f}{\partial p_{\alpha}} \frac{\partial g}{\partial q_{\alpha}} \right) \quad (1.90)$$

assicura l'uguaglianza delle (1.85) e (1.86).

È molto importante infine osservare che l'equazione di Von Neumann può risciversi così

$$\frac{dP}{dt} = 0$$

(dove $\frac{d}{dt}$ indica la derivata totale rispetto al tempo) ed esprime pertanto la costanza nel tempo dell'operatore statistico P . Analogamente l'equazione di Liouville si può riscrivere

$$\frac{d\rho}{dt} = 0$$

nel qual caso corrisponde al “Teorema di Liouville”: la funzione di distribuzione è costante lungo le traiettorie percorse nello spazio delle fasi dal sistema. Infatti le equazioni del moto in meccanica classica e in meccanica quantistica descrivono fenomeni rigorosamente *reversibili*, mentre sono ad esse estranei i fenomeni *irreversibili*, quelli caratterizzati da forze dissipative e che portano all'aumento dell'entropia S . Infatti, come sappiamo, se P è costante nel tempo, S non aumenta.

1.10.1 Richiamo sull'evoluzione temporale delle grandezze in meccanica classica e quantistica

In meccanica classica per studiare l'evoluzione temporale di una grandezza $f(q, p, t)$ si deve calcolare

$$\frac{df}{dt} = \frac{\partial f}{\partial t} + \sum_{\alpha} \left(\frac{\partial f}{\partial q_{\alpha}} \dot{q}_{\alpha} + \frac{\partial f}{\partial p_{\alpha}} \dot{p}_{\alpha} \right) . \quad (1.91)$$

Tenendo conto delle equazioni di Hamilton (1.89) e della definizione di parentesi di Poisson (1.90), la (1.91) si riscrive nella forma seguente

$$\frac{df}{dt} = \frac{\partial f}{\partial t} + \{f, H\} . \quad (1.92)$$

Osserviamo pertanto che se una variabile di stato ha parentesi di Poisson nulla con la funzione di Hamilton e non dipende esplicitamente dal tempo,

allora il suo valor medio è costante nel tempo in virtù della (1.87). In meccanica quantistica per studiare l'evoluzione temporale di un sistema ricordiamo che

- nella descrizione di Schrödinger gli stati dipendono dal tempo, mentre gli operatori, se non hanno dipendenza esplicita dal tempo, sono immutabili nel tempo;
- nella descrizione di Heisenberg, invece, sono gli operatori che evolvono temporalmente, mentre gli stati non cambiano nel tempo.

Pertanto nell'elemento di matrice

$$A_{ij} = \langle S_i(t) | A_S | S_j(t) \rangle$$

in rappresentazione di Schrödinger gli stati dipendono dal tempo secondo la legge

$$|S(t)\rangle = e^{-\frac{iHt}{\hbar}} |S(0)\rangle$$

e gli operatori sono indipendenti dal tempo. D'altra parte in rappresentazione di Heisenberg

$$A_{ij} = \langle S_i(0) | A_H | S_j(0) \rangle = \langle S_i^H | A_H | S_j^H \rangle ,$$

dove

$$A_H = e^{\frac{iHt}{\hbar}} A_S e^{-\frac{iHt}{\hbar}}$$

sono gli operatori che dipendono dal tempo . Quindi

$$\frac{dA_{ij}}{dt} = \langle S_i^H | \frac{dA_H}{dt} | S_j^H \rangle$$

dove

$$\frac{dA_H}{dt} = \frac{\partial A_H}{\partial t} + \frac{i}{\hbar} [H, A_H] \quad (1.93)$$

(in $\frac{\partial A_H}{\partial t}$ si tiene conto della eventuale dipendenza esplicita dal tempo contenuta in A_S).

Infine si noti che la (1.93) si ottiene dalla (1.92) usando la corrispondenza (1.84) tra le parentesi di Poisson e i commutatori.

1.11 Autovalori dell'operatore statistico all'equilibrio (formula di Boltzmann Gibbs)

L'equazione di Schrödinger (1.82), fissate le condizioni iniziali, ci permette di predire cosa accadrà nel futuro; possiamo però ugualmente dare le condizioni ad un certo istante e stabilire ciò che era successo nel passato: questa espressione è dunque invariante per inversione temporale e descrive fenomeni reversibili, quelli per i quali l'entropia rimane costante nel tempo.

La teoria fin qui svolta è pertanto applicabile a situazioni e sistemi stazionari nel tempo, cioè a casi in cui i valori medi delle grandezze fisiche sono costanti nel tempo, facciamo cioè la meccanica statistica degli stati stazionari e dei *sistemi all'equilibrio*.

Stato stazionario: quello in cui tutti i valori medi che si misurano hanno derivata temporale nulla. Allora consideriamo

$$\langle F \rangle = Tr(PF) = \sum_S P_S \langle S|F|S \rangle$$

e effettuiamone la derivata temporale facendo uso dell'equazione di Schroedinger. Otteniamo

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \langle F \rangle &= \sum_S P_S \frac{d}{dt} \langle S|F|S \rangle = \\ &= \sum_S P_S \langle S| \frac{\partial F}{\partial t} + \frac{1}{i\hbar} [F, H] |S \rangle = \langle \frac{\partial F}{\partial t} + \frac{1}{i\hbar} [F, H] \rangle . \end{aligned} \quad (1.94)$$

Ma è

$$\langle [F, H] \rangle = Tr(PFH - PHF) = Tr(HPF - PHF) = Tr([H, P]F) \quad (1.95)$$

e siccome, grazie all'equazione di Liouville-Von Neumann,

$$\frac{\partial P}{\partial t} = \frac{1}{i\hbar} [H, P] \quad (1.96)$$

finalmente avremo

$$\frac{d}{dt} \langle F \rangle = Tr(P \frac{\partial F}{\partial t} + \frac{\partial P}{\partial t} F) . \quad (1.97)$$

Quindi esistono due contributi alla derivata temporale del valor medio di un osservabile F : uno (e cioè $P \frac{\partial F}{\partial t}$) dipende dalle proprietà di F (se dipende o no esplicitamente dal tempo) e l'altro ($\frac{\partial P}{\partial t} F$) dalle proprietà dello stato del sistema. Possiamo pertanto affermare che per tutte le grandezze fisiche F che non dipendono esplicitamente dal tempo vale

$$\frac{d}{dt} \langle F \rangle = 0 \quad \text{se} \quad Tr\left(\frac{\partial P}{\partial t} F\right) = 0 .$$

Ma se per tutti gli F vale l'equazione di cui sopra, allora necessariamente $\frac{\partial P}{\partial t} = 0$. Pertanto, in virtù dell'equazione di Von Neumann, otterremo

$$[H, P] = 0 ;$$

cioè gli stati stazionari sono quelli in cui P commuta con H ed è pertanto una costante del moto. Abbiamo visto in precedenza che

$$P = \text{cost.} e^{-Q}$$

dove

$$Q = \sum_i \beta_i F^i$$

Quindi per uno stato stazionario deve essere

$$[e^{-Q}, H] = 0 \rightarrow [Q, H] = 0 \rightarrow [F^i, H] = 0$$

cioè tutte le grandezze fisiche F^i misurate sono costanti del moto. Ne consegue che quando il sistema è in uno stato stazionario esiste una certa base in cui H, F^i, P sono tutti diagonali

$$P|n\rangle = p_n|n\rangle \quad F^i|n\rangle = f_n^i|n\rangle$$

intendendosi che H faccia parte dell'insieme di grandezze F^i . Avremo allora, applicando l'operatore statistico P a uno stato $|n\rangle$

$$P|n\rangle = \frac{e^{-Q}}{Tr(e^{-Q})} |n\rangle = \frac{e^{-\sum_i \beta_i f_n^i}}{\sum_n e^{-\sum_i \beta_i f_n^i}} |n\rangle = p_n |n\rangle .$$

Ergo si ottiene

$$p_n = \frac{e^{-\sum_i \beta_i f_n^i}}{\sum_n e^{-\sum_i \beta_i f_n^i}} \quad (1.98)$$

valendo inoltre chiaramente

$$\sum_n p_n = 1 .$$

Pertanto per uno stato stazionario la probabilità che si presenti un certo stato $|n\rangle$ è data da

$$p_n = \frac{e^{-\sum_i \beta_i f_n^i}}{Z(\beta)} \quad (1.99)$$

che è la distribuzione delle probabilità detta *distribuzione di Boltzmann Gibbs* o *distribuzione all'equilibrio*. In essa compare la *funzione di partizione*

$$Z(\beta) = \sum_n e^{-\sum_i \beta_i f_n^i} \quad (1.100)$$

la cui importanza è difficile da sottovalutare (β ovviamente riassume in sé tutti i β_i).

Si può dimostrare che tra tutte le distribuzioni possibili compatibili con i vincoli quella di Boltzmann-Gibbs conduce al massimo dell'entropia S .

Per mostrarlo calcoliamo l'entropia all'equilibrio:

$$\begin{aligned} \frac{S}{k} &= - \sum_n p_n \ln p_n = - \sum_n p_n (-\ln Z - \sum_i \beta_i f_n^i) = \\ &= \ln Z + \sum_i \beta_i \langle F^i \rangle , \end{aligned} \quad (1.101)$$

una formula già di per sé di grande importanza. Consideriamo adesso un altro operatore statistico P' con autovalori p'_n soddisfacenti alle condizioni di vincolo

$$\sum_n p'_n = 1 \quad \sum_n p'_n f_n^i = Tr(P' F^i) = \langle F^i \rangle .$$

L'ultima condizione ci dice semplicemente che P' deve fornire i giusti valori medi delle osservabili che sono misurate. Avremo pertanto

$$\frac{S(P')}{k} = - \sum_n p'_n \ln p'_n .$$

Consideriamo quindi la quantità

$$- \sum_n p'_n \ln p'_n + \sum_n p'_n \ln p_n = \sum_n p'_n \ln \frac{p_n}{p'_n}$$

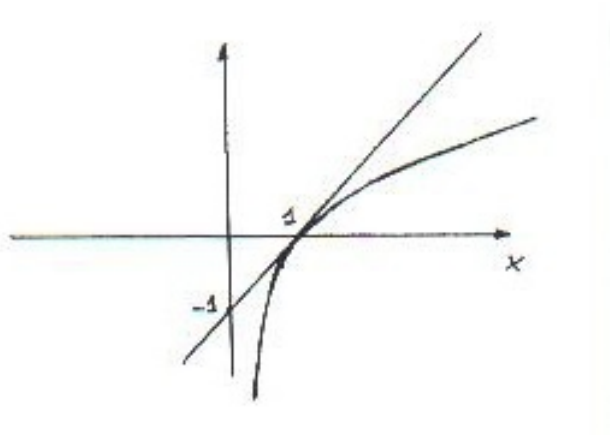


Figure 1.7:

e usiamo la proprietà del logaritmo

$$\ln x \leq x - 1 ,$$

illustrata graficamente in fig. 1.7

Allora

$$\sum_n p'_n \ln \frac{p_n}{p'_n} \leq \sum_n p'_n \left(\frac{p_n}{p'_n} - 1 \right) = \sum_n p_n - \sum_n p'_n = 1 - 1 = 0 . \quad (1.102)$$

Quindi

$$-\sum_n p'_n \ln p'_n + \sum_n p'_n \ln p_n \leq 0$$

e cioè

$$\frac{S(P')}{k} \leq -\sum_n p'_n \ln p_n ,$$

ma poiché

$$\ln p_n = \ln \left(\frac{e^{-\sum_i \beta_i f_n^i}}{Z} \right)$$

otteniamo

$$\begin{aligned} \frac{S(P')}{k} &\leq -\sum_n p'_n \ln p_n = -\sum_n p'_n \left[-\ln Z - \sum_i \beta_i f_n^i \right] = \\ &= \ln Z + \sum_i \beta_i \langle F^i \rangle \end{aligned}$$

ergo

$$\frac{S(P')}{k} \leq \frac{S(P)}{k} . \quad (1.103)$$

Dunque l'entropia all'equilibrio, calcolata con la distribuzione di Boltzmann-Gibbs, è maggiore o al più uguale a qualunque altra entropia corrispondente a una diversa distribuzione. In particolare, nella (1.103) vale il segno di uguale quando $p'_n = p_n$ (che corrisponde a $x = 1$ nel grafico di fig. 1.7). Si noti che questo ragionamento mostra fra l'altro che la soluzione del problema variazionale relativo all'entropia corrisponde proprio a un massimo e non ad un minimo.

Consideriamo ora la derivata rispetto ai β_i del logaritmo della funzione di partizione (che dipende infatti dai moltiplicatori di Lagrange)

$$Z(\beta) = \sum_n \exp \left(- \sum_j \beta_j f_n^j \right) .$$

Cambiando di segno, si ottiene

$$\begin{aligned} -\frac{\partial}{\partial \beta_i} \ln Z &= -\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta_i} = \\ &= -\frac{1}{Z} \sum_n e^{-\sum_j \beta_j f_n^j} (-f_n^i) = \sum_n p_n f_n^i = \langle F^i \rangle \end{aligned}$$

e cioè

$$-\frac{\partial}{\partial \beta_i} \ln Z = \langle F^i \rangle \quad (1.104)$$

che è un sistema di equazioni mediante il quale possiamo eliminare i β_i . Infatti, se conosco la funzione di partizione e ho misurato i valori medi $\langle F^i \rangle$ le (1.104) costituiscono un sistema attraverso il quale posso ricavare i β_i e quindi ottenere la probabilità che il sistema si trovi in uno stato $|n\rangle$ che, come sappiamo, è data da

$$p_n = \frac{e^{-\sum_i \beta_i f_n^i}}{Z(\beta)} .$$

Si noti che l'esponente deve essere adimensionale e pertanto le β_i hanno dimensioni inverse alle f_n^i : quindi hanno un significato fisico. Delle β_i ne considereremo alcune (le più comode).

Partiamo ora dall'espressione dell'entropia (1.101) e differenziamola rispetto ai β_i e agli $\langle F^i \rangle$.

$$\begin{aligned} d\left(\frac{S}{k}\right) &= \sum_i \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta_i} d\beta_i + \sum_i d\beta_i \langle F^i \rangle + \sum_i \beta_i d\langle F^i \rangle = \\ &= - \sum_i \langle F^i \rangle d\beta_i + \sum_i d\beta_i \langle F^i \rangle + \sum_i \beta_i d\langle F^i \rangle \end{aligned} \quad (1.105)$$

dove si è fatto uso della (1.104); quindi otteniamo

$$\frac{\partial}{\partial \langle F^i \rangle} \left(\frac{S}{k}\right) = \beta_i \quad (1.106)$$

che mostra come l'entropia dipende solo dai valori medi delle osservabili. La (1.104) sottolinea l'importanza della *funzione di partizione* (per esempio per trovare i β_i). La (1.106) può considerarsi invece come la *definizione* delle β_i . Dalla (1.106), limitandoci a considerare i valori medi dell'hamiltoniana $\langle H \rangle$ e del numero di particelle $\langle N \rangle$ otteniamo

$$\frac{1}{k} \frac{\partial S}{\partial \langle E \rangle} = \beta_E = \frac{1}{kT} \quad (1.107)$$

$$\frac{1}{k} \frac{\partial S}{\partial \langle N \rangle} = \frac{1}{k} \frac{\partial S}{\partial \langle E \rangle} \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial \langle N \rangle} = \beta_N = \frac{\mu}{kT} \quad (1.108)$$

(dove si è scritto $\langle E \rangle$ al posto di $\langle H \rangle$) che definiscono la temperatura e il potenziale chimico. Queste relazioni ci permettono di parlare di temperatura, anziché di energia, e di potenziale chimico, anziché di numero di particelle: queste variabili accoppiate si dicono *coniugate*. Possiamo quindi passare da un sistema di variabili ad un altro e cioè

$$\langle E \rangle, \langle N \rangle \longrightarrow \beta_E, \beta_N, \longrightarrow (T, \mu)$$

tramite una trasformazione di Legendre (si veda l'Appendice 3), come si fa in meccanica classica quando si effettua per esempio il passaggio $q_i, \dot{q}_i \longrightarrow$

q_i, p_i . Ogni trasformazione di Legendre è indotta da una funzione generatrice; nel nostro caso le funzioni generatrici sono S e $\ln Z$ e si possono esprimere l'una in funzione dell'altra. Infatti si ha facilmente dalla definizione di S e dalla (1.104)

$$\frac{S}{k} = \left[1 - \sum_i \beta_i \frac{\partial}{\partial \beta_i} \right] \ln Z ,$$

mentre dalla definizione di S e dalla (1.106) si ottiene

$$\ln Z = \left[1 - \sum_i \langle F^i \rangle \frac{\partial}{\partial \langle F^i \rangle} \right] \left(\frac{S}{k} \right)$$

che mostrano che

$$\beta_i \xleftrightarrow{\text{Legendre}} \langle F^i \rangle$$

sono *variabili coniugate*.

Anche in termodinamica valgono relazioni del tipo (1.107) e (1.108) e cioè

$$\frac{\partial S}{\partial \langle E \rangle} = \frac{\partial S}{\partial \mathcal{U}} = \frac{1}{T}$$

$$\frac{\partial S}{\partial \langle N \rangle} = \frac{\mu}{T}$$

dove S è l'entropia, $\mathcal{U} = \langle E \rangle$ l'energia interna e μ il potenziale chimico. In questo contesto vengono ricavate dal primo principio.

Osservazioni

1. per tanti sistemi è assai complicato misurare il valor medio dell'energia mentre è semplice misurare la temperatura. Analogamente è in genere più semplice misurare $\langle N \rangle$ che μ . Cioè esistono β_i non facili da misurare e allora in questi casi si preferisce considerare i valori medi;
2. all'aumentare dell'energia l'entropia cresce e pertanto la temperatura è una quantità definita positiva, però ad alte temperature l'entropia cresce meno velocemente con l'energia in accordo con la formula ricavata;
3. poiché N è una variabile discreta, a temperatura zero, dove il sistema è in uno stato puro, $\mu = E(N+1) - E(N) = \partial E / \partial N$, essendo $E(N+1)$ e $E(N)$ le energie di un sistema con $N+1$ e N particelle, rispettivamente. Se invece siamo a temperatura finita avremo $\mu = \partial \langle E \rangle / \partial \langle N \rangle$.

1.12 Fluttuazioni

Quando si definisce un valor medio di una grandezza, interessa sempre calcolare lo scarto quadratico medio (detto anche fluttuazione attorno al valor medio) della grandezza stessa. Così impariamo come la grandezza si distribuisce attorno al suo valor medio. Data la grandezza F , si definisce il suo scarto quadratico medio nel modo seguente

$$(\Delta F)^2 = \langle (F - \langle F \rangle)^2 \rangle = \quad (1.109)$$

$$\begin{aligned} &= \langle (F^2 - 2F\langle F \rangle + \langle F \rangle^2) \rangle = \langle F^2 \rangle - 2\langle F \rangle \langle F \rangle + \langle F \rangle^2 = \\ &= \langle F^2 \rangle - \langle F \rangle^2 . \end{aligned} \quad (1.110)$$

Le definizioni (1.109) e (1.110) sono equivalenti, ma la (1.110) è più fisica. Vale l'importante relazione

$$(\Delta F^i)^2 = -\frac{\partial}{\partial \beta_i} \langle F^i \rangle = \frac{\partial^2}{\partial \beta_i^2} \ln Z(\beta) .$$

Infatti

$$\langle F^i \rangle = \sum_n p_n f_n^i = \frac{1}{Z} \sum_n e^{-\sum_l \beta_l f_n^l} f_n^i$$

ergo

$$-\frac{\partial}{\partial \beta_i} \langle F^i \rangle = -\frac{\partial}{\partial \beta_i} \sum_n p_n f_n^i = \sum_n \left(-\frac{\partial p_n}{\partial \beta_i} \right) f_n^i . \quad (1.111)$$

Ma dalla distribuzione di Boltzmann Gibbs si ha

$$-\frac{\partial p_n}{\partial \beta_i} = - \left[-\frac{e^{-\sum_j \beta_j f_n^j}}{Z^2} \frac{\partial Z}{\partial \beta_i} + \frac{1}{Z} e^{-\sum_j \beta_j f_n^j} (-f_n^i) \right] \quad (1.112)$$

e poiché

$$\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta_i} = \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta_i} = -\langle F^i \rangle$$

la (1.112) diventa

$$-\frac{\partial p_n}{\partial \beta_i} = -p_n \langle F^i \rangle + p_n f_n^i$$

e quindi la (1.111) si lascia riscrivere così

$$-\frac{\partial}{\partial\beta_i}\langle F^i \rangle = \sum_n (p_n f_n^i - p_n \langle F^i \rangle) f_n^i .$$

Ora, poiché la base che diagonalizza P diagonalizza anche F^i , avremo

$$\langle F_i^2 \rangle = Tr(PF_i^2) = \sum_n p_n \langle n | F_i^2 | n \rangle = \sum_n p_n f_n^{i^2}$$

mentre

$$\sum_n p_n f_n^i \langle F^i \rangle = \langle F^i \rangle \langle F^i \rangle = \langle F^i \rangle^2 .$$

Ergo

$$-\frac{\partial}{\partial\beta_i}\langle F^i \rangle = \langle F^{i^2} \rangle - \langle F^i \rangle^2 = (\Delta F^i)^2 .$$

Si osservi che

- se ΔF^i è grande, la distribuzione degli autovalori di F^i è larga
- se ΔF^i è piccolo, la distribuzione degli autovalori di F^i è piccata.

Normalmente si valuta

$$\frac{(\Delta F^i)^2}{\langle F^i \rangle^2} = \frac{\frac{\partial^2}{\partial\beta_i^2} \ln Z}{\left(\frac{\partial}{\partial\beta_i} \ln Z\right)^2} . \quad (1.113)$$

1.13 Pressione. Equazione di stato.

Spesso le osservabili F^i dipendono da un certo numero di parametri. Per esempio, un potenziale di confinamento che racchiude un certo volume di gas dipende dalla forma del volume: infatti è nullo all'interno e infinito sulla superficie. Ciò corrisponde a una buca tridimensionale a pareti infinite con dimensione lineare a . Gli autovalori della corrispondente Hamiltoniana H dipendono pertanto dal volume $E_n(V)$. Quindi la funzione di partizione dipenderà da β_i e da V :

$$Z(\beta, V) .$$

Differenziando l'entropia, nasce quindi un extra termine,

$$d\left(\frac{S}{k}\right) = \sum_i \beta_i d\langle F^i \rangle + \frac{\partial \ln Z}{\partial V} dV . \quad (1.114)$$

Per valutarlo consideriamo una buca unidimensionale a pareti infinite con dimensioni lineari a . Gli autovalori per una particella di massa m che si muove nella buca sono

$$E_n = \left(\frac{\hbar\pi}{a} n\right)^2 \frac{1}{2m} \quad n = 1, 2, \dots$$

e quindi

$$E_n = E_n(a) .$$

Una particella confinata nella buca urtando le due pareti genera una pressione: questa è connessa con gli autovalori. Infatti se varia a varia anche E_n : quindi per un dV c'è un $dE_n(V)$. Per la conservazione dell'energia

$$dE_n(V) + dL = 0 = dE_n(V) + (P)_n dV \quad (1.115)$$

essendo $dL = (P)_n dV$ (dove $(P)_n$ indica la pressione esercitata dalla particella sulle pareti quando si trova nello stato quantico n e L il lavoro). Quindi dalla (1.115) si ha

$$(P)_n = -\frac{dE_n}{dV}$$

che garantisce che

$$\begin{aligned} \text{se la buca si allarga } dL > 0 \quad dE_n(V) < 0 \\ \text{se la buca si restringe } dL < 0 \quad dE_n(V) > 0 \end{aligned}$$

Ora la pressione totale è la media di tutte le pressioni parziali relative a tutti gli stati quantici, quindi

$$P = \sum_n p_n \left(-\frac{dE_n}{dV}\right)$$

che, usando l'espressione dei p_n data dalla Boltzmann-Gibbs (1.98), diventa

$$P = \frac{1}{Z} \sum_n e^{-\sum_i \beta_i f_n^i} \left(-\frac{dE_n}{dV}\right) = \frac{1}{\beta_E} \frac{1}{Z} \sum_n e^{-\sum_i \beta_i f_n^i} \beta_E \left(-\frac{dE_n}{dV}\right)$$

e siccome nella $\sum_i \beta_i f_n^i$ c'è anche il termine β_E , coniugato all'energia, allora

$$P = \frac{1}{\beta_E} \frac{\partial}{\partial V} \ln Z \quad (1.116)$$

che esprime l'extra termine della (1.114).

1.14 Riassunto delle equazioni fondamentali

Per convenienza del lettore riscriviamo qui le principali equazioni sinora ottenute:

$$\frac{S}{k} = \ln Z + \sum_i \beta_i \langle F^i \rangle \quad (1.117)$$

$$\langle F^i \rangle = - \frac{\partial}{\partial \beta_i} \ln Z \quad (1.118)$$

$$\beta_i = \frac{\partial}{\partial \langle F^i \rangle} \left(\frac{S}{k} \right) \quad (1.119)$$

$$P = \frac{1}{\beta_E} \frac{\partial}{\partial V} \ln Z . \quad (1.120)$$

Differenziando la (1.117), si ottiene

$$\begin{aligned} d \left(\frac{S}{k} \right) &= \sum_i \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta_i} d\beta_i + \frac{\partial \ln Z}{\partial V} dV + \sum_i d\beta_i \langle F^i \rangle + \sum_i \beta_i d\langle F^i \rangle = \\ &= \frac{\partial \ln Z}{\partial V} dV + \sum_i \beta_i d\langle F^i \rangle = \beta_E P dV + \sum_i \beta_i d\langle F^i \rangle \end{aligned} \quad (1.121)$$

dove il primo termine a secondo membro riflette la dipendenza dal volume. Dividendo quindi per β_E

$$\frac{1}{\beta_E} d \left(\frac{S}{k} \right) = P dV + d\langle E \rangle + \sum' \frac{\beta_i}{\beta_E} d\langle F^i \rangle$$

dove la sommatoria con l'apice non contiene più β_E . Siccome $\beta_E = \frac{1}{kT}$, si ha

$$TdS = PdV + d\langle E \rangle + \sum' \frac{\beta_i}{\beta_E} d\langle F^i \rangle \quad (1.122)$$

che è il *primo principio della termodinamica*. Quanto finora detto vale per i sistemi all'equilibrio: in queste condizioni si possono far variare i parametri (volume, pressione, temperatura, ...) per far passare il sistema da uno stato all'altro mediante però *trasformazioni reversibili*. In tal caso il primo principio della termodinamica si scrive spesso così

$$TdS = PdV + d\mathcal{U} = \delta Q \quad (1.123)$$

dove

- invece di $d\langle E \rangle$ si scrive $d\mathcal{U}$ (energia interna del sistema);
- δQ è il differenziale (non esatto) della quantità di calore;
- si trascurano gli altri $d\langle F^i \rangle$.

Il secondo principio della termodinamica non può però essere dedotto in questo schema appunto perché ci limitiamo a considerare *fenomeni reversibili*.

1.15 Una proprietà generale della funzione di partizione

Nel risolvere i vari problemi che si presentano, la difficoltà maggiore risiede nel calcolare

$$Z(\beta, V) = \sum_n e^{-\sum_i \beta_i f_n^i}$$

cioè nel sommare la serie che esprime la funzione di partizione. Pertanto spesso si ricorre a metodi approssimati. Vale però una importante proprietà di Z nel caso si abbia un sistema $a+b$ composto da due sottosistemi a e b non interagenti, costituenti il sistema complessivo. Se N_a è la dimensione dello spazio di Hilbert del sistema a e N_b la dimensione dello spazio di Hilbert del sistema b , allora sappiamo che

$$N_{a+b} = N_a N_b \quad P_{a+b} = P_a P_b \quad F_{a+b} = F_a + F_b$$

$$\langle F \rangle_{a+b} = \langle F \rangle_a + \langle F \rangle_b \quad S_{a+b} = S_a + S_b$$

Dalla

$$\ln Z = \frac{S}{k} - \sum_i \beta_i \langle F^i \rangle$$

segue allora

$$\ln Z_{a+b} = \ln Z_a + \ln Z_b \implies Z_{a+b} = Z_a Z_b$$

Quindi la *funzione di partizione* è *fattorizzabile per sistemi indipendenti e che siano in equilibrio con il bagno termico* (cioè che abbiano la stessa temperatura).

1.16 Limite classico della meccanica statistica quantistica

I nostri sistemi hanno associata un'hamiltoniana e quindi sarà definita una energia $\langle E \rangle$ e quindi sarà anche possibile conoscere $\beta_E = \frac{1}{kT}$, cioè la temperatura. Nei casi che analizzeremo in seguito, scopriremo che ogni sistema possiede una temperatura caratteristica T_0 tale che per

$$\begin{array}{ll} T \gg T_0 & \text{dominio (o limite) classico} \\ T \leq T_0 & \text{dominio quantistico} \end{array}$$

Occorre tuttavia tenere presente che T_0 può a sua volta dipendere da altri parametri, per esempio la densità del sistema.

1.17 Ensemble canonico

Consideriamo un sistema racchiuso in un termostato. Ci sia un solo osservabile misurabile: l'energia. Allora esiste solo β_E . Un termometro segnala la temperatura del termostato. Il sistema scambia energia con il termostato e si realizza così l'equilibrio: sistema e termostato sono alla stessa temperatura. Un sistema di questo tipo realizza quello che si definisce un ensemble canonico. Non si misura $\langle E \rangle$, ma la variabile coniugata β_E (concettualmente è la stessa cosa)

$$\langle E \rangle \quad \beta_E = \beta = \frac{1}{kT} .$$

Per l'ensemble canonico, avremo allora

$$\begin{aligned} p_n &= \frac{e^{-\beta E_n(V)}}{Z(\beta, V)} \\ Z(\beta, V) &= \sum_n e^{-\beta E_n} \end{aligned}$$

dove gli autovalori dell'energia sono fissati dall'equazione

$$H|n\rangle = E_n|n\rangle \quad (1.124)$$

Inoltre

$$P = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Z}{\partial V} \quad (1.125)$$

$$\frac{S}{k} = \ln Z + \beta \langle E \rangle \quad (1.126)$$

dove la (1.125) è l'equazione di stato.

Osserviamo anche che *primo principio della termodinamica*

$$\delta Q = TdS = PdV + d\langle E \rangle$$

per una trasformazione isocora, cioè a volume costante, porge

$$\delta Q = TdS = d\langle E \rangle$$

da cui segue che il calore specifico a volume costante è

$$C_V = \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_V = \frac{d\langle E \rangle}{dT} .$$

Infine dalla teoria generale si ottengono il valor medio dell'energia

$$\langle E \rangle = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z$$

e la temperatura

$$\frac{1}{k} \frac{\partial S}{\partial \langle E \rangle} = \beta_E ,$$

quest'ultima equazione essendo in accordo con la (1.126) poiché Z non dipende dai valori medi.

Proprietà generali dell'ensemble canonico

Osserviamo preliminarmente che la \sum_n è una sommatoria sugli stati e non sui livelli. Infatti ci può essere degenerazione: ad uno stesso valore dell'energia corrispondono più stati. In tal caso si deve sempre sommare su tutti gli stati.

Sia \sum_l la somma sui livelli e g_l la degenerazione del livello l -esimo, cioè g_l rappresenta il numero di stati con energia E_l . Allora

$$Z(\beta, V) = \sum_n e^{-\beta E_n} = \sum_l g_l e^{-\beta E_l} .$$

Per l'entropia avremo in particolare, poiché tutti gli stati degeneri hanno associata la stessa probabilità e quindi danno lo stesso contributo alla sommatoria

$$\frac{S}{k} = - \sum_n p_n \ln p_n = - \sum_l g_l p_l \ln p_l .$$

In altre parole, stati con la stessa energia si presentano con la stessa probabilità, poiché la probabilità dipende solamente dall'autovalore dell'energia. Nel corrispondente sottospazio di Hilbert, la distribuzione è uniforme. Valgono allora alcuni importanti limiti

$$\lim_{T \rightarrow 0} \langle E \rangle = E_0 \quad (1.127)$$

$$\lim_{T \rightarrow 0} \frac{S}{k} = 0 \quad (g_0 = 1) \quad (1.128)$$

$$\lim_{T \rightarrow 0} C_V = 0 \quad (1.129)$$

dove E_0 è l'energia dello stato fondamentale. Questi tre limiti si basano sulla relazione

$$\lim_{T \rightarrow 0} p_l = \begin{cases} \frac{1}{g_0} & l = 0 \\ 0 & l \neq 0 \end{cases} \quad (1.130)$$

Dimostrazione

Per l'insieme canonico si ha

$$p_l = \frac{e^{-\beta E_l}}{\sum_i g_i e^{-\beta E_i}}$$

dove

$$\sum_n = \sum_i g_i$$

Moltiplicando e dividendo per $e^{\beta E_0}$ si ha

$$p_l = \frac{e^{-\beta(E_l - E_0)}}{\sum_i g_i e^{-\beta(E_i - E_0)}} = \frac{e^{-\beta E'_l}}{g_0 + \sum_{i \neq 0} g_i e^{-\beta E'_i}}$$

dove $E'_l = E_l - E_0$. Poiché $\forall l \neq 0 \quad E'_l > 0$ e per $T \rightarrow 0 \implies \beta \rightarrow \infty$, si ha

$$\lim_{T \rightarrow 0} p_0 = \frac{1}{g_0}$$

$$\lim_{T \rightarrow 0} p_{l \neq 0} = 0$$

Allora

- Energia

$$\langle E \rangle = \sum_n p_n E_n = \sum_l g_l p_l E_l$$

(nel sottospazio degenerare i p_l sono uguali)

$$\lim_{T \rightarrow 0} \langle E \rangle = \sum_l g_l \left(\lim_{T \rightarrow 0} p_l \right) E_l = g_0 \frac{1}{g_0} E_0 = E_0$$

cioè a temperatura zero il valor medio dell'energia coincide con l'autovalore dello stato fondamentale.

- Entropia

$$\frac{S}{k} = - \sum_n p_n \ln p_n = - \sum_l g_l p_l \ln p_l$$

$$\lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{S}{k} \right) = -g_0 \frac{1}{g_0} \ln \frac{1}{g_0} = \ln g_0$$

(dove si è tenuto conto del fatto che $\lim_{x \rightarrow 0} x \ln x = 0$). Se la degenerazione dello stato fondamentale vale 2 allora

$$\lim_{T \rightarrow 0} \frac{S}{k} = \ln 2$$

e così via. Possiamo tuttavia dire (si tratta di un dato empirico, non di una dimostrazione) che per i sistemi complessi lo stato fondamentale non è mai degenerare. Ergo l'entropia ad esso associata si annulla a temperatura zero. Resta quindi giustificata l'assunzione del teorema di Nerst a suo tempo usata nella deduzione della formula dell'entropia. Allora lo stato fondamentale è uno stato puro.

- Calore specifico
Osserviamo che possiamo scrivere

$$\begin{aligned} \frac{S}{k} &= \ln Z + \beta \langle E \rangle - \beta E_0 + \beta E_0 = \\ &= \ln Z + \beta E_0 + \frac{1}{k} \frac{\langle E \rangle - E_0}{T} . \end{aligned} \quad (1.131)$$

Prendendo il limite per $T \rightarrow 0$ si ha

$$\left(\frac{S}{k}\right)_{T=0} = \lim_{T \rightarrow 0} (\ln Z + \beta E) + \frac{1}{k} C_V(T=0)$$

da cui

$$\left(\frac{S}{k}\right)_{T=0} = \left(\frac{S}{k}\right)_{T=0} + \frac{1}{k} C_V(T=0)$$

e infine

$$\lim_{T \rightarrow 0} C_V = 0 .$$

Il teorema di cui sopra resta vero anche nel caso in cui lo stato fondamentale sia degenere perché l'entropia si cancella nei due membri.

1.18 La funzione di partizione e le equazioni fondamentali del gas perfetto

Gas perfetto: insieme di particelle puntiformi che non interagiscono tra di loro. Il gas è confinato da un potenziale nullo all'interno ed infinito fuori del contenitore. Poiché le particelle sono indipendenti, cominciamo col considerare una particella e poi estendiamo al caso di N particelle.

- Caso unidimensionale.
L'Hamiltoniana è

$$\begin{aligned} H &= \frac{p^2}{2m} + V_0(x) & H|n\rangle &= E_n|n\rangle \\ V_0(x) &= \begin{cases} 0 & -\frac{a}{2} \leq x \leq \frac{a}{2} \\ \infty & x < -\frac{a}{2}, x > \frac{a}{2} \end{cases} \end{aligned} \quad (1.132)$$

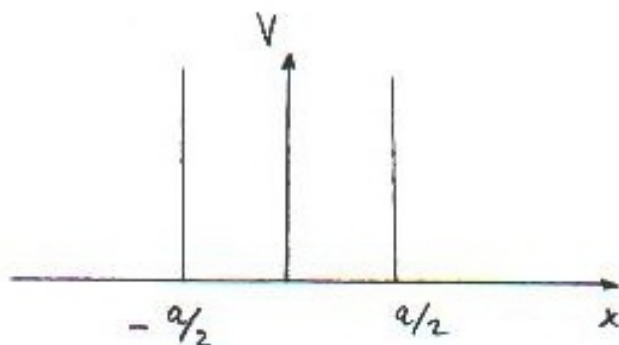


Figure 1.8:

Il potenziale V_0 è riportato in fig. 1.8

In genere si devono determinare autovalori e autostati, ma per la funzione di partizione servono solo gli autovalori, con relativa degenerazione, dato che

$$Z = \sum_n e^{-\beta E_n} .$$

Analogia con la corda vibrante classica

In ambedue i casi occorre dare le condizioni al contorno e di conseguenza non tutte le energie e le frequenze sono permesse. La funzione d'onda e le oscillazioni si devono annullare agli estremi fissi. Per una corda le condizioni sono $n \frac{\lambda_n}{2} = a$, dove a indica la larghezza della buca (e pertanto la lunghezza della corda) (fig. 1.9).

Anche per la buca vale

$$n \frac{\lambda_n}{2} = a .$$

Siccome dentro la buca c'è solo energia cinetica ($V_0 = 0$) avremo

$$E_n = \frac{p^2}{2m} = \frac{\hbar^2 k_n^2}{2m}$$

e quindi

$$k_n = \frac{2\pi}{\lambda_n} \implies k_n = \frac{2\pi n}{2a} = \frac{\pi}{a} n .$$

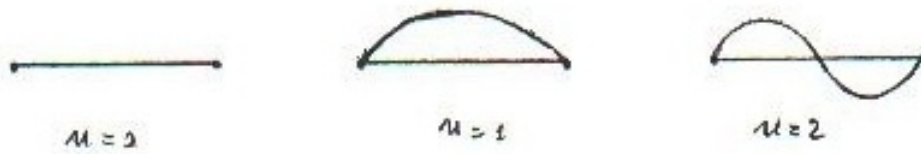


Figure 1.9: le vibrazioni della corda.

Allora

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

per $n = 1, 2, 3 \dots$, mentre per $n = 0$ non c'è il sistema. Dalla meccanica quantistica sappiamo che non c'è degenerazione nel problema della buca unidimensionale, ergo avremo per la funzione di partizione

$$Z = \sum_n g_n e^{-\beta E_n} = \sum_{n=1}^{\infty} e^{-\beta \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\pi}{a} n \right)^2}. \quad (1.133)$$

Questa sommatoria non si sa fare in generale, ma può essere eseguita in casi limite. Introducendo la lunghezza d'onda termica di De Broglie

$$\lambda = \sqrt{\frac{2\pi\hbar^2}{mkT}} \quad (1.134)$$

l'impulso della particella nella buca è $p = \sqrt{2\pi mkT}$ e l'energia $E = \frac{p^2}{2m} = \pi kT$; usando la (1.134) la (1.133) diventa

$$Z(\beta) = \sum_n e^{-\left(\frac{\sqrt{\pi}}{2} \frac{\lambda}{a} n \right)^2}$$

che si può anche riscrivere come

$$Z(\beta) = \sum_{n=1}^{\infty} e^{-x_n^2} \quad x_n = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \frac{\lambda}{a} n$$

e vediamo se questa sommatoria può essere trasformata in un integrale. Perché ciò accada i punti si devono infittire

$$Z(\beta) = \left(\sum_{n=1}^{\infty} \Delta x_n e^{-x_n^2} \right) \frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{a}{\lambda}$$

dove $\Delta x_n = x_n - x_{n-1} = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \frac{\lambda}{a} = \text{costante}$.

Allora, se $\Delta x_n \rightarrow 0$, la somma diventa un integrale: questo si verifica *ad altissime temperature o per buche molto larghe*. In queste condizioni

$$\sum_n \Delta x_n f(x_n) \implies \lim_{\Delta x_n \rightarrow 0} \sum_n \Delta x_n f(x_n) = \int_a^b f(x) dx$$

Nel nostro caso $\Delta x_n \rightarrow 0$ implica $\frac{\lambda}{a} \rightarrow 0$ ovvero $\frac{\lambda}{a} \ll 1$ e quindi

$$Z(\beta) \xrightarrow{\frac{\lambda}{a} \ll 1} \frac{a}{\lambda} \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\infty} dx e^{-x^2} = \frac{a}{\lambda} \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} dx e^{-x^2} = \frac{a}{\lambda} .$$

Il limite superiore è infinito perché $n \rightarrow \infty$. Il limite inferiore è zero perché anche se la somma parte da $n = 1$, all'infittirsi dei punti il contributo all'integrale dall'intervallo fra $n = 0$ e $n = 1$ diventa trascurabile.

Oppure possiamo scrivere

$$Z(\beta) \xrightarrow{\frac{\lambda}{a} \ll 1} \left[\frac{a}{\lambda} \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\infty} dx e^{-x^2} \right] - 1$$

dove il (-1) tiene conto del fatto che nella somma manca il termine corrispondente a $n = 0$. Quindi

$$Z(\beta) \xrightarrow{\frac{\lambda}{a} \ll 1} \frac{a}{\lambda} - 1 \simeq \frac{a}{\lambda}$$

dove nell'ultimo passaggio si trascura 1 rispetto a $\frac{a}{\lambda}$, dato che $\frac{\lambda}{a} \ll 1$.

Cosa significa $\frac{\lambda}{a} \ll 1$ in termini di temperatura?

$$\frac{\lambda}{a} \iff \left(\frac{2\pi\hbar^2}{mkT} \right)^{\frac{1}{2}} \ll a$$

ovvero

$$T \gg T_0 \quad T_0 = \frac{2\pi\hbar^2}{mka^2} .$$

Ecco dunque che nasce una temperatura caratteristica per il sistema.

- Nel caso del nucleone, in un nucleo pesante, tenendo conto che

$$\begin{aligned}\hbar c &= 1973 eV \text{\AA} = 197.3 MeV fm \\ mc^2 &= 938.5 MeV \\ a &\simeq 10 fm\end{aligned}\tag{1.135}$$

$$\begin{aligned}T_0 &= \frac{2\pi(197.3)^2 MeV^2 fm^2}{938.5 \cdot 10^6 eV (10 fm)^2 0.862 \cdot 10^{-4} eV / ^\circ K} \\ &= 3.02 \cdot 10^{10} \text{ } ^\circ K \simeq 2.7 MeV.\end{aligned}$$

Poiché un nucleone all'interno di un nucleo pesante ha una energia di legame di circa $8 MeV$ allora per questo sistema la disegualianza $T \gg T_0$ non è verificata e di conseguenza l'approssimazione classica per descrivere i nucleoni nei nuclei non è valida.

- Nel caso dell'elettrone, se facciamo riferimento all'atomo di ^{208}Pb e assumiamo che gli elettroni siano descritti da funzioni d'onda idrogenoidi otteniamo che l'ultimo livello occupato è $n = 5$ e stimiamo la larghezza della buca $a \simeq n^2 a_0 / Z \simeq 0.15 \text{\AA}$. La temperatura caratteristica risulta essere $T_0 \simeq 2.5 \times 10^7 \text{ } ^\circ K \simeq 2.3 KeV$. Dato che l'energia di legame dell'elettrone più esterno nell'atomo di Pb è $E_n = -(Z^2 e^2) / (2a_0 n^2) \simeq 4.5 eV$, anche per gli elettroni dell'atomo non è valida l'approssimazione classica.

Conclusione: nel limite macroscopico, cioè se $a \rightarrow \infty$, la sommatoria diventa rigorosamente un integrale e si ottiene

$$Z(\beta) \xrightarrow{\frac{\lambda}{a} \ll 1} \frac{a}{\lambda} = \begin{cases} Z_\infty \\ Z_{cl.} \end{cases}\tag{1.136}$$

(dove ∞ sta per dimensioni infinite e *cl.* sta per classico; si possono equivalentemente usare i due nomi.)

- Caso tridimensionale (buca parallelepipedica).
L'Hamiltoniana è

$$H_{PS} = \sum_{i=1}^3 H_i \quad H_i = \frac{p_i^2}{2m} + V_0(x_i) .$$

Siccome H è la somma di tre hamiltoniane indipendenti, dal teorema di fattorizzazione della funzione di partizione ci aspettiamo che

$$Z = \prod_{i=1}^3 Z_i .$$

Infatti l'autovalore dell'energia dipende da tre numeri quantici e cioè n_1, n_2, n_3 ($\equiv \vec{n}$) essendo espresso da

$$E_{\vec{n}} = \sum_{i=1}^3 \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\pi}{a_i} n_i \right)^2$$

dove n_i è un intero positivo. Allora la funzione di partizione nell'insieme canonico sarà

$$\begin{aligned} Z(\beta) &= \sum_{n_1=1}^{\infty} \sum_{n_2=1}^{\infty} \sum_{n_3=1}^{\infty} e^{-\beta \sum_{i=1}^3 \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\pi}{a_i} n_i \right)^2} = \\ &= \sum_{n_1=1}^{\infty} \sum_{n_2=1}^{\infty} \sum_{n_3=1}^{\infty} \prod_{i=1}^3 e^{-\beta \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\pi}{a_i} n_i \right)^2} = \\ &= \sum_{n_1=1}^{\infty} e^{-\beta \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\pi}{a_1} n_1 \right)^2} \sum_{n_2=1}^{\infty} e^{-\beta \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\pi}{a_2} n_2 \right)^2} \sum_{n_3=1}^{\infty} e^{-\beta \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\pi}{a_3} n_3 \right)^2} = \\ &= Z_1 Z_2 Z_3 . \end{aligned} \tag{1.137}$$

Abbiamo quindi ritrovato che

$$Z = \prod_{i=1}^3 Z_i \xrightarrow{\frac{\lambda}{a_i} \ll 1} Z_{cl} = \prod_{i=1}^3 \frac{a_i}{\lambda} = \frac{V}{\lambda^3} \tag{1.138}$$

dove V è il volume del parallelepipedo. Da notare che ciò che importa per Z è il volume. Nel caso dell'insieme canonico, il volume è quello del sistema racchiuso nel termostato: esso contiene una sola particella e quindi se ne inferisce che si può fare *la meccanica statistica di una sola particella*, d'altronde come abbiamo già fatto nel caso dello studio della polarizzazione.

- Caso delle N particelle.

L'hamiltoniana per un gas reale è

$$H = \sum_{i=1}^N \frac{\vec{p}_i^2}{2m} + \sum_{i=1}^N V_0(\vec{x}_i) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} V_{ij}$$

V_0 è il potenziale a un corpo, $V_{i,j}$ il potenziale a due corpi e il fattore $\frac{1}{2}$ serve per evitare il sovraconteggio delle interazioni. Per un gas perfetto, si ha invece

$$H = \sum_{i=1}^N H_{PS}^i = \sum_{i=1}^N \frac{\vec{p}_i^2}{2m} + \sum_{i=1}^N V_0(\vec{x}_i)$$

dove l'indice PS sta per particella singola. Allora per la funzione di partizione, siccome i costituenti il sistema (le particelle) si ignorano, avremo

$$Z = \prod_{i=1}^N Z_i \xrightarrow{\lambda \ll 1} Z_B = \prod_{i=1}^N \frac{V}{\lambda^3} = \left(\frac{V}{\lambda^3}\right)^N$$

dove l'indice i corre sulle particelle. Questa funzione di partizione che è classica e si riferisce a un sistema molto grande (limite infinito) viene spesso detta di Boltzmann. A partire dalla funzione di partizione di Boltzmann $Z(\beta, V)$ possiamo agevolmente ottenere le equazioni fondamentali del gas perfetto.

– Equazione di stato

Partendo da

$$P = \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial V} \ln Z = \frac{1}{\beta} N \frac{1}{V},$$

valida poiché

$$\ln Z = \ln \left(\frac{V}{\lambda^3}\right)^N = N \ln V - 3N \ln \lambda,$$

si ottiene l'equazione di stato dei gas perfetti classica:

$$PV = NkT = n(N_a k)T = nRT \quad (1.139)$$

N_a è il numero di Avogadro, $R = N_a k$ è la costante universale dei gas perfetti e $n = \frac{N}{N_a}$ è il numero di grammolecole contenute nel nostro gas perfetto.

– Equipartizione dell'energia

$$\begin{aligned} \langle E \rangle &= -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z = -\frac{\partial}{\partial \beta} (N \ln V - 3N \ln \lambda) \\ &= 3N \frac{\partial}{\partial \beta} \left(\frac{1}{2} \left(\ln \frac{2\pi\hbar^2}{m} + \ln \beta \right) \right) = \frac{3}{2} N \frac{1}{\beta} = \\ &= 3N \frac{1}{2} kT \end{aligned} \quad (1.140)$$

Si ottiene così il cosiddetto *teorema di equipartizione dell'energia*, che garantisce che l'energia media è data da $\frac{1}{2}kT$ moltiplicata per il numero $3N$ di gradi di libertà del sistema (a ciascuna particella sono associati 3 gradi di libertà traslazionali). Ulteriori gradi di libertà contribuiscono ciascuno con $\frac{1}{2}kT$.

Vedremo più avanti le espressioni per l'entropia e il calore specifico dei gas perfetti.

– Trasformazioni di variabili

Legge di distribuzione delle velocità di Boltzmann

Premessa importante: avevamo considerato $\sum_{n_1, n_2, n_3} \equiv \sum_{\vec{n}}$ e avevamo trasformato la sommatoria in integrale. Quando si fanno operazioni di questo tipo, l'indice di somma diventa variabile di integrazione

$$\sum_{\vec{n}} \xrightarrow{\frac{\lambda}{a} \ll 1} \int d\vec{n} .$$

Nel caso dell'energia si aveva $E_{\vec{k}} = \sum_{i=1}^3 \frac{(\hbar k_i)^2}{2m}$ per cui si potrebbe pensare di fare la sostituzione

$$\sum_{\vec{k}} \rightarrow \int d\vec{k}$$

il che è sbagliato perché quello che diventa variabile continua è l'indice di somma, non suoi *eventuali sostituti*. Il modo corretto di procedere è

$$\int d\vec{n} = \int \frac{d\vec{n}}{d\vec{k}} d\vec{k} = \int g(\vec{k}) d\vec{k}$$

dove $g(\vec{k})$ è la *funzione densità degli stati* (jacobiano della trasformazione). Se si vuole passare alla variabile velocità si scriverà

$$\int g(\vec{k}) d\vec{k} = \int g(\vec{k}) \frac{d\vec{k}}{d\vec{v}} d\vec{v} = \int g(\vec{v}) d\vec{v}$$

dove $g(\vec{v})$ è la funzione densità degli stati rispetto a \vec{v} . In generale le variabili che si usano sono

$$\vec{k}, \quad |\vec{k}|, \quad |\vec{v}|, \quad E, \quad \beta E .$$

* Variabile \vec{n}

Si integra sugli angoli in questo modo

$$\sum_{\vec{n}} \xrightarrow{\frac{\lambda}{a} \ll 1} \int_{\vec{n} \geq 0} d\vec{n} \dots = \frac{1}{8} \int \frac{d\vec{n}}{d\vec{k}} d\vec{k} \dots$$

Siccome la sommatoria corre su $n_1, n_2, n_3 \geq 0$, allora il primo integrale è effettuato per $n_1, n_2, n_3 \geq 0$ cioè solo su un ottavo dello spazio \vec{n} e pertanto si mette $1/8$ quando si integra su tutto lo spazio \vec{k} . Chiaramente è

$$k_i = \frac{\pi}{a_i} n_i \rightarrow \frac{d\vec{n}}{d\vec{k}} = \prod_i \frac{dn_i}{dk_i} = \prod_i \frac{a_i}{\pi} = \frac{a_1 a_2 a_3}{\pi^3} = \frac{V}{\pi^3}$$

da cui

$$\frac{1}{8} \frac{d\vec{n}}{d\vec{k}} = \frac{1}{8} \frac{V}{\pi^3} = \frac{V}{(2\pi)^3}$$

quindi

$$g(\vec{k}) = \frac{V}{(2\pi)^3} . \quad (1.141)$$

Inoltre, se c'è simmetria sferica,

$$\begin{aligned} \int_{\vec{n} \geq 0} d\vec{n} \dots &= \frac{1}{8} \int \frac{d\vec{n}}{d\vec{k}} d\vec{k} \dots = \\ &= \frac{V}{(2\pi)^3} \int d\vec{k} \dots = \frac{V}{2\pi^2} \int_0^\infty k^2 dk \dots \end{aligned}$$

cioè, in questo caso,

$$g(k) = \frac{V}{2\pi^2} k^2 . \quad (1.142)$$

* Variabile \vec{v}

$$\vec{v} = \frac{\vec{p}}{m} = \frac{\hbar \vec{k}}{m} \quad (1.143)$$

$$|\vec{v}| = \frac{\hbar |\vec{k}|}{m} \quad (1.144)$$

$$k = \frac{m}{\hbar} v \rightarrow \frac{dk}{dv} = \frac{m}{\hbar} \quad (1.145)$$

Ergo

$$\frac{V}{(2\pi)^3} \int d\vec{k} \dots = \frac{V}{2\pi^2} \int_0^\infty k^2 \frac{dk}{dv} dv = \frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{m}{\hbar}\right)^3 \int_0^\infty v^2 dv$$

e quindi

$$g(v) = \frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{m}{\hbar}\right)^3 v^2 . \quad (1.146)$$

* Variabile E

$$E = \frac{1}{2}mv^2 \quad (1.147)$$

$$v = \left(\frac{2E}{m}\right)^{1/2} \rightarrow \frac{dv}{dE} = \left(\frac{2}{m}\right)^{1/2} \frac{1}{2\sqrt{E}} . \quad (1.148)$$

Ergo

$$\begin{aligned} \frac{V}{(2\pi)^3} \int d\vec{k} &= \frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{m}{\hbar}\right)^3 \int_0^\infty \frac{dv}{dE} v^2 dE = \\ &= \frac{V}{(2\pi)^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2} \int_0^\infty \sqrt{E} dE = \int_0^\infty g(E) dE \end{aligned}$$

e quindi

$$g(E) = \frac{V}{(2\pi)^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2} \sqrt{E} . \quad (1.149)$$

* Variabile adimensionale $\beta E = x$

$$\begin{aligned} \frac{V}{(2\pi)^3} \int d\vec{k} &= \frac{V}{(2\pi)^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2} \int_0^\infty \frac{dE}{dx} \sqrt{E} dx = \\ &= \frac{V}{(2\pi)^2} \left(\frac{2m}{\beta\hbar^2}\right)^{3/2} \int_0^\infty \sqrt{x} dx = \frac{V}{\lambda^3} \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty \sqrt{x} dx \end{aligned}$$

quindi

$$g(x) = \frac{V}{\lambda^3} \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sqrt{x} . \quad (1.150)$$

Verifica attraverso il calcolo della funzione di partizione

$$\begin{aligned}
 Z(\beta, V) &= \sum_{\vec{n}} e^{-\beta E_{\vec{n}}} \rightarrow \int_{\vec{k} \geq 0} d\vec{k} e^{-\beta E_{\vec{k}}} g(\vec{k}) = \\
 &= \int_0^\infty dE e^{-\beta E} g(E) = \int_0^\infty dx e^{-x} g(x) = \\
 &= \frac{V}{\lambda^3} \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty \sqrt{x} e^{-x} dx = \frac{V}{\lambda^3} \frac{2}{\sqrt{\pi}} \Gamma\left(\frac{3}{2}\right) = \frac{V}{\lambda^3} \quad (1.151)
 \end{aligned}$$

dove si è tenuto conto che

$$\Gamma(s) = \int_0^\infty dx e^{-x} x^{s-1}$$

$$\Gamma(s) = (s-1)\Gamma(s-1) .$$

Si noti che $g(E)$ è la densità degli stati, dato che

$$\int_{E_1}^{E_2} g(E) dE$$

fornisce il numero di stati con energia compresa tra E_1 e E_2

Riassumiamo qui per convenienza i risultati per il potenziale di confinamento e gli jacobiani delle trasformazioni fra variabili

$$H = \frac{p^2}{2m} + V_0(\vec{x}) \quad (1.152)$$

$$E = \frac{(\hbar \vec{k})^2}{2m} \quad (1.153)$$

$$g(\vec{k}) = \frac{V}{(2\pi)^3} \quad (1.154)$$

$$g(v) = \frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{m}{\hbar}\right)^3 v^2 \quad (1.155)$$

$$g(E) = \frac{V}{(2\pi)^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2} \sqrt{E} \quad (1.156)$$

$$g(x) = \frac{V}{\lambda^3} \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sqrt{x} . \quad (1.157)$$

Il potenziale di confinamento è quello che rende discreto lo spettro delle energie: se il volume diventa infinito, gli autovalori tendono

al continuo. Sappiamo che $\sum_n p_n = 1$. Nel nostro caso

$$\begin{aligned} \sum_{\vec{n}} p_{\vec{n}} = 1 &\implies \int_0^\infty g(v) dv \frac{e^{-\beta E(v)}}{Z_{cl}} = \\ &= \frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{m}{\hbar}\right)^3 \frac{\lambda^3}{V} \int_0^\infty v^2 e^{-\frac{1}{2}\beta m v^2} dv = \int_0^\infty n(v) dv = 1. \end{aligned}$$

Infatti

$$n(v) = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{m}{\hbar}\right)^3 \left(\frac{2\pi\hbar^2}{mkT}\right)^{3/2} v^2 e^{-\frac{1}{2}\beta m v^2} = \sqrt{\frac{2}{\pi}} (\beta m)^{3/2} v^2 e^{-\frac{1}{2}\beta m v^2} \quad (1.158)$$

è la densità di probabilità delle velocità ('*distribuzione di Maxwell*'). $n(v)dv$ è la probabilità che la velocità della particella sia compresa tra v e $v+dv$. Se abbiamo invece un sistema composto da N particelle *indipendenti tutte* hanno la stessa distribuzione di velocità e allora, se si moltiplica l'espressione (1.158) per il numero totale di particelle, otteniamo il numero di particelle con velocità compresa tra v e $v+dv$. Calcoliamo ora

$$\begin{aligned} \int_0^\infty n(v) dv &= \sqrt{\frac{2}{\pi}} (\beta m)^{3/2} \int_0^\infty v^2 e^{-\frac{1}{2}\beta m v^2} dv = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \frac{1}{2} \int_{-\infty}^\infty z^2 e^{-z^2} dz = \\ &= -\frac{2}{\sqrt{\pi}} \lim_{\alpha \rightarrow 1} \frac{\partial}{\partial \alpha} \int_{-\infty}^\infty e^{-\alpha z^2} dz = -\frac{2}{\sqrt{\pi}} \lim_{\alpha \rightarrow 1} \frac{\partial}{\partial \alpha} \frac{1}{\sqrt{\alpha}} \sqrt{\pi} = 1 \end{aligned}$$

Dove si trova il massimo?

$$\begin{aligned} n'(v) = 0 &= \sqrt{\frac{2}{\pi}} (\beta m)^{3/2} \left(2ve^{-\frac{1}{2}\beta m v^2} - v^2 e^{-\frac{1}{2}\beta m v^2} \beta m v\right) \\ 2v - \beta m v^3 &= 0 \implies v = \sqrt{\frac{2}{\beta m}} = \sqrt{\frac{2kT}{m}} \end{aligned} \quad (1.159)$$

L'andamento della distribuzione di Maxwell è del tipo illustrato in fig. 1.10.

Più la temperatura è elevata, più il massimo si sposta verso le alte velocità. Le velocità piccole e quelle molto elevate sono poco probabili.

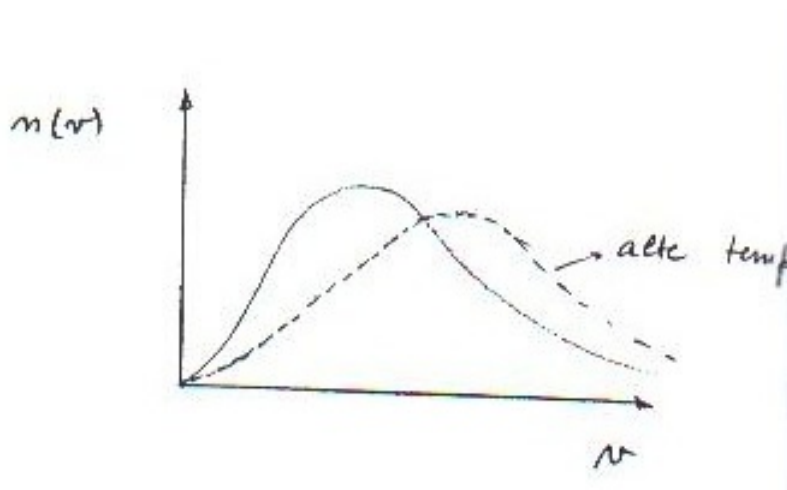


Figure 1.10: la distribuzione di Maxwell

Riassumiamo i risultati ottenuti per il sistema di N particelle

Le particelle sono identiche: stessa massa m e quindi stessa λ . Dalla funzione di partizione di Boltzmann,

$$Z_B = \prod_{i=1}^N \frac{V}{\lambda^3} = \left(\frac{V}{\lambda^3} \right)^N$$

dove

$$\lambda = \sqrt{\frac{2\pi\hbar^2}{mkT}},$$

si ricava

$$PV = NkT = nRT \quad (1.160)$$

$$\langle E \rangle = 3N \frac{1}{2} kT \quad (1.161)$$

$$C_V = \frac{d\langle E \rangle}{dT} = \frac{3}{2} Nk \quad (1.162)$$

dove

$$R = N_a k \quad n = \frac{N}{N_a} .$$

Notare che N_a è il numero di Avogadro, n il numero di moli e che k ha le stesse dimensioni del calore specifico (cioè energia/temperatura). È importante osservare che il calore specifico ottenuto con la funzione di partizione di Boltzmann non dipende dalla temperatura, mentre sappiamo che deve annullarsi con essa. La distribuzione di velocità di Maxwell è

$$n(v) = \sqrt{\frac{2}{\pi}} (\beta m)^{3/2} v^2 e^{-\frac{1}{2}\beta m v^2} . \quad (1.163)$$

Per l'entropia, a partire dalla funzione di partizione di Boltzmann, si ottiene

$$\begin{aligned} \frac{S}{k} &= \ln Z + \beta \langle E \rangle = \ln Z_{cl} + \beta \langle E \rangle = \\ &= \ln \left(\frac{V}{\lambda^3} \right)^N + \frac{1}{kT} \frac{3}{2} N k T = N \ln \frac{V}{\lambda^3} + \frac{3}{2} N = N \left(\ln \frac{V}{\lambda^3} + \frac{3}{2} \right) \end{aligned}$$

Si osservi che λ contiene \hbar che non dovrebbe comparire in una *espressione classica*. Si riteneva a questo proposito che S fosse definita a meno di una costante che è ininfluente quando si effettuano derivate, cioè

$$Z' = \text{cost.} \cdot Z \implies \ln Z' = \ln Z + \ln \text{cost.}$$

1.19 Paradosso di Gibbs

Considero un gas perfetto di particelle identiche in un termostato. Pongo quindi una parete ideale la cui unica funzione sia quella di separare il gas in due parti (A e B) alla stessa temperatura, pressione e densità. Calcoliamo ora S_{A+B} , S_A , S_B . Ci si attende

$$S_{A+B} = S_A + S_B .$$

Però ciò non accade!

Infatti, chiamando V_A e V_B i volumi relativi ai due sistemi, abbiamo

$$\frac{S_A}{k} = N_A \left(\frac{3}{2} + \ln \frac{V_A}{\lambda^3} \right) \quad (1.164)$$

$$\frac{S_B}{k} = N_B \left(\frac{3}{2} + \ln \frac{V_B}{\lambda^3} \right) \quad (1.165)$$

$$\frac{S_{A+B}}{k} = (N_A + N_B) \left(\frac{3}{2} + \ln \frac{V_A + V_B}{\lambda^3} \right) \quad (1.166)$$

da cui

$$S_{A+B} \neq S_A + S_B .$$

Questo risultato è disastroso, perché

- ad ogni divisione del gas corrisponde una S diversa;
- S non esiste quindi come funzione di stato perché alle stesse V, P, T corrispondono S differenti.

Si può tuttavia vedere dal calcolo precedente che

$$\frac{S_A}{k} + \frac{S_B}{k} < \frac{S_{A+B}}{k} .$$

Infatti, ipotizzando una medesima geometria per A e B , otteniamo

$$\frac{S_A}{k} + \frac{S_B}{k} = 2N_A \left(\frac{3}{2} + \ln \frac{V_A}{\lambda^3} \right) \quad (1.167)$$

$$\frac{S_{A+B}}{k} = 2N_A \left(\frac{3}{2} + \ln \frac{2V_A}{\lambda^3} \right) = 2N_A \left(\frac{3}{2} + \ln \frac{V_A}{\lambda^3} + \ln 2 \right) \quad (1.168)$$

cioè l'entropia aumenta come dovrebbe effettivamente accadere se i costituenti N_A fossero diversi dagli N_B . Ma i costituenti sono identici, quindi c'è un errore. L'errore è consistito nel considerare *distinguibili* particelle *identiche*. Facendo così secondo la meccanica statistica quantistica si contano troppi stati nella sommatoria che esprime la funzione di partizione: infatti la meccanica statistica è basata sulle condizioni iniziali, ma se le particelle sono uguali non tutte le condizioni iniziali possono essere distinte. Per correggere l'overcounting degli stati, Gibbs propose di introdurre un fattore $N!$ che fornisce appunto tutte le permutazioni possibili di N particelle identiche. Egli propose pertanto per la funzione di partizione l'espressione

$$Z_{cl} = \frac{1}{N!} \left(\frac{V}{\lambda^3} \right)^N \quad (1.169)$$

che viene detta classica, dato che costituisce il corretto limite della meccanica statistica quantistica. Allora

$$\ln Z_{cl} = \ln \left[\frac{1}{N!} \left(\frac{V}{\lambda^3} \right)^N \right] = -\ln N! + N \ln \frac{V}{\lambda^3} .$$

Ma per $N \gg 1$ vale la formula di Stirling

$$\ln N! = N \ln N - N$$

da cui

$$\ln Z_{cl} = -N \ln N + N + N \ln \frac{V}{\lambda^3} .$$

Quindi si ottiene la formula di Sackur-Tetrode, in buon accordo con l'esperimento

$$\left(\frac{S}{k} \right) = N \left(\frac{5}{2} + \ln \left(\frac{V}{N\lambda^3} \right) \right) . \quad (1.170)$$

Il paradosso di Gibbs ora scompare; infatti, se la densità è costante, cioè

$$\frac{N_A}{V_A} = \frac{N_B}{V_B} = \frac{N_A + N_B}{V_A + V_B} = \frac{N}{V}$$

si ottiene

$$\begin{aligned} \frac{S_A}{k} + \frac{S_B}{k} &= N_A \left[\frac{5}{2} + \ln \left(\frac{V_A}{N_A \lambda^3} \right) \right] + N_B \left[\frac{5}{2} + \ln \left(\frac{V_B}{N_B \lambda^3} \right) \right] = \\ &= (N_A + N_B) \left[\frac{5}{2} + \ln \left(\frac{V}{N \lambda^3} \right) \right] \\ S_{A+B} &= (N_A + N_B) \left[\frac{5}{2} + \ln \frac{V_A + V_B}{(N_A + N_B) \lambda^3} \right] = (N_A + N_B) \left[\frac{5}{2} + \ln \left(\frac{V}{N \lambda^3} \right) \right] \end{aligned}$$

È però facile rendersi conto del fatto che la nuova funzione di partizione (1.169), mentre cambia l'espressione per l'entropia, non cambia l'equazione di stato e il valor medio dell'energia forniti dalla $Z_{cl} = \left(\frac{V}{\lambda^3} \right)^N$

Nota: dimostrazione della formula di Stirling

Calcoliamo

$$\begin{aligned} \frac{d}{dN} \ln (N+1)! &= \frac{\ln (N+1)! - \ln N!}{1} = \\ &= \ln \frac{(N+1)!}{N!} = \ln(N+1) \simeq \ln N \end{aligned} \quad (1.171)$$

dove l'ultimo passaggio è fatto sotto l'ipotesi di grandi valori di N . Si ha

$$\int_0^N dN \frac{d}{dN} \ln(N+1)! = \ln(N+1)! = \quad (1.172)$$

$$= \int_0^N dN \ln N = N \ln N - N \quad (1.173)$$

e quindi abbiamo dimostrato la formula di Stirling

$$\ln(N+1)! = N \ln N - N. \quad (1.174)$$

1.20 La funzione di partizione dell'oscillatore armonico

- Caso unidimensionale

L'hamiltoniana dell'oscillatore armonico unidimensionale è

$$H = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2 x^2$$

che ha autovalori

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega \quad E_0 = \frac{\hbar\omega}{2} \quad n = 0, 1, 2, \dots$$

Da notare che

1. l'energia dello stato fondamentale non è zero
2. i livelli sono equispaziati
3. non c'è degenerazione.

La funzione di partizione del nostro sistema, e cioè una particella soggetta ad una forza elastica in un mondo unidimensionale, è

$$Z(\beta) = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta(\frac{1}{2}+n)\hbar\omega} = e^{-\frac{1}{2}\beta\hbar\omega} \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta\hbar\omega n} = Z_0 Z^*$$

dove

$$Z_0 = e^{-\frac{1}{2}\beta\hbar\omega}$$

$$Z^* = \sum_{n=0}^{\infty} x^n$$

essendo $x = e^{-\beta\hbar\omega}$. Poiché $0 \leq x \leq 1$, allora (serie geometrica)

$$Z^* = \frac{1}{1-x} = \frac{1}{1-e^{-\beta\hbar\omega}}.$$

Da notare che $Z = Z(\beta)$, cioè non c'è dipendenza dal volume e quindi *non è definita la pressione*. Gli autovalori dell'operatore statistico sono

$$p_n = \frac{e^{-\beta(\frac{1}{2}+n)\hbar\omega}}{Z} = \frac{e^{-\beta\hbar\omega n}}{Z^*}$$

e quindi tutte le quantità calcolabili dipendono da Z^* , mentre solo il valor medio dell'energia dipende da Z_0 .

– Energia

$$\begin{aligned} \langle E \rangle &= -\frac{\partial}{\partial\beta} \ln Z = -\frac{\partial}{\partial\beta} \ln Z_0 - \frac{\partial}{\partial\beta} \ln Z^* = \\ &= E_0 - \frac{\partial}{\partial\beta} \ln \frac{1}{1-e^{-\beta\hbar\omega}} = E_0 + \frac{\partial}{\partial\beta} \ln (1-e^{-\beta\hbar\omega}) = \\ &= E_0 + \frac{\hbar\omega e^{-\beta\hbar\omega}}{1-e^{-\beta\hbar\omega}} = E_0 + \frac{\hbar\omega}{e^{\beta\hbar\omega} - 1} \end{aligned} \quad (1.175)$$

Ora, se n è il numero quantico che caratterizza gli autovalori di energia, possiamo calcolarne il valore medio

$$\begin{aligned} \langle n \rangle &= \sum_{n'=0}^{\infty} n' p_{n'} = \sum_{n'=0}^{\infty} \frac{1}{Z^*} e^{-\beta\hbar\omega n'} n' = -\frac{1}{\beta} \frac{1}{Z^*} \sum_{n'=0}^{\infty} e^{-\beta\hbar\omega n'} (-\beta n') = \\ &= -\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial(\hbar\omega)} \ln Z^* = \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial(\hbar\omega)} \ln (1-e^{-\beta\hbar\omega}) = \\ &= \frac{1}{\beta} \frac{\beta e^{-\beta\hbar\omega}}{1-e^{-\beta\hbar\omega}} = \frac{1}{e^{\beta\hbar\omega} - 1}. \end{aligned} \quad (1.176)$$

Quindi, inserendo la (1.176) nella (1.175), per l'energia media si ottiene

$$\langle E \rangle = E_0 + \hbar\omega \langle n \rangle = E_0 + \langle E^* \rangle \quad (1.177)$$

(dove l'indice * associato al valor medio di E ricorda che tale valore medio è stato calcolato a partire da Z^*).

– Calore specifico

$$\begin{aligned} C_V &= \frac{d\langle E^* \rangle}{dT} = \frac{d}{dT} \frac{\hbar\omega}{e^{\beta\hbar\omega} - 1} = \hbar\omega \frac{d}{d\beta} \left(\frac{1}{e^{\beta\hbar\omega} - 1} \right) \frac{d\beta}{dT} = \\ &= \frac{\hbar\omega}{k} \left(-\frac{1}{T^2} \right) \left(-\frac{e^{\beta\hbar\omega}}{(e^{\beta\hbar\omega} - 1)^2} \right) \hbar\omega = k \left(\frac{\hbar\omega}{kT} \right)^2 \frac{e^{\beta\hbar\omega}}{(e^{\beta\hbar\omega} - 1)^2} \end{aligned}$$

– Entropia

$$\begin{aligned} \frac{S}{k} &= -\sum_n p_n \ln p_n = \\ &= \ln Z + \beta\langle E \rangle = \ln Z_0 + \ln Z^* + \beta(E_0 + \langle E^* \rangle) = \\ &= \ln e^{-\frac{1}{2}\beta\hbar\omega} + \ln Z^* + \beta(E_0 + \langle E^* \rangle) = \ln Z^* + \beta\langle E^* \rangle \end{aligned}$$

Limite classico

Introdotta $T_0 = \frac{\hbar\omega}{k}$ (anche nell'oscillatore armonico esiste una temperatura critica!) si può studiare il limite classico, cioè il limite $T \gg T_0$. Consideriamo la funzione di partizione nel limite $\beta\hbar\omega \ll 1$

$$\begin{aligned} Z &= e^{-\frac{1}{2}\beta\hbar\omega} \frac{1}{1 - e^{-\beta\hbar\omega}} \simeq \left(1 - \frac{1}{2}\beta\hbar\omega + \dots \right) \frac{1}{1 - (1 - \beta\hbar\omega + \dots)} \\ Z_{cl} &= \frac{1}{\beta\hbar\omega} \end{aligned}$$

quindi

$$\langle E \rangle_{cl} = -\frac{\partial}{\partial\beta} \ln Z_{cl} = \frac{1}{\beta} = kT .$$

Nell'oscillatore armonico $\langle T \rangle = \langle V \rangle$; allora, per il teorema di equipartizione dell'energia avremo $\frac{1}{2}kT + \frac{1}{2}kT = kT$. Inoltre

$$(C_V)_{cl} = \frac{d\langle E \rangle_{cl}}{dT} = k$$

$$\left(\frac{S}{k} \right)_{cl} = \ln Z_{cl} + \beta\langle E \rangle_{cl} = -\ln(\beta\hbar\omega) + 1 .$$

Siccome nel limite di temperature grandi $\beta\hbar\omega$ è molto piccolo, allora $-\ln(\beta\hbar\omega) \gg 1$, cioè all'aumentare della temperatura l'entropia diverge

logaritmicamente. D'altro canto sappiamo che per $T \rightarrow 0$ il sistema va nello stato fondamentale che è uno stato puro. È bene infine osservare che siccome per $T \rightarrow \infty$ allora $\beta \rightarrow 0$ ne segue dalla (1.176) che

$$\lim_{T \rightarrow \infty} \langle n \rangle = \frac{kT}{\hbar\omega} ,$$

cioè la particella sottoposta alla forza armonica tende a disporsi su stati sempre più eccitati al crescere delle temperatura.

Limite $T \rightarrow 0$

Se $T \ll T_0$ allora $\beta\hbar\omega \gg 1$ e quindi si ottengono i risultati

$$\lim_{T \rightarrow 0} \langle n \rangle = \lim_{T \rightarrow 0} \frac{1}{e^{\beta\hbar\omega} - 1} = 0 ,$$

$$\lim_{T \rightarrow 0} \langle E \rangle = \lim_{T \rightarrow 0} (E_0 + \hbar\omega \langle n \rangle) = E_0 ,$$

$$\begin{aligned} \lim_{T \rightarrow 0} \frac{S}{k} &= \lim_{T \rightarrow 0} (\ln Z + \beta \langle E \rangle) = \\ &= \lim_{T \rightarrow 0} \left(\ln e^{-\frac{1}{2}\beta\hbar\omega} - \ln (1 - e^{-\beta\hbar\omega}) + \beta E_0 \right) = 0 , \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \lim_{T \rightarrow 0} C_V &= k \lim_{\beta \rightarrow \infty} (\hbar\omega\beta)^2 \frac{e^{\beta\hbar\omega}}{(e^{\beta\hbar\omega} - 1)^2} = \\ &= k \lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{T_0}{T} \right)^2 \frac{e^{\frac{T_0}{T}}}{\left(e^{\frac{T_0}{T}} - 1 \right)^2} = 0 . \end{aligned}$$

Per $T \rightarrow 0$ la curva va a zero in modo molto drastico per via dell'esponenziale, dato che tutte le derivate sono nulle (fig. 1.11).

- N oscillatori armonici in 3 dimensioni

Questo caso costituisce il modello di un solido che può concepirsi come un sistema di N punti materiali con una configurazione di equilibrio attorno alla quale possono vibrare *armonicamente*. Le equazioni del moto corrispondono allora a un sistema di $3N$ oscillatori accoppiati, poiché gli atomi interagiscono.

Questo problema verrà studiato successivamente e si troverà che

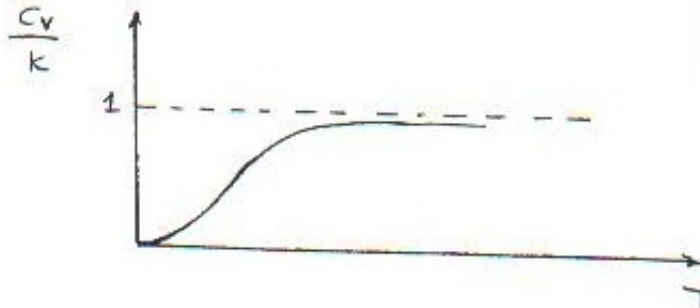


Figure 1.11: l'andamento con la temperatura del calore specifico a volume costante.

- la soluzione generale è *sovrapposizione di soluzioni stazionarie*
- un sistema di $3N$ oscillatori armonici accoppiati ammette $3N$ *modi normali di oscillazione, ciascuno con la propria frequenza.*

In breve, si effettua una trasformazione canonica dalle q_l e p_l ($l = 1, 2, \dots, 3N$) alle variabili normali Q_α e P_α . In queste ultime variabili, l'hamiltoniana risulta

$$H = \sum_{\alpha} H_{\alpha} + V_0$$

$$H_{\alpha} = \frac{P_{\alpha}^2}{2} + \frac{1}{2}\omega_{\alpha}^2 Q_{\alpha}^2$$

dove V_0 è il minimo dell'energia potenziale classica. Essendo le H_{α} *indipendenti*, il problema è risolubile e si trovano $3N$ modi normali di oscillazione, ciascuno con la propria frequenza ω_{α} ($\alpha = 1, 2, \dots, 3N$), essendo ciascuna ω_{α} differente e non comparando più le masse degli atomi perché si ha a che fare con oscillazioni collettive del sistema e non con oscillazioni dei singoli atomi indipendentemente.

Scritta allora la H come somma di termini indipendenti, il problema generale è ricondotto al problema del singolo termine. Allora avremo che $E = \sum_{\alpha} E_{\alpha}$, vale il teorema di fattorizzazione della funzione di partizione e tutti i gradi di libertà risultano scollegati.

Fin qui il problema è classico. Nella versione quantistica tutto rimane inalterato, a patto di sostituire le parentesi di Poisson con i commutatori, secondo la prescrizione

$$\{Q_\alpha, P_{\alpha'}\} \implies \frac{1}{i\hbar} [Q_\alpha, P_{\alpha'}]$$

La funzione di partizione risulta essere

$$Z = \prod_{\alpha} Z_{\alpha} = \prod_{\alpha} Z_0^{\alpha} Z_{\alpha}^* \quad (1.178)$$

dove

$$Z_0^{\alpha} = e^{-\frac{1}{2}\beta\hbar\omega_{\alpha}}$$

$$Z_{\alpha}^* = \frac{1}{1 - e^{-\beta\hbar\omega_{\alpha}}} .$$

Data la funzione di partizione, è allora ovviamente possibile calcolare il valor medio dell'energia, il calore specifico e l'entropia e verificare che valgano i limiti per $T \rightarrow 0$ che sono stati ricavati precedentemente (cfr. Eq.(1.127-1.129)).

– Valor medio dell'energia

$$\begin{aligned} \langle E \rangle &= -\frac{\partial}{\partial\beta} \ln Z = -\frac{\partial}{\partial\beta} \ln\left(\prod_{\alpha} Z_0^{\alpha} Z_{\alpha}^*\right) = -\sum_{\alpha} \frac{\partial}{\partial\beta} \ln(Z_0^{\alpha} Z_{\alpha}^*) = \\ &= -\sum_{\alpha} \left(\frac{\partial}{\partial\beta} \ln Z_0^{\alpha} + \frac{\partial}{\partial\beta} \ln Z_{\alpha}^* \right) = -\sum_{\alpha} \left(-\frac{1}{2}\hbar\omega_{\alpha} - \frac{\hbar\omega_{\alpha} e^{-\beta\hbar\omega_{\alpha}}}{1 - e^{-\beta\hbar\omega_{\alpha}}} \right) = \\ &= \sum_{\alpha} \left(\frac{1}{2}\hbar\omega_{\alpha} + \frac{\hbar\omega_{\alpha}}{e^{\beta\hbar\omega_{\alpha}} - 1} \right) = \sum_{\alpha} (E_0^{\alpha} + \hbar\omega_{\alpha} \langle n_{\alpha} \rangle) = \sum_{\alpha} E_{\alpha} \end{aligned}$$

Quindi l'energia media del sistema è data dalla somma dei valori medi delle energie dei singoli oscillatori disaccoppiati. Inoltre

$$\lim_{T \rightarrow 0} \langle E \rangle = \sum_{\alpha} \frac{1}{2} \hbar\omega_{\alpha} = E_0 \quad (1.179)$$

– Calore specifico

Anche qui, come deve essere, succede la stessa cosa. Infatti

$$\begin{aligned}
 C_V &= \frac{d\langle E \rangle}{dT} = \frac{d\langle E \rangle}{d\beta} \frac{d\beta}{dT} = -\frac{1}{kT^2} \frac{d\langle E \rangle}{d\beta} = \\
 &= \frac{1}{kT^2} \sum_{\alpha} (\hbar\omega_{\alpha})^2 \frac{e^{\beta\hbar\omega_{\alpha}}}{(e^{\beta\hbar\omega_{\alpha}} - 1)^2} = \\
 &= \sum_{\alpha} k (\beta\hbar\omega_{\alpha})^2 \frac{e^{\beta\hbar\omega_{\alpha}}}{(e^{\beta\hbar\omega_{\alpha}} - 1)^2} = \sum_{\alpha} C_V^{\alpha} \quad (1.180)
 \end{aligned}$$

Quindi

$$\lim_{T \rightarrow 0} C_V = 0 . \quad (1.181)$$

– Entropia

$$\begin{aligned}
 \frac{S}{k} &= \ln Z + \beta\langle E \rangle = \\
 &= \sum_{\alpha} \left(\ln Z_0^{\alpha} + \ln Z_{\alpha}^* + \beta \frac{1}{2} \hbar\omega_{\alpha} + \frac{\beta\hbar\omega_{\alpha}}{e^{\beta\hbar\omega_{\alpha}} - 1} \right) = \\
 &= \sum_{\alpha} \left(-\beta \frac{1}{2} \hbar\omega_{\alpha} + \ln Z_{\alpha}^* + \beta \frac{1}{2} \hbar\omega_{\alpha} + \frac{\beta\hbar\omega_{\alpha}}{e^{\beta\hbar\omega_{\alpha}} - 1} \right) = \sum_{\alpha} \left(\frac{S}{k} \right)_{\alpha} = \\
 &= \sum_{\alpha} \left(-\ln(1 - e^{-\beta\hbar\omega_{\alpha}}) + \frac{\beta\hbar\omega_{\alpha}}{e^{\beta\hbar\omega_{\alpha}} - 1} \right) \quad (1.182)
 \end{aligned}$$

Quindi

$$\lim_{T \rightarrow 0} \frac{S}{k} = 0 . \quad (1.183)$$

Si noti che solo l'energia di eccitazione contribuisce all'entropia, poiché lo stato fondamentale è stato puro e ha entropia nulla.

Quindi si vede che la funzione di partizione, l'energia, il calore specifico e l'entropia sono tutte espresse tramite le proprietà del singolo oscillatore.

1.21 Il problema dei calori specifici

Dall'esperimento, si ha un andamento del calore specifico quale quello illustrato in fig. 1.12.

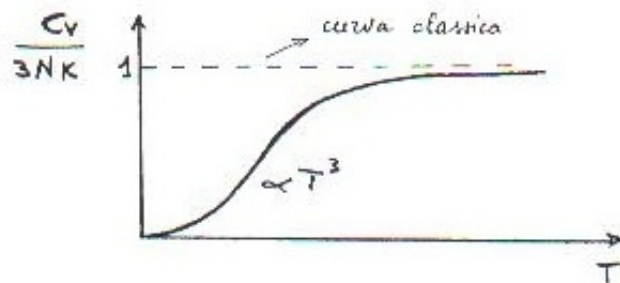


Figure 1.12: l'andamento con la temperatura del calore specifico a volume costante.

Sono opportune una domanda e una osservazione:

- Un modello di N punti materiali (atomi) che oscillano in modo accoppiato è in grado di spiegare i calori specifici?
- Il disaccordo evidente a basse temperature tra esperimento e previsioni classiche non mise in crisi la meccanica classica, perché all'epoca gli esperimenti venivano effettuati per alti valori della temperatura.

1.22 Teoria di Einstein e di Debye

Si parte dal modello descrivente il solido come $3N$ oscillatori disaccoppiati e tutti oscillanti con frequenze differenti.

Ipotesi: tutte le frequenze che contano cadono nell'intorno di una certa frequenza ω_0 (cioè $\omega_\alpha \approx \omega_0$), anzi l'unica frequenza di rilievo è la più bassa di tutte, cioè ω_0 . Allora

$$\langle E \rangle = E_0 + \langle n_0 \rangle \hbar \omega_0 \sum_{\alpha} 1 = E_0 + 3N \frac{\hbar \omega_0}{e^{\beta \hbar \omega_0} - 1}$$

e quindi

$$C_V = \frac{d\langle E \rangle}{dT} = 3Nk \left(\frac{T_0}{T} \right)^2 \frac{e^{\frac{T_0}{T}}}{(e^{\frac{T_0}{T}} - 1)^2}$$

dove $T_0 = \frac{\hbar\omega_0}{k}$ è la ‘temperatura di Einstein’. Nel modello di Einstein, il calore specifico è $3N$ volte quello di un singolo oscillatore di frequenza ω_0 . Però per $T \rightarrow 0$ la curva di Einstein, pur annullandosi, (come $(T_0/T)^2 e^{-T_0/T}$) non riproduce l’andamento sperimentale che è $\propto T^3$. Per migliorare l’accordo occorre tenere in conto che alle piccole frequenze, per T piccolo ma finito, $\langle n_\alpha \rangle \rightarrow \infty$. Allora bisogna migliorare la trattazione delle piccole frequenze per le quali l’approssimazione $\omega_\alpha \approx \omega_0$ è troppo cruda.

A questo scopo cominciamo a considerare i cosiddetti modi normali di vibrazione: come nel caso della corda vibrante anche nel solido, quando lo si scalda, si formano onde stazionarie ($a = \frac{\lambda_n}{2}n$) perché gli estremi sono fissi. In altre parole anche nel solido si formano onde elastiche stazionarie. I modi di oscillare, a causa delle condizioni al contorno, sono quantizzati. In particolare sono quantizzati gli impulsi della corda e cioè \vec{k} ed esiste una polarizzazione dell’onda che si propaga (indicata con l’indice m). Avremo allora che la sommatoria su tutti gli stati si trasforma così

$$\sum_\alpha \dots = \sum_{m=1}^3 \sum_{\vec{n}} \dots \longrightarrow \sum_{m=1}^3 \int \frac{d\vec{n}}{d\vec{k}} d\vec{k} \dots$$

Fissato \vec{k} , esistono tre stati di polarizzazione dell’onda elastica: uno lungo \vec{k} (onda elastica longitudinale) e due perpendicolari a \vec{k} (onde elastiche trasversali).

È fondamentale notare che ω dipende da k , cioè che l’energia e l’impulso dell’onda sono legati tra loro (relazione di dispersione), come mostrato in fig. 1.13.

Il grafico è inizialmente lineare e si interrompe perché esiste un k_{max} . Infatti i k_α sono legati agli ω_α che sono in numero finito perché i gradi di libertà sono finiti.

Quanto vale k_{max} ? Si consideri un sistema unidimensionale del tipo mostrato in fig. 1.14. Allora si ha

$$L = Na, \quad L = n \frac{\lambda}{2}, \quad \lambda = \frac{2L}{n}, \quad k = \frac{\pi}{L}n.$$

Nel caso specifico $N = 10$ ci sono $N + 1 = 11$ atomi, ma quelli effettivi sono solamente 9 perché gli estremi sono inchiodati. Si instaurano allora onde elastiche stazionarie del tipo

$$u(s, t) = u_0 e^{-i\omega_k t} \sin(ka s)$$

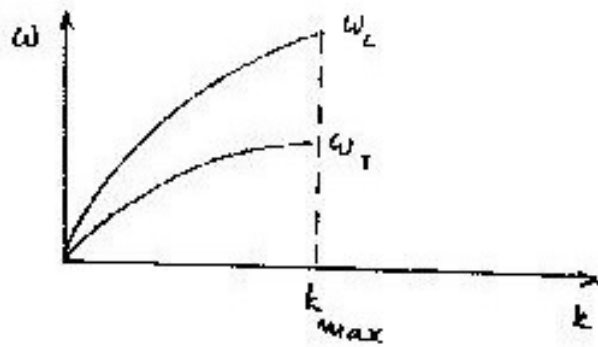


Figure 1.13: le energie dei fononi.



Figure 1.14: il reticolo unidimensionale.

(s essendo la variabile spaziale). Per $s = 0$ ovviamente l'onda si annulla e i valori di k sono scelti in modo tale che anche per $s = L$ l'onda si annulli. Nella tabella vengono riportati i valori assunti dal numero d'onda k e dalla lunghezza d'onda λ al variare di n

n	1	2	3	...	10
k	$\frac{\pi}{L}$	$\frac{2\pi}{L}$	$\frac{3\pi}{L}$...	$\frac{10\pi}{L} = \frac{\pi}{a}$
λ	$2L$	L	$\frac{2L}{3}$...	$\frac{2L}{10} = 2a$

Vediamo allora che ci sono *9 valori di k permessi perché l'ultimo corrisponde ad una situazione nella quale gli atomi non si muovono*. Per ciascun k ci sono poi due polarizzazioni trasversali (le particelle si muovono su e giù nel piano della pagina ed ortogonalmente ad esso) ed una polarizzazione longitudinale (nella quale il moto è parallelo alla catena atomica). Deve pertanto essere

$$\sum_{\alpha} \Rightarrow \sum_{m=1}^3 \frac{V}{(2\pi)^3} \int d\vec{k} = 3N \quad (1.184)$$

e, assumendo isotropia, la (1.184) diventa

$$3 \frac{V}{(2\pi)^3} 4\pi \int_0^{k_D} k^2 dk = \frac{V}{2\pi^2} k_D^3, \quad (1.185)$$

per cui

$$g(k) = 3 \frac{V}{(2\pi)^3} 4\pi k^2.$$

Quindi il k_{max} , detto di Debye, sarà dato da

$$k_D = \left(6\pi^2 \frac{N}{V} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (1.186)$$

da cui si vede che ciò che conta effettivamente sono i gradi di libertà per unità di volume, $\frac{N}{V}$ è la *densità del sistema* e $\frac{V}{N}$ è il volume a disposizione di ogni atomo. Se concepiamo questo volume come un cubo allora $\left(\frac{V}{N}\right)^{1/3}$ ne rappresenta il lato. Non abbiamo ottenuto $k_{max} = \frac{\pi}{a}$ perché abbiamo lavorato in simmetria sferica e non cubica; però approssimativamente

$$\left(6\pi^2 \frac{N}{V} \right)^{\frac{1}{3}} \approx \frac{\pi}{a}.$$

Se si aumentano le dimensioni del solido, a ovviamente non cambia perché è fissato dalle proprietà della sostanza, però *aumenta il numero di modi normali di vibrazione* ed è sempre più giustificato passare dalla sommatoria all'integrale (*limite macroscopico*). Adesso passiamo ad integrare su ω :

$$\sum_{\alpha} \Rightarrow \frac{V}{(2\pi)^3} \sum_{m=1}^3 \int d\Omega \int_0^{k_D} k^2 \frac{dk}{d\omega} d\omega$$

Nell'integrale in $d\omega$ ci sono in realtà 3 contributi (2 trasversali e 1 longitudinale): il $\frac{dk}{d\omega}$ dovrebbe calcolarsi sulla base degli andamenti di ω in funzione di k , ma Debye approssimò le curve con delle rette vicino all'origine (per i calori specifici a bassa temperatura sono le piccole frequenze che contano, mentre ad alte temperature conterebbero le alte frequenze, dove però non esistono più i fononi). Ergo si trova

$$\frac{\omega}{k} = v = \frac{d\omega}{dk},$$

dove v rappresenta la velocità di propagazione dei modi collettivi ('fononi acustici') nel solido. Si ottiene allora

$$\sum_{\alpha} = \frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{1}{v_L^3} + \frac{2}{v_T^3} \right) \int_0^{\omega_D} \omega^2 d\omega = \frac{V}{2\pi^2} \frac{3}{v^3} \int_0^{\omega_D} \omega^2 d\omega = 3N$$

essendosi posto

$$\frac{1}{v^3} = \frac{1}{3} \left(\frac{1}{v_L^3} + \frac{2}{v_T^3} \right).$$

In realtà avremmo dovuto avere due integrali associati ai modi trasversali e uno al modo longitudinale. Per semplicità consideriamo identiche le ω_k dei modi longitudinale e trasversale. Otteniamo allora

$$\frac{V}{2\pi^2} \frac{3}{v^3} \frac{\omega_D^3}{3} = 3N$$

da cui

$$\omega_D = \left(6\pi^2 \frac{N}{V} \right)^{\frac{1}{3}} v = k_D v. \quad (1.187)$$

Osserviamo che potevamo anche scrivere

$$\sum_{\alpha} = \frac{3V}{2\pi^2} \frac{1}{v^3} \int_0^{\omega_D} \omega^2 d\omega = \frac{9N}{\omega_D^3} \int_0^{\omega_D} \omega^2 d\omega$$

da cui

$$g(\omega) = \frac{3V}{2\pi^2} \frac{1}{v^3} \omega^2 = \frac{9N}{\omega_D^3} \omega^2 . \quad (1.188)$$

Alternativamente, ponendo $x = \beta\hbar\omega$ e definendo

$$T_D = \frac{\hbar\omega_D}{k} \quad (1.189)$$

risulta

$$\sum_{\alpha} = \frac{9N}{\omega_D^3} \int_0^{\omega_D} \omega^2 \frac{d\omega}{dx} dx = 9N \left(\frac{T}{T_D} \right)^3 \int_0^{\frac{T_D}{T}} x^2 dx$$

da cui

$$g(x) = 9N \left(\frac{T}{T_D} \right)^3 x^2 . \quad (1.190)$$

Calcoliamo ora energia e calore specifico

$$\langle E \rangle = E_0 + \sum_{\alpha} \langle n_{\alpha} \rangle \hbar\omega_{\alpha} = E_0 + 9N \left(\frac{T}{T_D} \right)^3 kT \int_0^{\frac{T_D}{T}} x^2 \frac{x}{e^x - 1} dx \quad (1.191)$$

dove si è tenuto conto del fatto che

$$\frac{\hbar\omega_{\alpha}}{e^{\beta\hbar\omega_{\alpha}} - 1} \frac{\beta}{\beta} = \frac{x}{e^x - 1} kT .$$

Siamo interessati allo sviluppo per $T \rightarrow 0$, cioè per $T_D/T \rightarrow \infty$. Consideriamo lo sviluppo

$$f(T) = \int_0^{\frac{T_D}{T}} \frac{x^3}{e^x - 1} dx = f(0) + f'(0)T + \dots \quad (1.192)$$

in cui tutte le derivate sono nulle, nel limite $T \rightarrow 0$, a causa del fattore $e^{-\frac{T_D}{T}}$. Quindi lo sviluppo (1.192) si può riscrivere

$$f(T) = f(0) + e^{-\frac{T_D}{T}} (a + bT + cT^2 + \dots) = f(0) + O\left(e^{-\frac{T_D}{T}}\right) . \quad (1.193)$$

Poiché

$$\int_0^{\infty} \frac{x^{s-1}}{e^x - 1} dx = \zeta(s)\Gamma(s)$$

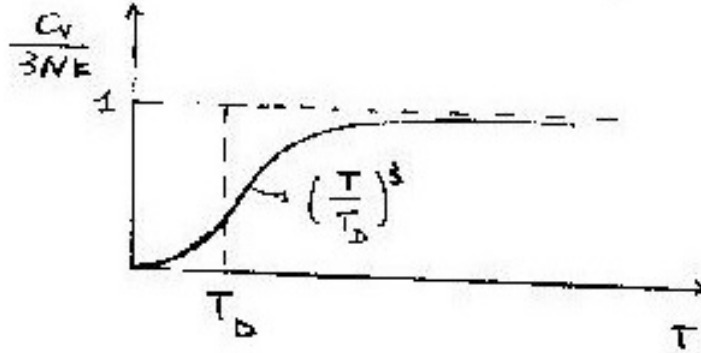


Figure 1.15: il calore specifico di Debye.

purché $\text{Re}(s) > 1$, dove ζ è la funzione ζ di Riemann, si avrà

$$f(0) = \int_0^{\infty} \frac{x^3}{e^x - 1} dx = \zeta(4)\Gamma(4) = \frac{\pi^4}{90} 3! = \frac{\pi^4}{15}$$

e finalmente

$$\begin{aligned} C_V &= \frac{d\langle E \rangle}{dT} = 9N \left(\frac{T}{T_D} \right)^3 k \frac{4\pi^4}{15} \\ \frac{C_V}{3Nk} &= \frac{4}{5} \pi^4 \left(\frac{T}{T_D} \right)^3 \end{aligned} \quad (1.194)$$

(si ottiene quindi l'andamento del calore specifico $\propto T^3$ per $T \rightarrow 0$ in accordo con l'esperienza per i solidi isolanti e i semiconduttori, come illustrato in fig. 1.15).

Se $T \gg T_D$, siamo nel regime classico: il range dell'integrale diventa piccolo e allora anche x è piccolo e si può sviluppare in potenze di x

$$\frac{x^3}{e^x - 1} = \frac{x^3}{(1 + x + \dots) - 1} \simeq x^2$$

e pertanto si ottiene

$$\langle E \rangle = E_0 + 9N \left(\frac{T}{T_D} \right)^3 kT \int_0^{\frac{T_D}{T}} x^2 dx = 3NkT + E_0 \quad (1.195)$$

e quindi

$$\frac{d\langle E \rangle}{dT} = 3Nk .$$

Pertanto, nonostante le approssimazioni fatte, i risultati ottenuti sono corretti: questo perché le piccole ω sono quelle che contano di più e per $\omega \rightarrow 0$ tanto ω_L che ω_T sono praticamente delle rette ('fononi').

Stima qualitativa della temperatura di Debye di un solido

Per un sistema unidimensionale

$$k_{max} \simeq \frac{\pi}{a}$$

quindi

$$\omega_D = k_D v \simeq \frac{\pi}{a} v .$$

Per $a \approx 3\text{\AA} \implies k_D \approx 1\text{\AA}^{-1}$.

La velocità del suono nei solidi è $v \approx 1\text{Km/sec} = 10^5\text{cm/sec}$.

Quindi

$$\omega_D \simeq 10^8 \cdot 10^5 \text{sec}^{-1} = 10^{13} \text{sec}^{-1} = 10^7 \text{MHz}$$

che è la frequenza tipica degli ultrasuoni. Pertanto nei solidi le frequenze vanno dall'udibile agli ultrasuoni. Per la temperatura di Debye, si ha

$$T_D = \frac{\hbar \omega_D}{k_B} \simeq 76^\circ K .$$

Calcolo della temperatura di Debye per l'argento

La temperatura di Debye è

$$T_D = \frac{\hbar \omega_D}{k_B} = \frac{\hbar}{k_B} v k_D = \frac{\hbar}{k_B} v \left(6\pi^2 \frac{N}{V} \right)^{1/3}$$

La velocità v ottenuta dalla

$$\frac{1}{v^3} = \frac{1}{3} \left(\frac{1}{v_L^3} + \frac{2}{v_T^3} \right)$$

tenendo conto che

$$v_L = 3650m/sec$$

$$v_T = 1610m/sec$$

risulta

$$v = 1800m/sec .$$

Il rapporto

$$\frac{N}{V} = \frac{\rho}{A} N_a$$

calcolato tenendo conto del valore della densità

$$\rho = 10.5g/cm^3 ,$$

del peso molecolare

$$A = 107.9g/mole$$

e del numero di Avogadro N_a risulta

$$\frac{N}{V} \simeq 6 \times 10^{22} cm^{-3} .$$

Quindi la temperatura di Debye diventa

$$T_D = 209.8 \text{ } ^\circ K .$$

1.23 Corpo Nero

Il corpo nero è una cavità (metallica, ad esempio) in equilibrio con un termostato. Nella cavità si fa (idealmente) il vuoto assoluto, così in essa ci sono solo onde elettromagnetiche stazionarie. Facendo un piccolo buco si possono analizzare le onde elettromagnetiche stazionarie (la cavità non si impoverisce di onde elettromagnetiche attraverso il foro, a patto che questo sia piccolo, perché il termostato mantiene l'equilibrio). La differenza con la fisica dei calori specifici è che adesso *le onde stazionarie sono elettromagnetiche e non elastiche*. Quindi parleremo di modi normali elettromagnetici di oscillazione della cavità.

Tre punti sono importanti

- poiché in assenza di onde em il valor medio dell'energia è nullo, sarà

$$\langle E \rangle = \sum_{\alpha} \hbar \omega_{\alpha} \langle n_{\alpha} \rangle$$

-

$$\sum_{\alpha} \rightarrow \sum_{m=1}^2 \sum_{\vec{k}}$$

(m è l'indice degli stati di polarizzazione). Esistono, cioè, solo *due* stati di polarizzazione trasversale (manca quello longitudinale).

- per le onde em vale esattamente, e non approssimativamente come nel caso dei fononi, $\omega(k) = ck$ dove c è la velocità della luce. Ergo

$$\begin{aligned} \sum_{\alpha} \dots &= \sum_{m=1}^2 \sum_{\vec{k}} \dots = 2 \frac{V}{(2\pi)^3} \int d\vec{k} \dots = 2 \frac{V}{2\pi^2} \frac{1}{c^3} \int_0^{\infty} \omega^2 d\omega \\ \frac{V}{\pi^2} \frac{1}{c^3} \int_0^{\infty} \omega^2 \frac{d\omega}{d\nu} d\nu &= \frac{V}{\pi^2} \frac{1}{c^3} (2\pi)^3 \int_0^{\infty} \nu^2 d\nu \dots \end{aligned} \quad (1.196)$$

per cui

$$g(\nu) = 8\pi \frac{V}{c^3} \nu^2 .$$

Osserviamo ancora che

- al posto di v ora c è la velocità della luce
- tutte le frequenze sono permesse (e ovviamente tutti i k e tutti i λ) perché la luce si propaga nel vuoto con frequenze comprese nell'intervallo

$$0 \leq \omega \leq \infty .$$

Calcoliamo ora il valor medio dell'energia

$$\langle E \rangle = \sum_{\alpha} \langle n_{\alpha} \rangle \hbar \omega_{\alpha} = \int_0^{\infty} d\nu g(\nu) \frac{h\nu}{e^{\beta h\nu} - 1} = 8\pi \frac{V}{c^3} h \int_0^{\infty} d\nu \frac{\nu^3}{e^{\beta h\nu} - 1} . \quad (1.197)$$

In effetti Planck calcolava l'energia per unità di volume ottenendo

$$\begin{aligned} \frac{\langle E \rangle}{V} &= \int_0^{\infty} \mu(\nu) d\nu = \frac{8\pi}{c^3} h \frac{1}{(\beta h)^4} \int_0^{\infty} \frac{x^3}{e^x - 1} dx = \\ &= \frac{8\pi}{c^3} h \frac{1}{(\beta h)^4} \frac{\pi^4}{15} = \frac{\pi^2 k^4}{15 (\hbar c)^3} T^4 = \sigma' T^4 \end{aligned} \quad (1.198)$$

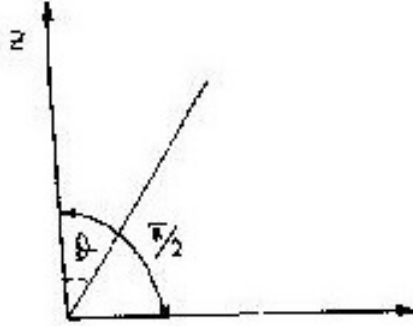


Figure 1.16:

che è la legge di Stefan Boltzmann.

Osservazioni:

•

$$\sigma' = \frac{\pi^2 k^4}{15(\hbar c)^3}$$

non è proprio la costante di Stefan-Boltzmann, perché quest'ultima si riferisce all'energia emessa, sotto forma di radiazione, per unità di superficie per unità di angolo solido per unità di tempo. Dovremo pertanto considerare $\frac{\langle E \rangle}{V} c$ che rappresenta l'energia emessa ortogonalmente all'unità di superficie del corpo nero per unità di tempo. Avremo quindi (cfr. fig.1.16)

$$\int \frac{\langle E \rangle}{V} c \cos \theta \frac{1}{4\pi} d\Omega = \frac{1}{4\pi} \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^{\pi/2} d\theta \sin \theta \sigma' T^4 c \cos \theta \quad (1.199)$$

e quindi

$$\int \frac{\langle E \rangle}{V} c \cos \theta \frac{1}{4\pi} d\Omega = \frac{2\pi}{4\pi} \int_0^1 dx x T^4 \sigma' c = \frac{c}{4} \sigma' T^4 = \sigma T^4 . \quad (1.200)$$

Pertanto la costante di Stefan-Boltzmann è

$$\sigma = \frac{c}{4} \sigma' .$$

•

$$\mu(\nu) = \frac{8\pi h}{c^3} \frac{\nu^3}{e^{\beta h\nu} - 1} \quad (1.201)$$

è detta *formula di Planck* e fornisce la *densità di energia*, cioè l'energia emessa sotto forma di radiazione per unità di volume per intervallo di frequenza unitario.

Perché è stato il corpo nero a mettere in crisi la fisica classica?

Perché la temperatura di Debye $T_D = \frac{\hbar\omega_D}{k}$ di questo sistema è infinita. Dunque gli esperimenti si effettuano *sempre in un regime in cui gli effetti quantistici sono importanti*. Al contrario, per i calori specifici dei solidi T_D è sempre molto piccola.

1.24 Ensemble Gran Canonico

Abbiamo visto che per un gas perfetto

- 1 particella

$$H = H_{PS} \quad Z_{cl} = \frac{V}{\lambda^3}$$

- N particelle

$$H = \sum_{i=1}^N H_{PS}^i$$

$$(Z_{cl})_N = \prod_{i=1}^N (Z_i)_{cl} = \prod_{i=1}^N \left(\frac{V}{\lambda^3} \right) = \left(\frac{V}{\lambda^3} \right)^N$$

Come abbiamo precedentemente discusso, la formula per la funzione di partizione $(Z_{cl})_N$ è errata perché cade il teorema di fattorizzazione canonico per il quale deve essere

- $H = \sum_{i=1}^N H_{PS}^i$ per l'hamiltoniana (il che per i gas è vero);
- $P = \prod_{i=1}^N P_i$ per l'operatore statistico (il che non è vero, perché $(Z_{cl})_N$ deve essere moltiplicata per $\frac{1}{N!}$).

Se però si studia il problema nell'*ensemble grande canonico* allora si ottiene un nuovo tipo di fattorizzazione della funzione di partizione. Per vedere come, ricordiamo che nell'insieme canonico si massimizzava l'entropia con le condizioni

$$Tr(P) = 1 \quad Tr(PH) = \langle H \rangle = \langle E \rangle .$$

Ora si introduce come osservabile fisica anche il numero di particelle

$$Tr(PN) = \langle N \rangle$$

essendo N un operatore avente come autovalori il numero di particelle nello stato considerato. In tale stato (all'equilibrio) saranno anche diagonali l'operatore statistico P e l'energia H , cioè avremo che nello stato $|n\rangle$ i valori definiti sono

$$p_n \quad E_n \quad N_n .$$

Inoltre, accanto a $\beta = \frac{1}{kT}$ dovremo considerare anche β' . Scriveremo pertanto per gli autovalori di P e per la funzione di partizione

$$p_n = \frac{e^{-\beta E_n - \beta' N_n}}{Z_G} \quad (1.202)$$

$$Z_G = \sum_n e^{-\beta E_n - \beta' N_n} . \quad (1.203)$$

Nell'ensemble gran canonico, l'equilibrio si realizza non solo attraverso lo scambio di energia con il termostato (come per il canonico), ma anche attraverso scambi di particelle.

Originariamente l'insieme gran canonico è stato introdotto per studiare le reazioni chimiche, dove infatti il numero di particelle cambia; qui lo utilizzeremo per tenere in conto l'identità delle particelle. È chiaro che dobbiamo valutare

il numero di stati che si possono costruire con 0 particelle

il numero di stati che si possono costruire con 1 particella

il numero di stati che si possono costruire con 2 particelle

e così via. Sommiamo dunque, fissato il numero di particelle N , su tutti gli stati possibili, scrivendo

$$Z_G = \sum_{N=0}^{\infty} \sum_n^{(N)} e^{-\beta E_n - \beta' N_n}$$

dove $N = 0$ corrisponde all'assenza di particelle, mentre $N = 1, 2, \dots$ rappresenta il numero di particelle che poi dispongo su tutti gli stati di particella singola in tutti i modi possibili nella seconda sommatoria. Se ora, invece di N_n , scriviamo semplicemente N (questo è il punto importante), avremo

$$Z_G = \sum_{N=0}^{\infty} e^{-\beta' N} \sum_n^{(N)} e^{-\beta E_n} = \sum_{N=0}^{\infty} z^N Z_N \quad (1.204)$$

dove

$$z = e^{-\beta'} \quad Z_N = \sum_n^{(N)} e^{-\beta E_n} .$$

Così facendo ci ritroviamo a dover sommare su un numero di stati chiaramente molto maggiore che nel canonico, ma alla fine le cose risultano in realtà

più semplici.

Come per il canonico anche qui avremo

$$\langle N \rangle = -\frac{\partial}{\partial \beta'} \ln Z_G \quad (1.205)$$

$$\langle E \rangle = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_G \quad (1.206)$$

$$P = \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial V} \ln Z_G \quad (1.207)$$

$$\frac{S}{k} = \ln Z_G + \beta \langle E \rangle + \beta' \langle N \rangle . \quad (1.208)$$

Differenziando l'entropia

$$\begin{aligned} d\left(\frac{S}{k}\right) &= \beta P dV + \beta d\langle E \rangle + \beta' d\langle N \rangle \\ \frac{1}{\beta} d\left(\frac{S}{k}\right) &= T dS = \delta Q = P dV + d\langle E \rangle + \frac{\beta'}{\beta} d\langle N \rangle \end{aligned} \quad (1.209)$$

che esprime il primo principio della termodinamica, con il contributo derivante dallo scambio di particelle. Se prendiamo un sistema isolato meccanicamente e termicamente otteniamo

$$d\langle E \rangle = -\frac{\beta'}{\beta} d\langle N \rangle$$

da cui si ottiene il *potenziale chimico*

$$\mu = -\frac{\beta'}{\beta} = \left(\frac{d\langle E \rangle}{d\langle N \rangle} \right)_{\delta Q=0, dV=0} .$$

Così possiamo alternativamente scrivere

$$Z_G = \sum_n e^{-\beta(E_n - \mu N_n)} .$$

Da notare che

$$\langle N \rangle = -\frac{\partial}{\partial \beta'} \ln Z_G = -\frac{\partial}{\partial z} \ln Z_G \frac{\partial z}{\partial \beta'} = z \frac{\partial}{\partial z} \ln Z_G$$

e qualche volta può essere più comodo lavorare con $z = e^{\mu/kT}$ che con $\langle N \rangle$. In generale però, mentre la temperatura è facilmente misurabile, il potenziale chimico non lo è. Allora conviene generalmente scegliere come variabili indipendenti, dalle quali dipende la funzione di partizione, $T, V, \langle N \rangle$.

1.25 Sistemi di Particelle Identiche

Ricordiamo che l'hamiltoniana di un gas reale è

$$H = \sum_{i=1}^N H_{PS}^{(i)} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} V_{ij}$$

mentre quella di un gas perfetto è

$$H = \sum_{i=1}^N H_{PS}^{(i)} .$$

Un gas reale tende a diventare perfetto se abbastanza diluito.

Trattazione delle particelle identiche secondo la meccanica quantistica.

Sia P_{ij} l'operatore che scambia la particella i con la particella j . Dal momento che H è invariante rispetto allo scambio delle particelle, a causa della simmetria che consegue dall'identità di queste ultime, vale

$$[H, P_{ij}] = 0 .$$

Quindi da

$$H|1, 2, \dots, i \dots j \dots N\rangle = E|1, 2, \dots, i \dots j \dots N\rangle$$

segue che

$$\begin{aligned} H(P_{ij}|1 \dots i \dots j \dots N\rangle) &= P_{ij}H|1 \dots i \dots j \dots N\rangle = \\ &= E(P_{ij}|1 \dots i \dots j \dots N\rangle) = E|1 \dots j \dots i \dots N\rangle . \end{aligned} \quad (1.210)$$

Per estensione, si può introdurre l'operatore P che scambia un numero *qualsunque* di particelle. Infatti una qualunque permutazione di N oggetti può essere ottenuta con un numero opportuno di scambi di 2 oggetti. Chiaramente a causa della simmetria derivante dall'identità delle particelle

$$[H, P] = 0$$

e quindi anche $P|1 \dots N\rangle$ sarà *autostato* di H appartenente allo stesso *autovalore*. Quindi per un dato autovalore E avremo $N!$ *stati degeneri*: si tratta della cosiddetta *degenerazione di scambio*. Tra tutte le possibilità solo due si presentano in natura e cioè sono accettabili soltanto le combinazioni degli $N!$ stati

- completamente simmetrica \rightarrow bosoni \rightarrow spin intero
- completamente antisimmetrica \rightarrow fermioni \rightarrow spin semintero

Per la combinazione simmetrica sar 

$$P_{ij}|1 \cdots N\rangle_S = |1 \cdots N\rangle_S$$

$$P|1 \cdots N\rangle_S = |1 \cdots N\rangle_S \quad \forall P$$

dove lo stato $|1 \cdots N\rangle_S$   una combinazione completamente simmetrica di autostati.

Per la combinazione antisimmetrica (lo stato $|1 \cdots N\rangle_A$   una combinazione completamente antisimmetrica di autostati)

$$P|1 \cdots N\rangle_A = (-1)^P|1 \cdots N\rangle_A$$

dove l'esponente P   il numero di scambi necessario per ottenere lo stato a partire da una disposizione fondamentale, scelta per esempio come $1, 2 \cdots N$

Esempio

Date due particelle in due stati con funzioni d'onda u_a, u_b , lo stato simmetrico normalizzato risulta

$$\Psi_S(1, 2) = \frac{1}{\sqrt{2}} (u_a(1)u_b(2) + u_a(2)u_b(1)) ,$$

mentre lo stato antisimmetrico normalizzato  

$$\Psi_A(1, 2) = \frac{1}{\sqrt{2}} (u_a(1)u_b(2) - u_a(2)u_b(1)) .$$

Si noti che:

- se le funzioni d'onda di particella singola sono le stesse (cio  $u_a = u_b$) allora $\Psi_A = 0$:   il *principio di Pauli*;
- d'altra parte si ottiene $\Psi_S(1, 2) = \sqrt{2}u_a(1)u_a(2)$ che ha normalizzazione sbagliata. Quindi la formula per Ψ_S vale solo se i livelli di particelle singola sono diversi;
- se il numero di permutazioni   pari (dispari) la funzione d'onda del sistema degli N fermioni non cambia (cambia) segno.

Per il sistema di 2 particelle

$$\phi_\alpha(1)\phi_\beta(2) \quad (1.211)$$

è autofunzione dell'hamiltoniana totale. Infatti

$$H\phi_\alpha(1)\phi_\beta(2) = (H_{PS}^1 + H_{PS}^2)\phi_\alpha(1)\phi_\beta(2) = (E_\alpha + E_\beta)\phi_\alpha(1)\phi_\beta(2) .$$

Allo stesso modo anche

$$\phi_\alpha(2)\phi_\beta(1) \quad (1.212)$$

è autofunzione di H

$$H\phi_\alpha(2)\phi_\beta(1) = (H_{PS}^1 + H_{PS}^2)\phi_\alpha(2)\phi_\beta(1) = (E_\beta + E_\alpha)\phi_\alpha(2)\phi_\beta(1) .$$

Scambiando le due particelle, l'autovalore resta lo stesso. Ma gli stati (1.211-1.212) non sono stati simmetrici o antisimmetrici. *Lo spazio di Hilbert relativo a due particelle non è il prodotto dei due spazi di Hilbert relativi a ciascuna particella.*

La combinazione completamente simmetrica delle N particelle è

$$|1, 2 \dots N\rangle = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_P |1, 2 \dots N\rangle .$$

Se i livelli di particella singola sono tutti diversi tutti gli addendi della formula precedente sono distinti e la funzione d'onda avrà $N!$ componenti tutte con lo stesso segno e si ottiene sviluppando un determinante $N \times N$, ma con la regola di mettere il segno $+$ di fronte a tutti i termini dello sviluppo (questo determinante modificato si chiama *permanente*).

La combinazione completamente antisimmetrica è

$$|1, 2 \dots N\rangle = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_{\alpha_1}(1) & \phi_{\alpha_2}(1) & \dots & \phi_{\alpha_N}(1) \\ \phi_{\alpha_1}(2) & \phi_{\alpha_2}(2) & \dots & \phi_{\alpha_N}(2) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \phi_{\alpha_1}(N) & \phi_{\alpha_2}(N) & \dots & \phi_{\alpha_N}(N) \end{vmatrix} \quad (1.213)$$

Dalla forma della funzione d'onda come determinante di Slater è evidente che scambiare due particelle corrisponde a scambiare due righe del determinante e quindi il determinante cambia segno. Inoltre avere due particelle nello stesso

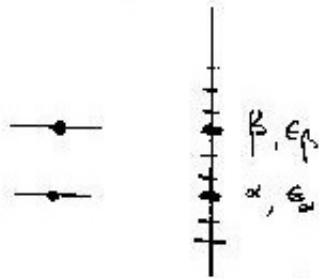


Figure 1.17: gli stati di particella singola.

stato corrisponde ad avere due colonne uguali: il determinante in questo caso è nullo (principio di Pauli).

Sviluppiamo ora un formalismo indipendente da N

Nel caso di N particelle indipendenti

$$H = \sum_{i=1}^N H_{PS}^i$$

e vale

$$H_{PS}|\alpha\rangle = \epsilon_\alpha|\alpha\rangle .$$

In $|\alpha\rangle$ sono contenute le proprietà spaziali e di spin della particella. Inoltre indicheremo con $|s\rangle$ l'autostato dell'hamiltoniana completa del sistema:

$$H|s\rangle = E_s|s\rangle .$$

Gli $|s\rangle$ sono combinazioni lineari simmetrizzate o antisimmetrizzate dei prodotti delle $|\alpha\rangle$ e sono perfettamente definiti quando è dato *l'insieme dei numeri di occupazione* (il *numero di occupazione* ci dice quante volte lo stato di particella singola è occupato):

$$|s\rangle \equiv |\{n_\alpha^{(s)}\}\rangle .$$

Esempi

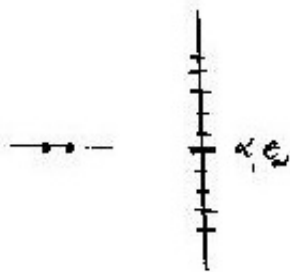


Figure 1.18: due particelle nello stato quantico di particella singola α, ϵ_α .

• Se ho due particelle e ne colloco una sullo stato α e l'altra sullo stato β , come illustrato in fig. 1.17, i numeri di occupazione sono

$$n_1 = 0, n_2 = 0, \dots, n_\alpha = 1, n_{\alpha+1} = 0 \dots n_\beta = 1, n_{\beta+1} = 0 \dots$$

Come si è già visto precedentemente, se le particelle sono bosoni, la funzione d'onda sarà

$$\Psi_S = \frac{1}{\sqrt{2}} (\phi_\alpha(1)\phi_\beta(2) + \phi_\alpha(2)\phi_\beta(1)) ;$$

se sono invece fermioni la funzione d'onda sarà

$$\Psi_A = \frac{1}{\sqrt{2}} (\phi_\alpha(1)\phi_\beta(2) - \phi_\alpha(2)\phi_\beta(1)) .$$

• Se le due particelle occupano entrambe il livello α (fig. 1.18), si tratta necessariamente di bosoni e la funzione d'onda, simmetrica, è

$$\Psi_S = \phi_\alpha(1)\phi_\alpha(2) .$$

• In fig. 1.19 sono riportati gli stati fondamentali bosonico e fermionico nel caso in cui si abbiano 4 particelle.

Perché i numeri di occupazione determinano in modo univoco lo stato? A priori infatti si avrebbero $N!$ stati, ma poiché in natura esistono solo fermioni e bosoni, si prende soltanto una ben specifica combinazione di essi!

Osservazione: per i fermioni la combinazione antisimmetrica coinvolge *tutti* gli $N!$ stati, (infatti lo sviluppo di un determinante $N \times N$ origina

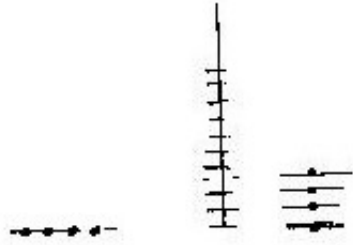


Figure 1.19: lo stato fondamentale bosonico e fermionico per un sistema di 4 particelle.

$N!$ stati), mentre per i bosoni *molti di questi stati possono essere identici* e pertanto vanno inclusi una volta sola. Infatti per i bosoni, fissato il numero di particelle N e un set di numeri di occupazione $n_1, n_2 \dots$ tale che

$$\sum_{i=1}^{\infty} n_i = N$$

il numero di stati che intervengono nella combinazione simmetrica è dato da

$$\frac{N!}{n_1! n_2! \dots n_{\infty}!} .$$

Osserviamo ora che $|s\rangle$ è autostato di H cioè

$$H|s\rangle = E_s|s\rangle$$

e la sua energia è

$$E_s = \sum_{\alpha} n_{\alpha}^{(s)} \epsilon_{\alpha} . \quad (1.214)$$

Inoltre $|s\rangle$ è autostato dell'operatore numero di particelle

$$N|s\rangle = N_s|s\rangle$$

dove $N_s = \sum_{\alpha} n_{\alpha}^{(s)}$ è il numero di particelle dello stato $|s\rangle$. La funzione di partizione gran canonica è

$$Z_G = \sum_s e^{-\beta(E_s - \mu N_s)} . \quad (1.215)$$

Consideriamo allora le relazioni

$$\langle N \rangle = \sum_s p_s N_s = \sum_s p_s \sum_\alpha n_\alpha^{(s)} = \sum_\alpha \sum_s p_s n_\alpha^{(s)} = \sum_\alpha \langle n_\alpha \rangle \quad (1.216)$$

$$\langle E \rangle = \sum_s p_s E_s = \sum_s p_s \sum_\alpha n_\alpha^{(s)} \epsilon_\alpha = \sum_\alpha \epsilon_\alpha \sum_s p_s n_\alpha^{(s)} = \sum_\alpha \epsilon_\alpha \langle n_\alpha \rangle \quad (1.217)$$

che mostrano quanto abbiamo semplificato le cose. Infatti la \sum_s era la somma su tutti gli stati dell'ensemble gran canonico (tutti gli stati con 0 particelle, tutti gli stati con 1 particella, etc.) *mentre* \sum_α *è semplicemente la somma su tutti gli stati di particella singola!* Analoga situazione per la pressione:

$$\begin{aligned} P &= \sum_s p_s \left(-\frac{dE_s}{dV} \right) = \sum_s p_s \sum_\alpha n_\alpha^{(s)} \left(-\frac{d\epsilon_\alpha}{dV} \right) = \\ &= \sum_\alpha \left(-\frac{d\epsilon_\alpha}{dV} \right) \sum_s p_s n_\alpha^{(s)} = \sum_\alpha \langle n_\alpha \rangle \left(-\frac{d\epsilon_\alpha}{dV} \right) \end{aligned} \quad (1.218)$$

quindi anche la pressione dipende dalle proprietà di particella singola.

Dobbiamo pertanto presumere che anche per la funzione di partizione otterremo

$$Z_G = \prod_\alpha Z_\alpha$$

dove però l'indice α non è indice di particella, ma di *stato di particella singola*: si fattorizza, cioè, sugli stati di particella singola. Ciò è assai diverso dal vecchio teorema di fattorizzazione (insieme canonico) dove $Z = \prod_{i=1}^N Z_i$ (i è indice di particella) e dove quindi si fattorizzava sulle particelle non interagenti, costituenti il sistema. Calcoliamo allora la funzione di partizione

$$Z_G = \sum_s e^{-\beta(E_s - \mu N_s)} = \sum_{N=0}^{\infty} z^N Z_N$$

dove Z_N è la funzione di partizione canonica per un fissato numero di particelle N , $z = e^{-\beta'} = e^{\beta\mu}$ e $-\frac{\beta'}{\beta} = \mu$.

Come posso generare tutti gli stati $|s\rangle$ dell'ensemble gran canonico? Dando ai numeri di occupazione tutti i possibili valori. Ergo, e questo è il punto cruciale,

$$\sum_s = \sum_{n_1} \sum_{n_2} \cdots \sum_{n_\infty} .$$

Gli n_α valgono 0 oppure 1 per i *fermioni*, vanno da 0 a ∞ per i *bosoni*.
Scriveremo allora

$$\begin{aligned} & \exp \left[-\beta \left(\sum_{\alpha} n_{\alpha}^{(s)} \epsilon_{\alpha} - \mu \sum_{\alpha} n_{\alpha}^{(s)} \right) \right] = \\ & = \exp \left[-\beta \sum_{\alpha} (\epsilon_{\alpha} - \mu) n_{\alpha}^{(s)} \right] = \prod_{\alpha} e^{-\beta(\epsilon_{\alpha} - \mu) n_{\alpha}} \end{aligned} \quad (1.219)$$

dove nell'ultimo passaggio si è posto n_α in luogo di $n_\alpha^{(s)}$ poiché l'indice s non ha più rilevanza. Finalmente

$$\begin{aligned} Z_G &= \left(\sum_{n_1} e^{-\beta(\epsilon_1 - \mu) n_1} \right) \left(\sum_{n_2} e^{-\beta(\epsilon_2 - \mu) n_2} \right) \dots = \\ &= \prod_{\alpha} \sum_n e^{-\beta(\epsilon_{\alpha} - \mu) n} = \prod_{\alpha} Z_{\alpha} , \end{aligned} \quad (1.220)$$

cioè il risultato che si presumeva di ottenere! Nel caso di fermioni

$$\sum_n \rightarrow \sum_{n=0}^1 ,$$

mentre nel caso di bosoni

$$\sum_n \rightarrow \sum_{n=0}^{\infty} .$$

Ponendo

$$x_{\alpha} = e^{-\beta(\epsilon_{\alpha} - \mu)}$$

la funzione di partizione diventa quindi

$$Z_{\alpha} = \sum_n x_{\alpha}^n = \begin{cases} 1 + x_{\alpha} \\ \frac{1}{1 - x_{\alpha}} \end{cases} = (1 \pm x_{\alpha})^{\pm 1} \quad (1.221)$$

(dove + sta per i fermioni e - per i bosoni.)

Osservazione. Notare che $x_{\alpha} \geq 0$. Inoltre, per il caso dei bosoni, il risultato di cui sopra vale se $x_{\alpha} < 1$ (convergenza della serie geometrica). Se prendiamo i logaritmi di ambo i membri di questa disuguaglianza otteniamo

$$\ln x_{\alpha} = -\beta(\epsilon_{\alpha} - \mu) < 0 .$$

Ora, poiché $\beta > 0$, deve essere $\mu < \epsilon_\alpha$ qualunque sia ϵ_α e siccome il più piccolo degli ϵ_α è ϵ_0 (stato fondamentale) *la condizione sul potenziale chimico nel caso bosonico sarà*

$$\mu < \epsilon_0$$

mentre non esiste alcuna condizione nel caso fermionico.

In conclusione

$$Z_G = \prod_{\alpha} (1 \pm x_{\alpha})^{\pm 1} \quad (1.222)$$

da cui si ritrovano le formule già viste in precedenza

$$\langle E \rangle = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_G = \sum_{\alpha} \langle n_{\alpha} \rangle \epsilon_{\alpha} \quad (1.223)$$

$$\langle N \rangle = -\frac{\partial}{\partial \beta'} \ln Z_G = \sum_{\alpha} \langle n_{\alpha} \rangle \quad (1.224)$$

$$P = \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial V} \ln Z_G = \sum_{\alpha} \langle n_{\alpha} \rangle \left(-\frac{d\epsilon_{\alpha}}{dV} \right). \quad (1.225)$$

Ad esempio per il valor medio del numero di particelle si ha

$$\begin{aligned} \langle N \rangle &= -\frac{\partial}{\partial \beta'} \ln Z_G = -\frac{\partial}{\partial \beta'} \ln \prod_{\alpha} (1 \pm x_{\alpha})^{\pm 1} = \\ &= -\sum_{\alpha} \frac{\partial}{\partial \mu} \ln(1 \pm x_{\alpha})^{\pm 1} \frac{\partial \mu}{\partial \beta'} = \frac{1}{\beta} \sum_{\alpha} \frac{\pm}{1 \pm x_{\alpha}} \left(\pm \frac{\partial x_{\alpha}}{\partial \mu} \right) = \\ &= \frac{1}{\beta} \sum_{\alpha} \frac{1}{1 \pm x_{\alpha}} x_{\alpha} \beta = \sum_{\alpha} \frac{x_{\alpha}}{1 \pm x_{\alpha}} = \sum_{\alpha} \langle n_{\alpha} \rangle \end{aligned} \quad (1.226)$$

con

$$\langle n_{\alpha} \rangle = \frac{1}{x_{\alpha}^{-1} \pm 1} = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_{\alpha} - \mu)} \pm 1} \quad (1.227)$$

che sono le celebri *funzioni di distribuzione di Fermi e di Bose.*

Esempi

- Costruiamo la funzione di partizione nell'ambito dell'ensemble gran canonico per un sistema di fermioni con 4 possibili livelli di particella singola.

La funzione di partizione è

$$Z_G = \sum_{N=0}^{\infty} z^N Z_N$$

dove

$$Z_N = \sum_s^N e^{-\beta E_s}$$

dove la sommatoria è sugli stati con fissato numero N di particelle. Si noti che trattandosi di fermioni il numero massimo di particelle è uguale, per il principio di esclusione di Pauli, al numero di livelli di particella singola. Quindi la somma va da $N=0$ a $N=4$: nei 4 possibili livelli di particella singola, si possono sistemare al più 4 fermioni.

Siano ϵ_α le energie degli stati di particella singola e per comodità indichiamo

$$e^{-\beta \epsilon_\alpha} \equiv y_\alpha .$$

– $N = 0$

In assenza di particelle, l'energia del sistema è nulla ($E_s = 0$). Abbiamo

$$z^0 Z_0 = 1$$

– $N = 1$

Ci sono 4 modi in cui si può sistemare 1 fermione sui 4 livelli di particella singola disponibili. Se la particella si trova sul livello α , l'energia del sistema risulta $E_s = \epsilon_\alpha$. Abbiamo

$$z^1 Z_1 = z (y_1 + y_2 + y_3 + y_4)$$

– $N = 2$

Ci sono 6 modi in cui i 2 fermioni si possono sistemare sui 4 livelli. Se una particella è sul livello α e l'altra sul livello β , l'energia del sistema è $E_s = \epsilon_\alpha + \epsilon_\beta$. Abbiamo

$$z^2 Z_2 = z^2 (y_1 y_2 + y_1 y_3 + y_1 y_4 + y_2 y_3 + y_2 y_4 + y_3 y_4)$$

– $N = 3$

In questo caso ci sono 4 modi in cui i 3 fermioni possono sistemarsi sui 4 livelli di particella singola disponibili. Abbiamo

$$z^3 Z_3 = z^3 (y_1 y_2 y_3 + y_1 y_2 y_4 + y_1 y_3 y_4 + y_2 y_3 y_4)$$

– $N = 4$

L'unica possibilità per sistemare i 4 fermioni nei 4 stati di particella singola è di metterne uno per ogni stato. Abbiamo

$$z^4 Z_4 = z^4 (y_1 y_2 y_3 y_4)$$

Sommando tutti i contributi che sono stati calcolati a fissato numero di particelle, si ottiene allora

$$Z_G = (1 + x_1)(1 + x_2)(1 + x_3)(1 + x_4) \quad (1.228)$$

dove $x_\alpha = zy_\alpha$. È facile infatti verificare come dallo sviluppo dei prodotti che compaiono nella (1.228) si ottengono effettivamente tutti i termini precedentemente calcolati.

- Costruiamo la funzione di partizione nell'ambito dell'ensemble gran canonico per un sistema di bosoni con 2 possibili stati.

Dato che stiamo trattando bosoni, non c'è limite al numero di particelle che possono essere sistemate su ogni livello.

Mentre per $N = 0$ e $N = 1$ si riottengono gli stessi risultati del caso fermionico, per $N = 2$ compaiono termini quadratici, vietati nel caso fermionico e cioè

$$z^2 Z_2 = z^2 (y_1^2 + y_1 y_2 + y_2^2) .$$

Analogamente per $N = 3$

$$z^3 Z_3 = z^3 (y_1^3 + y_1^2 y_2 + y_1 y_2^2 + y_2^3)$$

e così via all'aumentare di N . La funzione di partizione, che si ottiene sommando tutti i termini così calcolati, si può scrivere nella forma

$$Z_G = (1 + x_1 + x_1^2 + x_1^3 + \dots) (1 + x_2 + x_2^2 + x_2^3 + \dots) \quad (1.229)$$

dato che, sviluppando i prodotti, si ottengono i termini precedentemente calcolati. Dalla (1.229) appare evidente come la funzione di partizione si possa quindi scrivere nella forma

$$Z_G = \frac{1}{1 - x_1} \frac{1}{1 - x_2} . \quad (1.230)$$

Rivediamo ora nell'ambito gran canonico i sistemi già esaminati

- Gas

L'hamiltoniana è

$$H_{PS} = \frac{p^2}{2m} + V_c(\vec{x})$$

dove $V_c(\vec{x})$ è il potenziale di confinamento.

Gli stati sono caratterizzati da tre numeri quantici $\vec{n} \equiv (n_1, n_2, n_3)$; inoltre c'è il numero quantico di spin, che è fissato, pertanto quello che interessa è la sua terza componente m_s . Quindi avremo

$$\sum_{\alpha} \equiv \sum_{\vec{n}} \sum_{m_s}$$

$$\epsilon_{\vec{n}} = \sum_{i=1}^3 \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\pi}{a_i} n_i \right)^2 = \frac{(\hbar k_{\vec{n}})^2}{2m} = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\pi}{V^{1/3}} \vec{n} \right)^2 .$$

Si è supposto che il confinamento sia dato da una scatola cubica, il che non è molto restrittivo. Conformemente si è posto $V^{1/3}$ in luogo di a . Per ottenere l'equazione di stato, calcoliamo la pressione

$$\begin{aligned} P &= \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial V} \ln Z_G = \frac{1}{\beta} \sum_{\alpha} \left(\frac{\pm 1}{1 \pm x_{\alpha}} \right) (\pm) \frac{\partial x_{\alpha}}{\partial V} = \\ &= \frac{1}{\beta} \sum_{\alpha} \frac{e^{-\beta(\epsilon_{\alpha}-\mu)}}{1 \pm x_{\alpha}} (-\beta) \frac{\partial \epsilon_{\alpha}}{\partial V} = \sum_{\alpha} \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_{\alpha}-\mu)} \pm 1} \frac{\partial}{\partial V} \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\pi \vec{n}_{\alpha}}{V^{1/3}} \right)^2 \right] = \\ &= \frac{2}{3} \sum_{\alpha} \langle n_{\alpha} \rangle \epsilon_{\alpha} \frac{1}{V} \end{aligned} \quad (1.231)$$

da cui segue

$$PV = \frac{2}{3} \sum_{\alpha} \langle n_{\alpha} \rangle \epsilon_{\alpha} = \frac{2}{3} \langle E \rangle . \quad (1.232)$$

Se si tiene conto della forma classica del teorema di equipartizione dell'energia, che vale per *elevate temperature*,

$$\langle E \rangle = 3 \frac{1}{2} kTN$$

si ottiene l'equazione di stato *classica* dei gas perfetti

$$PV = NkT . \quad (1.233)$$

In generale $\langle E \rangle$ non dipende linearmente da T , ma in modo più complicato. Inoltre (come verrà illustrato in seguito) per i gas perfetti (e pure per i sistemi omogenei) $\ln Z_G \propto V$; quindi derivare rispetto al volume equivale a dividere per V . Si ottiene pertanto

$$PV = kT \ln Z_G ,$$

che è la forma generale per l'equazione di stato dei gas perfetti, mentre la (1.233) vale solo ad alte temperature.

- Corpo nero

In questo caso abbiamo

$$\begin{aligned} \hbar\omega_\alpha &= \epsilon_\alpha \\ \langle E \rangle &= \sum_\alpha \langle n_\alpha \rangle \epsilon_\alpha . \end{aligned}$$

Nella teoria dei calori specifici, sviluppata nell'ensemble canonico, gli n_α rappresentano i cosiddetti modi normali di oscillazione e α è un indice che corre su tutti gli oscillatori. Formalmente la funzione di partizione e le osservabili fisiche sono date da formule identiche a quelle del gas di Bose. In particolare per la funzione di distribuzione si ha

$$\langle n_\alpha \rangle = \frac{1}{e^{\beta\hbar\omega_\alpha} - 1}$$

che è quella bosonica dedotta nell'ambito gran canonico con $\mu = 0$. Pertanto il corpo nero è interpretabile o come onde elettromagnetiche stazionarie oppure come gas 'perfetto' di fotoni (particelle di spin 1). Il fatto che sia $\mu = 0$ deriva dal non poter trattare il numero di bosoni come variabile indipendente. In altre parole

$$\langle N \rangle = \sum_\alpha \langle n_\alpha \rangle$$

non è una costante, come dovrebbe essere una variabile di stato all'equilibrio, ma varia a seconda della temperatura e del volume. Pertanto,

le variabili di stato macroscopiche indipendenti del corpo nero sono soltanto due, e cioè T e V . Per esempio

$$\lim_{T \rightarrow 0} \langle n_\alpha \rangle = 0$$

(a $T = 0$ non c'è campo elettromagnetico e quindi non ci sono fotoni): cioè i fotoni si creano e si distruggono al variare della temperatura. Oppure se si dimezza il volume della cavità la pressione non aumenta, semplicemente si dimezza il numero di fotoni.

Per l'energia e l'impulso dei fotoni vale

$$\epsilon_\alpha = \hbar\omega_\alpha \quad |\vec{p}_\alpha| = \frac{\epsilon_\alpha}{c} .$$

Per calcolare la pressione

$$P = \sum_\alpha \langle n_\alpha \rangle \left(-\frac{d\epsilon_\alpha}{dV} \right)$$

occorre sapere come ϵ_α dipende dal volume V . Vale

$$\vec{p}_\alpha = \hbar\vec{k}_\alpha = \hbar\frac{\pi}{V^{1/3}}\vec{n}_\alpha$$

ergo

$$\epsilon_\alpha = |\vec{p}_\alpha|c = \hbar c \frac{\pi}{V^{1/3}} |\vec{n}_\alpha|$$

$$\frac{d\epsilon_\alpha}{dV} = -\frac{1}{3} \frac{\epsilon_\alpha}{V}$$

e quindi per il gas di fotoni

$$PV = \frac{1}{3} \langle E \rangle . \quad (1.234)$$

Infine, utilizzando la legge di Stefan-Boltzmann

$$\frac{\langle E \rangle}{V} = \sigma' T^4$$

otteniamo

$$P = \frac{1}{3} \sigma' T^4 \quad (1.235)$$

cioè la pressione dipende dalla temperatura e non dal volume, come si era anticipato.

- Onde elastiche nei solidi

In analogia al corpo nero anche qui pensiamo a un gas perfetto di bosoni che chiamiamo fononi. La loro funzione di distribuzione ottenuta dalla Z_G è

$$\langle n_\alpha \rangle = \frac{1}{e^{\beta \hbar \omega_\alpha} - 1}$$

e la loro energia

$$\langle E \rangle = \sum_\alpha \langle n_\alpha \rangle \epsilon_\alpha .$$

Come accade per i fotoni, anche i fononi si creano o si distruggono al variare della temperatura e quindi $\langle N \rangle = \sum_\alpha \langle n_\alpha \rangle$ varia con T e pertanto non si può definire un potenziale chimico.

Poiché $\omega_\alpha = vk_\alpha$ e i k_α sono quantizzati nel volume V , l'equazione di stato è ancora

$$PV = \frac{1}{3} \langle E^* \rangle \quad (1.236)$$

dove $\langle E^* \rangle$ non dipende da T linearmente, ma in modo più complicato.

1.26 Il gas perfetto di particelle nell'insieme grande canonico

Trattiamo ora in modo più completo il sistema del gas perfetto bosonico o fermionico. Consideriamo gli stati $|\alpha\rangle = |\vec{n}, m_s\rangle$, autostati dell'hamiltoniana di particella singola

$$H_{PS} |\vec{n}, m_s\rangle = \epsilon_{\vec{n}} |\vec{n}, m_s\rangle .$$

Come già sappiamo, i loro autovalori dipendono solo da \vec{n}

$$\epsilon_{\vec{n}} = \sum_{i=1}^3 \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\pi}{a_i} n_i \right)^2 = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\pi}{V^{1/3}} \vec{n} \right)^2$$

(dove $n_i = 1, 2, 3 \dots$ e si è assunto che il volume sia cubico). Inoltre è evidente che

$$\langle N \rangle = \sum_\alpha \langle n_\alpha \rangle$$

con

$$\langle n_\alpha \rangle = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_\alpha - \mu)} \pm 1}$$

e quindi la trattazione dei gas di Bose e di Fermi può condursi in parallelo. Pertanto poiché

$$\langle N \rangle = \sum_{\alpha} \cdots = \sum_{m_s} \sum_{\vec{n}} \cdots$$

dove la somma su m_s fornisce un fattore $(2s + 1)$, poiché al cambiare della proiezione dello spin delle particelle l'energia non cambia, ma lo stato sì, avremo passando al continuo (limite macroscopico)

$$\sum_{m_s} \sum_{\vec{n}} \cdots = (2s + 1) \sum_{\vec{n}} \cdots \xrightarrow{\frac{\lambda \ll 1}{a}} (2s + 1) \int d\vec{n} \cdots$$

Come visto in precedenza $d\vec{n} = \frac{d\vec{n}}{dk} d\vec{k}$ conduce alla variabile \vec{k} e così via, e si ottengono pertanto le funzioni densità degli stati seguenti

$$g(\vec{k}) = (2s + 1) \frac{V}{(2\pi)^3} \quad (1.237)$$

$$g(v) = (2s + 1) \frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{m}{\hbar}\right)^3 v^2 \quad (1.238)$$

$$g(\epsilon) = (2s + 1) \frac{V}{(2\pi)^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}} \sqrt{\epsilon} \quad (1.239)$$

$$g(x) = (2s + 1) \frac{V}{\lambda^3} \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sqrt{x} . \quad (1.240)$$

Ricordiamo che il limite macroscopico si ottiene

per a grande
per T grande

Poiché le proprietà quantistiche del gas sono dovute alla identità delle particelle, anche nel limite macroscopico esisterà una regione *classica* e una regione *quantistica*.

Valutiamo ora i valori delle principali osservabili del gas.

In generale i conti si fanno con la variabile adimensionale x (si può anche usare talvolta l'energia ϵ).

Cominciamo con il numero di particelle.

Ricordando che

$$\langle n_{\alpha} \rangle = \frac{1}{z^{-1} e^x \pm 1}$$

si ha

$$\langle N \rangle = \int_0^\infty dx g(x) \frac{z}{e^x \pm z} = (2s+1) \frac{V}{\lambda^3} \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty dx x^{\frac{3}{2}-1} \frac{z}{e^x \pm z}$$

(notare che dopo aver fatto l'integrale in dx si ottiene una funzione solo di z).

Definiamo ora

$$\frac{1}{\Gamma(s)} \int_0^\infty dx x^{s-1} \frac{z}{e^x \pm z} = f_s^\pm(z) \quad (1.241)$$

dove $x = \beta\epsilon$ e $z = e^{\beta\mu}$. In particolare

- Caso fermionico: μ può essere qualunque, allora $z \geq 0$ ($z = 0$ per $\beta\mu \rightarrow -\infty$)
- Caso bosonico: $0 \leq z \leq 1$ esprime la condizione di convergenza della serie. Infatti come abbiamo precedentemente visto per i bosoni si ha

$$e^{-\beta(\epsilon_\alpha - \mu)} \leq 1 \implies \mu \leq \epsilon_0 \implies e^{\beta\mu} \leq e^{\beta\epsilon_0} .$$

Nel limite macroscopico è rigorosamente $\epsilon_0 = 0$, quindi $e^{\beta\mu} \leq 1$. Da $\mu \leq \epsilon_0$ segue allora che $\mu \leq 0$. D'altra parte, l'integrale in dx parte da zero: quindi per i bosoni $z = 1$ è punto singolare.

In sintesi definiamo le funzioni

- Fermi

$$\frac{1}{\Gamma(s)} \int_0^\infty dx x^{s-1} \frac{z}{e^x + z} = f_s^+(z) \quad (1.242)$$

che ha l'integrando regolare, perché $z \geq 0$.

- Bose

$$\frac{1}{\Gamma(s)} \int_0^\infty dx x^{s-1} \frac{z}{e^x - z} = f_s^-(z) \quad (1.243)$$

in cui $e^x - z \geq 0$ poiché $0 \leq z \leq 1$, ma in $z = 1$ c'è un punto singolare.

Cambiando $z \rightarrow -z$ nella funzione f^+ per i fermioni si ottiene la funzione f^- dei bosoni cambiata di segno; vale cioè

$$f_s^-(z) = -f_s^+(-z) .$$

Le due distribuzioni sono quindi date dalla stessa funzione (1.243) per diversi valori di z :

$$0 \leq z \leq 1 \quad \text{Bose} \quad (1.244)$$

$$-\infty \leq z \leq 0 \quad \text{Fermi (cambiato di segno)}.$$

Finalmente per il valor medio del numero di particelle si ha

$$\langle N \rangle = (2s + 1) \frac{V}{\lambda^3} f_{3/2}^\pm(z) \quad (1.245)$$

ricordando che $\Gamma(s) = (s-1)\Gamma(s-1)$ e che $\Gamma(\frac{1}{2}) = \sqrt{\pi}$.

Calcoliamo ora il valor medio dell'energia

$$\langle E \rangle = \sum_{\alpha} \langle n_{\alpha} \rangle \epsilon_{\alpha} . \quad (1.246)$$

Moltiplicando ambo i membri per β otteniamo

$$\beta \langle E \rangle = \frac{3}{2} (2s + 1) \frac{V}{\lambda^3} \frac{1}{\Gamma(5/2)} \int_0^{\infty} x^{\frac{5}{2}-1} \frac{z}{e^x \pm z} dx = \quad (1.247)$$

ergo

$$\frac{2}{3} \beta \langle E \rangle = (2s + 1) \frac{V}{\lambda^3} f_{5/2}^\pm(z) \quad (1.248)$$

D'altronde abbiamo già ottenuto precedentemente che $\frac{2}{3} \langle E \rangle = PV$, purché $\epsilon_{\bar{n}} \propto V^{-\frac{2}{3}}$, ergo

$$PV = \frac{1}{\beta} (2s + 1) \frac{V}{\lambda^3} f_{5/2}^\pm(z) . \quad (1.249)$$

Ma dalla (1.245) si ottiene anche

$$\frac{\langle N \rangle \lambda^3}{(2s + 1)V} = \frac{\lambda^3}{v} = f_{3/2}^\pm(z) \quad (1.250)$$

dove

$$v = \frac{(2s + 1)V}{\langle N \rangle} \quad (1.251)$$

è il volume specifico, cioè il volume a disposizione dell'insieme di particelle con diversa orientazione dello spin. Osserviamo *en passant* che le proprietà

del gas dipendono da T e da v (quindi non separatamente da V e da $\langle N \rangle$, ma dal loro rapporto). Pertanto riscriviamo la (1.249) come segue

$$\frac{PV}{kT} = \langle N \rangle \frac{f_{5/2}^{\pm}(z)}{f_{3/2}^{\pm}(z)} \quad (1.252)$$

che è una nuova espressione dell'equazione di stato dei gas perfetti equivalente alla (1.232). Dalla (1.252) otteniamo anche

$$\frac{PV}{kT} \frac{1}{\langle N \rangle} = \frac{f_{5/2}^{\pm}(z)}{f_{3/2}^{\pm}(z)} = \frac{P}{P_{cl}} \quad (1.253)$$

dove si è tenuto conto che classicamente la pressione è

$$P_{cl} = \frac{\langle N \rangle kT}{V} . \quad (1.254)$$

È importante osservare che

$$\frac{f_{5/2}^{\pm}(z)}{f_{3/2}^{\pm}(z)} \rightarrow 1$$

quando $z \rightarrow 0$ e questo si verifica ad alte temperature dove $\beta \rightarrow 0$, ma $\mu(T) \rightarrow -\infty$ più velocemente tanto per i bosoni che per i fermioni. Quindi la fisica classica viene raggiunta ad alte temperature.

Si noti che dalla (1.254), con l'aiuto della (1.250), segue anche che

$$\frac{\lambda^3}{v} = \frac{P_{cl}}{P} f_{5/2}^{\pm}(z) .$$

Dati il volume specifico e la temperatura, la (1.250), permette di ricavare, ad esempio, la pressione. Questa, per esempio nel caso fermionico, se z è nota può essere ottenuta dalla (1.250) con l'aiuto della fig. 1.20, dove è riportato l'andamento delle $f_s^+(z)$ in funzione della fugacità z .

Nel caso bosonico osserviamo che $z = 1$ è un punto singolare per $f_{1/2}^-(z)$, come appare dalla fig. 1.21, dove sono riportate le $f_s^-(z)$ bosoniche.

Somme sugli stati nella funzione di partizione per il gas perfetto

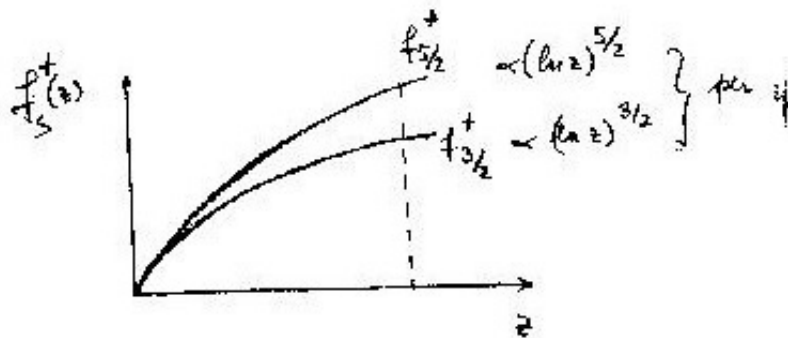


Figure 1.20: l'andamento con la fugacità delle funzioni $f_s^+(z)$.

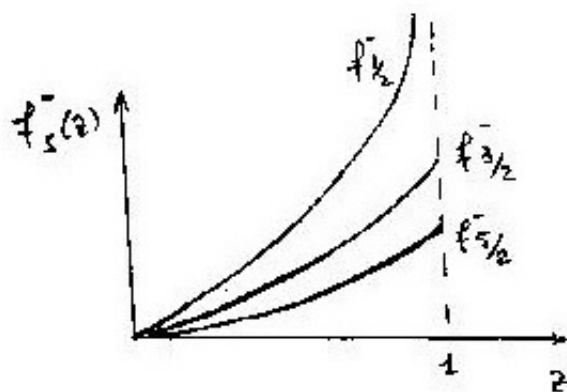


Figure 1.21: l'andamento con la fugacità delle funzioni $f_s^-(z)$

Ricordando l'espressione della funzione di partizione

$$Z_G = \prod_{\alpha} (1 \pm x_{\alpha})^{\pm 1}$$

in cui

$$x_{\alpha} = e^{-\beta(\epsilon_{\alpha} - \mu)} = ze^{-x} \quad x = \beta\epsilon$$

prendendo i logaritmi e tenendo conto che il minimo valore dell'energia è zero, si ottiene

$$\begin{aligned} \ln Z_G &= \pm \sum_{\alpha} \ln(1 \pm x_{\alpha}) = \pm \sum_{m_s} \sum_{\vec{n}} \ln(1 \pm x_{\alpha}) = \\ &= \pm(2s+1) \frac{V}{\lambda^3} \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\infty} dx \sqrt{x} \ln(1 \pm ze^{-x}) . \end{aligned} \quad (1.255)$$

Si nota quindi che il logaritmo della funzione di partizione dipende in modo lineare dal volume e quindi per la pressione si ha

$$P = \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial V} \ln Z_G = \frac{1}{\beta} \frac{1}{V} \ln Z_G \quad (1.256)$$

ergo

$$PV = kT \ln Z_G \quad (1.257)$$

che vale per i gas perfetti, ma più in generale per i sistemi omogenei e che può essere considerata come un terzo modo di esprimere l'equazione di stato dei gas perfetti i primi due essendo dati dalle equazioni (1.252) e (1.232). La (1.257) era stata congetturata precedentemente, ma ora abbiamo effettivamente verificato che per i gas perfetti $\ln Z_G \propto V$.

Ora, integrando per parti

$$\int_0^{\infty} dx \sqrt{x} \ln(1 \pm ze^{-x}) = \frac{2}{3} x^{3/2} \ln(1 \pm ze^{-x}) \Big|_0^{\infty} + \frac{2}{3} \int_0^{\infty} dx x^{3/2} \frac{(\pm)ze^{-x}}{1 \pm ze^{-x}}$$

si ha

$$\begin{aligned} \ln Z_G &= \pm(2s+1) \frac{V}{\lambda^3} \frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{2}{3} \int_0^{\infty} x^{3/2} \frac{(\pm)ze^{-x}}{1 \pm ze^{-x}} dx = \\ &= (2s+1) \frac{V}{\lambda^3} \frac{1}{\Gamma\left(\frac{5}{2}\right)} \int_0^{\infty} \frac{x^{5/2-1}}{e^x \pm z} z dx = \langle N \rangle \frac{v}{\lambda^3} f_{5/2}^{\pm}(z) = \\ &= \langle N \rangle \frac{f_{5/2}^{\pm}(z)}{f_{3/2}^{\pm}(z)} = \langle N \rangle \frac{P}{P_{cl}} . \end{aligned} \quad (1.258)$$

Deduciamo di nuovo per completezza la (1.232)

$$\begin{aligned}
\langle E \rangle &= \sum_{\alpha} \langle n_{\alpha} \rangle \epsilon_{\alpha} \rightarrow \frac{1}{\beta} (2s+1) \frac{V}{\lambda^3} \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\infty} \frac{x^{3/2}}{e^x \pm z} z dx = \\
&= \frac{1}{\beta} (2s+1) \frac{V}{\lambda^3} \frac{3}{2} f_{5/2}^{\pm}(z) = \frac{1}{\beta} \frac{3}{2} \langle N \rangle \frac{f_{5/2}^{\pm}(z)}{f_{3/2}^{\pm}(z)} = \\
&= \frac{1}{\beta} \frac{3}{2} \langle N \rangle \frac{P}{P_{cl}} = \frac{1}{\beta} \frac{3}{2} \langle N \rangle \frac{PV}{\langle N \rangle kT} = \frac{3}{2} PV . \quad (1.259)
\end{aligned}$$

Se poi consideriamo il limite classico della (1.232), mandando $P \rightarrow P_{cl}$ otteniamo il teorema di equipartizione dell'energia classico

$$\langle E \rangle_{cl} = \frac{3}{2} P_{cl} V = \frac{3}{2} \langle N \rangle kT . \quad (1.260)$$

Quindi dalla (1.259) segue

$$\frac{\langle E \rangle}{\langle E \rangle_{cl}} = \frac{f_{5/2}^{\pm}(z)}{f_{3/2}^{\pm}(z)} = \frac{P}{P_{cl}} . \quad (1.261)$$

Concludiamo con l'importante osservazione che a causa dell'andamento delle funzioni f si ottiene che

$$\text{nel caso di fermioni} \quad \frac{P}{P_{cl}} \geq 1 \quad (1.262)$$

$$\text{nel caso di bosoni} \quad \frac{P}{P_{cl}} \leq 1 .$$

Quindi a parità di volume specifico (o di densità) il gas di Fermi è più difficile da comprimere di quello di Bose.

Entropia

$$\begin{aligned}
\left(\frac{S}{k} \right) &= \ln Z_G + \beta \langle E \rangle + \beta' \langle N \rangle = \ln Z_G + \beta \langle E \rangle - \beta \mu \langle N \rangle = \\
&= \frac{PV}{kT} + \frac{3}{2} \frac{PV}{kT} - \ln z \langle N \rangle \quad (1.263)
\end{aligned}$$

dove

$$-\frac{\beta'}{\beta} = \mu \implies \beta' = -\beta\mu = -\ln z .$$

Quindi

$$\frac{1}{\langle N \rangle} \left(\frac{S}{k} \right) = \frac{5}{2} \frac{PV}{kT} \frac{1}{\langle N \rangle} - \ln z = \frac{5}{2} \frac{P}{P_{cl}} - \ln z \quad (1.264)$$

e finalmente

$$\frac{1}{\langle N \rangle} \left(\frac{S}{k} \right) = \frac{5}{2} \frac{f_{5/2}^{\pm}(z)}{f_{3/2}^{\pm}(z)} - \ln z \quad (1.265)$$

formula che è valida negli intervalli

$$\begin{aligned} z &\geq 0 && \text{nel caso di Fermi} \\ 0 \leq z &< 1 && \text{nel caso di Bose} \end{aligned} \quad (1.266)$$

e che esprime l'entropia per particelle solo in funzione della fugacità z . Dalla (1.265) si vede che per $0 \leq z \leq 1$ l'entropia di un gas di fermioni è maggiore dell'entropia di un gas di bosoni.

È interessante osservare che $f_s^+(z)$ e $f_s^-(z)$ sono la continuazione analitica l'una dell'altra (con un cambiamento di segno) e perciò, come già osservato, sono in realtà la stessa funzione:

$$f_s^+(-z) = -f_s^-(z)$$

e obbediscono all'equazione differenziale

$$z \frac{d}{dz} f_s^{\pm}(z) = f_{s-1}^{\pm}(z) . \quad (1.267)$$

Essendo analitiche sono sviluppabili con raggio di convergenza $|z| < 1$, cioè

$$f_s^{\pm}(z) = \sum_n a_n^{\pm} z^n$$

dove

$$a_n^{\pm} = \frac{1}{n!} \left(\frac{d^n f_s^{\pm}(z)}{dz^n} \right)_{z=0}$$

per cui la potenza z^0 non c'è e quindi il primo termine dello sviluppo è data da z . Consideriamo ora la $f_s^-(1)$

$$f_s^-(1) = \frac{1}{\Gamma(s)} \int_0^\infty \frac{x^{s-1}}{e^x - 1} dx = \zeta(s) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^s}$$

dove $\Gamma(s)$ è la funzione Γ di Eulero e $\zeta(s)$ è la funzione ζ di Riemann. Quindi si hanno i seguenti sviluppi in serie, rispettivamente nel caso bosonico e fermionico,

$$f_s^-(z) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{z^n}{n^s} \quad (1.268)$$

$$f_s^+(z) = \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^{n-1} \frac{z^n}{n^s} \quad (1.269)$$

validi per $0 \leq z \leq 1$. Per $z = 1$ ci possono essere divergenze. La funzione di Riemann, è definita per $Re(s) > 1$, mentre l'integrale è definito per $Re(s) > 0$. Dati gli sviluppi in serie per le $f_s^\pm(z)$, si deduce facilmente che vale l'equazione differenziale (1.267).

Calori specifici

A partire dall'espressione dell'energia media,

$$\langle E \rangle = \langle E \rangle_{cl} \frac{f_{5/2}^\pm(z)}{f_{3/2}^\pm(z)}$$

è possibile calcolare il calore specifico

$$C_V = \frac{d\langle E \rangle}{dT}$$

tenendo conto delle espressioni classiche

$$\langle E \rangle_{cl} = \frac{3}{2} \langle N \rangle kT$$

e

$$(C_V)_{cl} = \frac{3}{2} \langle N \rangle k .$$

Si ottiene, omettendo per brevità il simbolo \pm ,

$$\begin{aligned}
\frac{C_V}{(C_V)_d} &= \frac{1}{(C_V)_d} \left[(C_V)_d \frac{f_{5/2}(z)}{f_{3/2}(z)} + \langle E \rangle_d \frac{d}{dT} \left(\frac{f_{5/2}(z)}{f_{3/2}(z)} \right) \right] = \\
&= \frac{f_{5/2}(z)}{f_{3/2}(z)} + T \frac{d}{dT} \left(\frac{f_{5/2}(z)}{f_{3/2}(z)} \right) = \\
&= \frac{f_{5/2}(z)}{f_{3/2}(z)} + T \frac{f'_{5/2}(z) f_{3/2}(z) - f_{5/2}(z) f'_{3/2}(z)}{(f_{3/2}(z))^2} \frac{dz}{dT} \\
&= \frac{f_{5/2}(z)}{f_{3/2}(z)} + \frac{(f_{3/2}(z))^2 - f_{5/2}(z) f_{1/2}(z)}{(f_{3/2}(z))^2} \frac{T}{z} \frac{dz}{dT} \tag{1.270}
\end{aligned}$$

dove, nell'ultimo passaggio, si è utilizzato il fatto che le f soddisfano l'equazione differenziale (1.267). Derivando rispetto alla temperatura T la (1.250), dove la dipendenza da T è contenuta in λ , si ha

$$\begin{aligned}
-\frac{3}{2} \frac{\lambda^3}{v} \frac{1}{T} &= f'_{3/2} \frac{dz}{dT} \\
-\frac{3}{2} \frac{1}{T} f_{3/2} &= f_{1/2} \frac{1}{z} \frac{dz}{dT} \\
\frac{T}{z} \frac{dz}{dT} &= -\frac{3}{2} \frac{f_{3/2}(z)}{f_{1/2}(z)}. \tag{1.271}
\end{aligned}$$

Quindi per il calore specifico si ottiene, ripristinando i $+$ (fermioni) e i $-$ (bosoni),

$$\begin{aligned}
\frac{C_V}{(C_V)_d} &= \frac{f_{5/2}}{f_{3/2}} + \left(1 - \frac{f_{5/2} f_{1/2}}{(f_{3/2})^2} \right) \left(-\frac{3}{2} \frac{f_{3/2}}{f_{1/2}} \right) = \\
&= \frac{5}{2} \frac{f_{5/2}^\pm(z)}{f_{3/2}^\pm(z)} - \frac{3}{2} \frac{f_{3/2}^\pm(z)}{f_{1/2}^\pm(z)}, \tag{1.272}
\end{aligned}$$

una formula molto elegante.

Limite classico

Le varie $f_s^\pm(z)$ vicino all'origine si comportano tutte linearmente (se si considera il primo termine dello sviluppo). Infatti, se $z \leq 1 \leq e^x$, ricordando la definizione della Γ ,

$$\Gamma(s) = \int_0^\infty x^{s-1} e^{-x} dx$$

abbiamo

$$\frac{1}{\Gamma(s)} \int_0^\infty x^{s-1} \frac{z}{e^x \pm z} dx \xrightarrow{z \ll 1} \frac{1}{\Gamma(s)} \int_0^\infty x^{s-1} e^{-x} z dx = z .$$

Allora tutti i rapporti precedentemente considerati tendono a 1

$$\frac{P}{P_{cl}} = 1 \quad \frac{C_V}{(C_V)_{cl}} = 1 \quad \frac{\langle E \rangle}{\langle E \rangle_{cl}} = 1 .$$

Inoltre, nel limite $z \ll 1$

$$\langle n \rangle = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon-\mu)} \pm 1} \xrightarrow{z \ll 1} \frac{1}{e^{\beta(\epsilon-\mu)}} = ze^{-x}$$

otteniamo, cioè, la *distribuzione di Boltzmann*, come se avessimo considerato distinguibili le particelle identiche. Allora, se $z \ll 1$, sarà

$$\frac{\lambda^3}{v} = f_{3/2}(z) \approx z \ll 1$$

dove

$$\lambda = \sqrt{\frac{2\pi\hbar^2}{mkT}} \propto T^{-1/2} .$$

Quindi il limite classico si ottiene o ad *alte temperature* oppure a *basse densità* (*grande volume specifico*).

Per l'entropia nel limite classico $z \ll 1$ otteniamo quindi

$$\frac{1}{\langle N \rangle} \left(\frac{S}{k} \right)_{cl} \xrightarrow{z \ll 1} \frac{5}{2} - \ln z$$

ovvero

$$\left(\frac{S}{k} \right) = \frac{5}{2} \langle N \rangle - \ln(z_{cl}) \langle N \rangle .$$

E poiché

$$z_{cl} = \frac{\lambda^3}{v}$$

si ottiene

$$\left(\frac{S}{k}\right)_{cl} = \left[\frac{5}{2} + \ln\left(\frac{v}{\lambda^3}\right)\right] \langle N \rangle = \left[\frac{5}{2} + \ln\frac{(2s+1)V}{\langle N \rangle \lambda^3}\right] \langle N \rangle$$

che è appunto la formula di Sackur-Tetrode con

- il fattore di spin $(2s + 1)$. Da notare che gli esperimenti erano stati fatti inizialmente con gas bosonici di spin zero e quindi non potevano mettere in evidenza tale fattore.
- il fattore $\langle N \rangle$. Nella formula di Sackur-Tetrode c'è N (e non $\langle N \rangle$), perché è derivata nell'ambito dell'insieme canonico (e non grande canonico). Tuttavia quando $\langle N \rangle \gg 1$, considerare $\langle N \rangle$ o N è lo stesso. Per vederlo, consideriamo la fluttuazione

$$\frac{\Delta N}{\langle N \rangle} \simeq \frac{1}{\sqrt{\langle N \rangle}}$$

che per grandi $\langle N \rangle$ tende a zero, cioè i valori di $\langle N \rangle$ si addensano attorno a un valore che è N . Infatti sappiamo che, essendo β_F il moltiplicatore di Lagrange canonicamente coniugato a F ,

$$(\Delta F)^2 = -\frac{\partial}{\partial \beta_F} \langle F \rangle$$

dove

$$\langle F \rangle = -\frac{\partial}{\partial \beta_F} \ln Z$$

e quindi

$$(\Delta F)^2 = \frac{\partial^2}{\partial \beta_F^2} \ln Z .$$

Nel nostro caso, tenendo conto che

$$\langle N \rangle = (2s + 1) \frac{V}{\lambda^3} f_{3/2}(z)$$

$$z = e^{-\beta'} \implies \frac{\partial z}{\partial \beta'} = -z$$

si ha

$$\begin{aligned}
(\Delta N)^2 &= -\frac{\partial}{\partial \beta'} \langle N \rangle = -\frac{\partial z}{\partial \beta'} \frac{\partial}{\partial z} \langle N \rangle = z \frac{\partial}{\partial z} \langle N \rangle \\
&= (2s+1) \frac{V}{\lambda^3} z \frac{\partial f_{3/2}(z)}{\partial z} = (2s+1) \frac{V}{\lambda^3} f_{1/2}(z) = \\
&= \frac{(2s+1) V}{\langle N \rangle \lambda^3} f_{1/2}(z) \langle N \rangle = \langle N \rangle \frac{f_{1/2}(z)}{f_{3/2}(z)}. \quad (1.273)
\end{aligned}$$

Quindi nella regione classica, in cui

$$\frac{f_{1/2}(z)}{f_{3/2}(z)} = 1$$

si ha

$$\left(\frac{\Delta N}{\langle N \rangle} \right)^2 \simeq \frac{1}{\langle N \rangle} \implies \frac{\Delta N}{\langle N \rangle} \simeq \frac{1}{\sqrt{\langle N \rangle}}.$$

Deduciamo ora la funzione di partizione per l'insieme canonico.

La formula dell'entropia nell'ensemble canonico è

$$\frac{S}{k} = \ln Z_N + \beta \langle E \rangle = \ln Z_N + \frac{3}{2} \frac{P}{P_{cl}} N.$$

Nel *limite classico*, cioè utilizzando il teorema di equipartizione dell'energia per esprimere $\langle E \rangle$, confondendo $\langle N \rangle$ con N e uguagliando con la formula per l'entropia ottenuta nell'ensemble gran canonico, otteniamo

$$\frac{S}{k} = \ln Z_N + \frac{3}{2} N = \frac{5}{2} N + N \ln \frac{(2s+1)V}{N\lambda^3}.$$

Ergo, usando la formula di Stirling,

$$\begin{aligned}
\ln Z_N &= N \left(1 - \ln N + \ln \frac{(2s+1)V}{\lambda^3} \right) = \\
&= -\ln N! + N \ln \frac{(2s+1)V}{\lambda^3} \quad (1.274)
\end{aligned}$$

finalmente si ottiene

$$Z_N = \frac{1}{N!} \left[\frac{(2s+1)V}{\lambda^3} \right]^N \quad (1.275)$$

e così si eliminano i paradossi della teoria di Boltzmann: il fattore $1/N!$, cruciale per eliminare la degenerazione di scambio, appare qui come il fattore necessario per raccordare l'ensemble canonico con quello gran canonico

Il *limite classico* sussiste quando

$$\frac{\lambda^3}{v} \ll f_{3/2}^-(1) \approx 1$$

(precisamente è $f_{3/2}^-(1) = 0.7650$) e quindi

$$kT \gg kT_C = \frac{\hbar^2}{2m} 4\pi \left(\frac{1}{f_{3/2}^-(1)v} \right)^{2/3} .$$

Occorre confrontarsi con T_C (che è una funzione del volume specifico v): se $T \gg T_C$ allora si è nel limite classico. Per le concentrazioni che si incontrano nei solidi T_C è dell'ordine di 10^4 °K, cioè una temperatura molto maggiore della temperatura ambiente e quindi nei solidi *non siamo in condizioni classiche*.

Passiamo ora a studiare le funzioni di distribuzione più in dettaglio.

1.27 Fermioni

La distribuzione di Fermi è

$$\langle n \rangle = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon - \mu)} + 1} .$$

Per poterne mostrare l'andamento in funzione di ϵ , riprendiamo la formula (1.250) che qui riscriviamo

$$\frac{v}{\lambda^3} f_{3/2}^+(z) = 1 .$$

Osserviamo ora che per $T \rightarrow 0$, $z \rightarrow \infty$ e $f_{3/2}^+(z) \simeq (\ln z)^{3/2}$. Pertanto

$$\frac{v}{\lambda^3} f_{3/2}^+(z) \rightarrow \frac{v}{\lambda^3} (\beta\mu)^{3/2}$$

e quindi μ deve tendere a una costante positiva quando la temperatura si annulla, altrimenti violiamo la (1.250), ovvero l'ovvio vincolo che $\langle N \rangle$ non

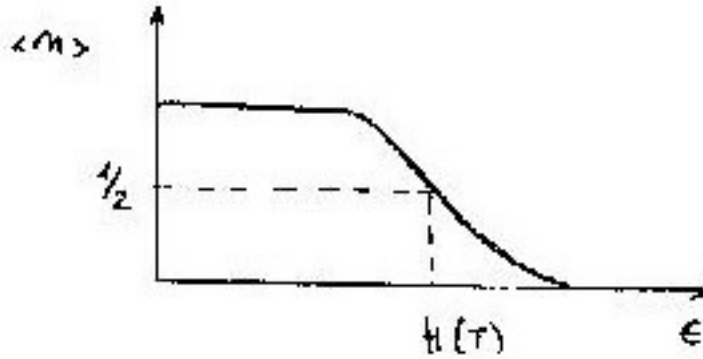


Figure 1.22: la distribuzione di Fermi Dirac

può variare con la temperatura. Per $T = 0$ la distribuzione di Fermi si identifica allora con $\theta(\mu - \epsilon)$, come mostrato in fig. 1.23.

All'aumentare della temperatura, da un lato vengono occupati livelli con energia ϵ sempre maggiore, dall'altro l'area sottesa dalla curva $\sqrt{\epsilon}\langle n \rangle$ deve restare costante. Infatti il numero di particelle è dato da

$$\langle N \rangle = (2s + 1) \frac{V}{(2\pi)^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \int_0^\infty \frac{\sqrt{\epsilon}}{e^{\beta(\epsilon-\mu)} + 1} d\epsilon = \frac{(2s + 1)V}{\lambda^3} f_{3/2}^+(z) .$$

La distribuzione di Fermi sarà allora, per una data T , come in fig. 1.22. Tenendo presente che

- il punto $[\frac{1}{2}, \mu(T)]$ è centro di simmetria della curva
- ovviamente per un sistema fermionico $\langle n \rangle < 1$,

appare chiaro che la curva rappresentante $\langle n \rangle$ deve arretrare all'aumentare di T .

Quindi

- μ diminuisce al crescere di T ;
- man mano che arretra, la curva scende sempre più dolcemente e si comporta come $e^{-\beta(\epsilon-\mu)}$. La differenza tra gas di Bose e di Fermi scompare: si ha la distribuzione di Boltzmann.

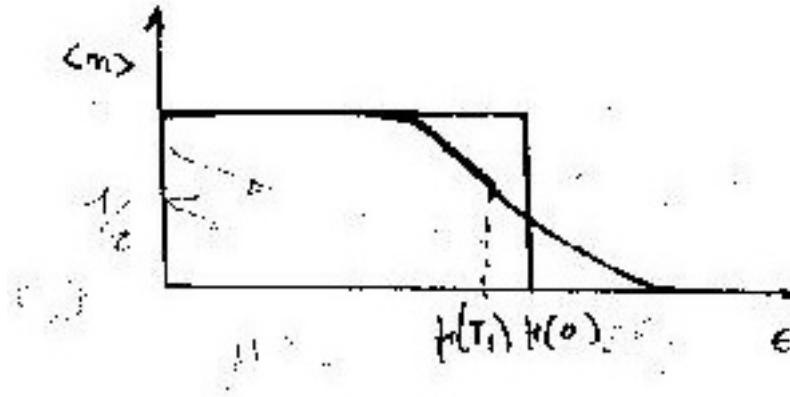


Figure 1.23: il potenziale chimico arretra all'aumentare della temperatura.

- Siccome $\sqrt{\epsilon}$ è una funzione crescente, μ deve variare con T per mantenere inalterato il valore di $\langle N \rangle$. Ricordando che

$$z = e^{\beta\mu} = e^{\mu/kT}$$

si ha dunque

$$\begin{array}{lll}
 T = 0 & z \rightarrow \infty & \mu(0) = \epsilon_F > 0 \\
 T_C > T > 0 & z > 1 & 0 < \mu(T) < \epsilon_F \\
 T = T_C & z = 1 & \mu(T_C) = 0 \\
 T > T_C & z \rightarrow 0 & \mu < 0
 \end{array} \quad (1.276)$$

Determiniamo ora il potenziale chimico a $T = 0$, detto anche energia di Fermi:

$$\epsilon_F = \mu(0) .$$

Se usiamo la distribuzione di Fermi a $T = 0$, otteniamo

$$\langle N \rangle = (2s + 1) \frac{V}{(2\pi)^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \left[\int_0^{\epsilon_F} \sqrt{\epsilon} d\epsilon \right] = \quad (1.277)$$

$$= (2s + 1) \frac{V}{(2\pi)^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \frac{2}{3} \epsilon_F^{3/2} \quad (1.278)$$

quindi

$$\epsilon_F^{3/2} = \frac{\langle N \rangle}{V} \left(\frac{\hbar^2}{2m} \right)^{3/2} \frac{6\pi^2}{2s+1} \quad (1.279)$$

$$\epsilon_F = \frac{\hbar^2}{2m} k_F^2 \quad (1.280)$$

$$k_F = \left(\frac{6\pi^2}{v} \right)^{1/3} \quad (1.281)$$

k_F è detto momento di Fermi ed è simile al momento di Debye che era

$$k_D = \left(6\pi^2 \frac{N}{V} \right)^{1/3} ,$$

ma ora si tiene conto dello spin. Pertanto $\langle N \rangle$ (che deve rimanere costante con la temperatura) dipenderà da $\epsilon_F^{3/2}$ ovvero da k_F^3 .

Vogliamo adesso determinare il potenziale chimico ad altissime temperature dove è valida la distribuzione di Boltzmann

$$\langle n \rangle \simeq e^{-\beta(\epsilon-\mu)} .$$

Si noti che per $T \rightarrow \infty$ μ diventa negativo e deve tendere a $-\infty$, altrimenti, come facilmente si verifica, il numero di particelle diventa infinito (il che è assurdo). Avremo

$$\langle N \rangle \simeq (2s+1) \frac{V}{(2\pi)^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \int_0^\infty \sqrt{\epsilon} e^{-\beta(\epsilon-\mu)} d\epsilon ,$$

da cui

$$1 = v \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{m}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} \frac{e^{\beta\mu}}{\beta^{3/2}} \int_0^\infty e^{-x} \sqrt{x} dx ;$$

quindi

$$e^{-\beta\mu} = \frac{v}{\lambda^3} \quad (1.282)$$

e cioè

$$\mu = -kT \ln \frac{v}{\lambda^3} = -\frac{3}{2} kT \ln kT - kT \ln \left[v \left(\frac{m}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} \right] .$$

Mentre $\langle N \rangle$ ovviamente non dipende dalla temperatura, l'energia del sistema dipende dalla temperatura: per definizione a $T = 0$ l'energia è quella dello stato fondamentale. Per una generica T avremo

$$\begin{aligned} \langle E \rangle &= \sum_{\alpha} \langle n_{\alpha} \rangle \epsilon_{\alpha} = \int_0^{\infty} d\epsilon g(\epsilon) \epsilon \langle n(\epsilon) \rangle = \\ &= (2s+1) \frac{V}{(2\pi)^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \int_0^{\infty} \epsilon \sqrt{\epsilon} \frac{1}{e^{\beta(\epsilon-\mu)} + 1} d\epsilon \end{aligned} \quad (1.283)$$

quindi a $T = 0$

$$\begin{aligned} \langle E \rangle_{T=0} &= (2s+1) \frac{V}{(2\pi)^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \int_0^{\epsilon_F} \epsilon \sqrt{\epsilon} d\epsilon = \\ &= (2s+1) \frac{V}{(2\pi)^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \frac{2}{5} \epsilon_F^{5/2} = E_0 \end{aligned} \quad (1.284)$$

ergo

$$\frac{E_0}{\langle N \rangle} = \frac{3}{5} \epsilon_F .$$

Lo stato fondamentale del gas di Fermi è una sfera determinata dall'equazione

$$\frac{\hbar^2 \vec{k}^2}{2m} = \epsilon_F . \quad (1.285)$$

Quindi, fissata la densità, è noto k_F e di conseguenza anche ϵ_F . Infine, tramite la (1.285), è nota la sfera di Fermi, cioè lo stato fondamentale del sistema. Ogni punto della sfera è uno stato di particella singola in cui stanno $(2s+1)$ fermioni in accordo con il principio di Pauli.

Isoterme

Calcoliamo l'isoterma per $T = 0$, e cioè l'equazione di stato a $T = 0$. Otteniamo

$$PV = \frac{2}{3} \langle E \rangle_{T=0} = \frac{2}{3} E_0 = \frac{2}{5} \langle N \rangle \epsilon_F \quad (1.286)$$

$$\begin{aligned} P &= \frac{2}{5} \frac{\langle N \rangle}{V} \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{6\pi^2}{v} \right)^{2/3} = \frac{2}{5} \frac{\langle N \rangle}{(2s+1)V} \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{6\pi^2}{v} \right)^{2/3} (2s+1) = \\ &= \frac{2}{5} \frac{\hbar^2}{2m} \left(6\pi^2 \right)^{2/3} (2s+1) \frac{1}{v^{5/3}} = \frac{a}{v^{5/3}} . \end{aligned} \quad (1.287)$$

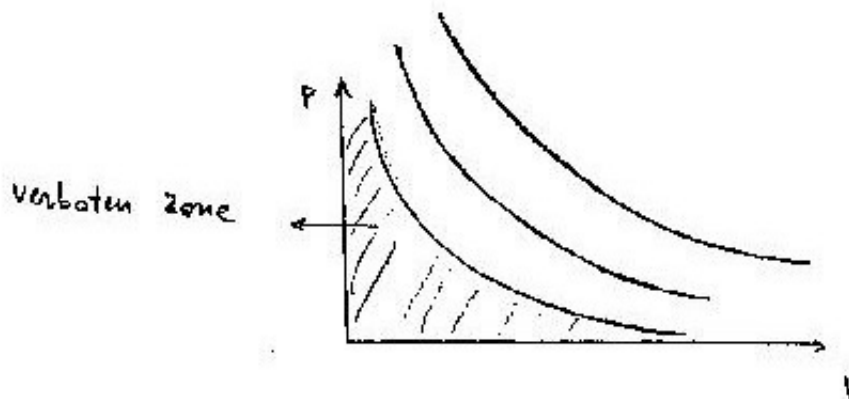


Figure 1.24: le isoterme fermioniche.

Quindi il gas di Fermi quantistico ha un limite inferiore (fig. 1.24) ed è più difficile da comprimere che un gas classico.

Aumentando T , le curve diventano sempre più simili ad iperboli; infatti se calcoliamo l'equazione di stato con la distribuzione di Boltzmann otteniamo

$$\begin{aligned}
 PV &= \frac{2}{3} \langle N \rangle v \frac{1}{(2\pi)^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \int_0^\infty d\epsilon \epsilon^{3/2} e^{-\beta(\epsilon-\mu)} = \\
 &= \frac{2}{3} \langle N \rangle v \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{mkT}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} kT \Gamma\left(\frac{5}{2}\right) e^{\beta\mu} = \\
 &= \langle N \rangle kT
 \end{aligned} \tag{1.288}$$

(dove nell'ultimo passaggio si è fatto uso della (1.282)), cioè

$$P = \frac{\langle N \rangle}{V} kT .$$

Otteniamo quindi un'iperbole che, nel limite $T = 0$, coincide con gli assi.

Si definisce la *temperatura di Fermi* attraverso la relazione

$$\left(\frac{T_F}{T} \right)^{3/2} = (\beta\epsilon_F)^{3/2} = \frac{\lambda^3}{v} \frac{3}{4} \sqrt{\pi} = f_{3/2}^+(z) \frac{3}{4} \sqrt{\pi}$$

che si verifica facilmente; infatti

$$\begin{aligned}
 (\beta\epsilon_F)^{3/2} &= \frac{1}{(kT)^{3/2}} \left(\frac{\hbar^2 k_F^2}{2m} \right)^{3/2} = \frac{1}{(kT)^{3/2}} \left(\frac{\hbar^2}{2m} \right)^{3/2} \frac{6\pi^2}{v} = \\
 &= \frac{6\pi^2}{v} \left(\sqrt{\frac{2\pi\hbar^2}{mkT}} \right)^3 \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \frac{1}{2^{3/2}} = \frac{\lambda^3}{v} \sqrt{\pi} \frac{3}{4} \quad q.e.d. \quad (1.289)
 \end{aligned}$$

Ponendo allora $z = 1$, si ottiene

$$\left(\frac{T_F}{T_C} \right)^{3/2} = \left(\frac{\epsilon_F}{kT_C} \right)^{3/2} = f_{3/2}^+(1) \frac{3}{4} \sqrt{\pi} \quad (1.290)$$

e quindi

$$T_F \simeq 1.01 T_C .$$

Reciprocamente per la temperatura critica, quella in corrispondenza della quale si annulla il potenziale chimico μ fermionico, si ottiene

$$T_C = \frac{\epsilon_F}{k} \left(\frac{4}{3\sqrt{\pi} f_{3/2}^+(1)} \right)^{2/3} .$$

1.27.1 Sviluppo delle $f_s^+(z)$ fermioniche

Abbiamo studiato il gas di Fermi in due situazioni estreme: grandissimi z (quantum gas) e $z \rightarrow 0$ (classical gas). L'andamento delle $f_s^+(z)$ è riportato in fig.1.20

Gli sviluppi per z piccolo (caso quasi classico) possono essere ottenuti dagli sviluppi completi che, come abbiamo visto, sono

$$f_{3/2}^+(z) = \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^{n-1} \frac{z^n}{n^{3/2}}$$

$$f_{5/2}^+(z) = \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^{n-1} \frac{z^n}{n^{5/2}} .$$

Adesso vogliamo ottenere per esempio

$$\frac{P}{P_{cl}} = \frac{f_{5/2}^+}{f_{3/2}^+} = 1 + cz + \dots$$

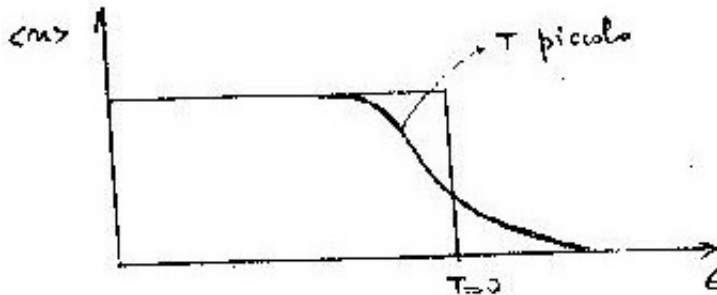


Figure 1.25: La distribuzione di Fermi Dirac.

anche per piccole temperature dove z è grande (il parametro che fa variare z è la temperatura, mentre il volume è fissato).

Se $T \leq T_F$ e vogliamo espandere

$$\langle N \rangle = (2s + 1) \frac{V}{(2\pi)^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \int_0^\infty \frac{\sqrt{\epsilon}}{e^{\beta(\epsilon-\mu)} + 1} d\epsilon \quad (1.291)$$

osserviamo che per $T = 0$ si ha la derivata di un gradino, che fornisce una δ di Dirac, mentre per T piccolo la derivata è sempre molto piccata (fig. 1.25).

Allora poniamoci in generale il problema dello *sviluppo degli integrali fermionici*.

Consideriamo

$$\int_0^\infty dx f(x) \frac{1}{e^{x-y} + 1} = I^+ \quad (1.292)$$

avendo posto $\beta\epsilon = x$ e $\beta\mu = y$. Integriamo per parti, chiamando $F(x)$ la primitiva di $f(x)$ e assumendo che $F(x)$ diverga al più come una potenza per $x \rightarrow \infty$ e inoltre che $F(0) = 0$. Otteniamo allora

$$I^+ = F(x) \frac{1}{e^{x-y} + 1} \Big|_0^\infty + \int_0^\infty F(x) \frac{e^{x-y}}{(e^{x-y} + 1)^2} dx \quad (1.293)$$

e cambiando variabile $x - y = x'$

$$I^+ = \int_{-y}^\infty F(x' + y) \frac{1}{e^{x'} + 1} \frac{1}{e^{-x'} + 1} dx' = \int_{-y}^\infty F(x + y) \frac{1}{e^x + 1} \frac{1}{e^{-x} + 1} dx$$

dove nell'ultimo passaggio si è rinominata x la variabile di integrazione. Sviluppando ora in serie di Taylor $F(x+y)$

$$F(x+y) = \sum_0^{\infty} \frac{F^n(y)}{n!} x^n ;$$

si ha dunque

$$I^+ = \sum_0^{\infty} \frac{F^n(y)}{n!} \int_{-y}^{\infty} x^n \frac{1}{e^x + 1} \frac{1}{e^{-x} + 1} dx = \sum_0^{\infty} a_n(y) F^n(y) \quad (1.294)$$

dove

$$a_n(y) = \int_{-y}^{\infty} \frac{x^n}{n!} \frac{1}{e^x + 1} \frac{1}{e^{-x} + 1} . dx \quad (1.295)$$

Ci interessa lo sviluppo per *grandi* $z = e^y$ cioè per *grandi* y . Quindi possiamo scrivere

$$a_n(y) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{x^n}{n!} \frac{1}{e^x + 1} \frac{1}{e^{-x} + 1} dx - \int_{-\infty}^{-y} \frac{x^n}{n!} \frac{1}{e^x + 1} \frac{1}{e^{-x} + 1} \quad (1.296)$$

Il secondo contributo a a_n della (1.296) è una correzione che diventa sempre più piccola al crescere di y e si comporta come e^{-y} . Quindi i coefficienti a_n sono dati da

$$a_n(y) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{x^n}{n!} \frac{1}{e^x + 1} \frac{1}{e^{-x} + 1} dx \quad (1.297)$$

e non dipendono più da y . Per n dispari, l'integrando che compare nella (1.297) è una funzione dispari, che, integrata su un intervallo simmetrico, dà contributo nullo. Valutiamo ora a_n per n pari. Per $n = 0$ si ha

$$\begin{aligned} a_0 &= \int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{e^x + 1} \frac{1}{e^{-x} + 1} dx = 2 \int_0^{\infty} \frac{1}{e^x + 1} \frac{1}{e^{-x} + 1} dx = \\ &= 2 \int_1^{\infty} \frac{1}{z + 1} \frac{1}{\frac{1}{z} + 1} \frac{1}{z} dz = 2 \int_1^{\infty} \frac{1}{(z + 1)^2} dz = 2 \left. \frac{1}{1 + z} \right|_{\infty}^1 = 1 \end{aligned}$$

dove si è tenuto conto della simmetria dell'integrale e si è fatto il cambio di variabile $e^x = z$. Per n pari qualsiasi, integrando per parti e tenendo conto che (come si è appena calcolato per a_0)

$$\int \frac{1}{(e^x + 1)(e^{-x} + 1)} dx = -\frac{1}{e^x + 1} ,$$

si ha

$$\begin{aligned}
 a_n &= 2 \left\{ -\frac{x^n}{n!} \frac{1}{e^x + 1} \Big|_0^\infty + \int_0^\infty \frac{x^{n-1}}{(n-1)!} \frac{1}{e^x + 1} dx \right\} = \\
 &= 2 \frac{1}{(n-1)!} \int_0^\infty \frac{x^{n-1}}{e^x + 1} = 2 \frac{1}{(n-1)!} \int_0^\infty \frac{x^{n-1}}{e^x - 1} \frac{e^x - 1}{e^x + 1} = \\
 &= 2 \frac{1}{(n-1)!} \int_0^\infty \frac{x^{n-1}}{e^x - 1} \left(1 - \frac{2}{e^x + 1} \right) = \\
 &= 2 \frac{1}{(n-1)!} \left\{ \int_0^\infty \frac{x^{n-1}}{e^x - 1} - 2 \int_0^\infty \frac{x^{n-1}}{e^{2x} - 1} \right\} = 2(1 - 2^{1-n})\zeta(n)
 \end{aligned}$$

ricordando che la ζ di Riemann è definita da

$$\zeta(n) = \frac{1}{\Gamma(n)} \int_0^\infty \frac{x^{n-1}}{e^x - 1} . \quad (1.298)$$

Riassumendo

$$I^+ = \sum_{n=0}^{\infty} a_n F^n(y) \quad (1.299)$$

con

$$a_0 = 1 \quad (1.300)$$

$$a_n = 0 \quad \longleftrightarrow \quad n = 2m + 1 \quad (1.301)$$

$$a_n = 2\zeta(n) (1 - 2^{1-n}) \longleftrightarrow n = 2m \quad (1.302)$$

Possiamo ora calcolare lo sviluppo in serie di $f_{3/2}^+$ e $f_{5/2}^+$

- $f_{3/2}^+$

In questo caso la $f(x)$ della (1.292) è

$$f(x) = \frac{2\sqrt{x}}{\sqrt{\pi}} .$$

Quindi

$$F(x) = \frac{4}{3} \frac{1}{\sqrt{\pi}} x^{\frac{3}{2}}$$

$$F^{(2)}(x) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} x^{-\frac{1}{2}}$$

$$F^{(4)}(x) = \frac{3}{4} \frac{1}{\sqrt{\pi}} x^{-\frac{5}{2}} .$$

Pertanto, tenendo conto che

$$\zeta(2) = \frac{\pi^2}{6}$$

$$\zeta(4) = \frac{\pi^4}{90}$$

si ha

$$\begin{aligned} f_{3/2}^+(z) &\simeq a_0 F(y) + a_2 F^2(y) + a_4 F^4(y) + \dots = \\ &= \frac{4}{3} \frac{1}{\sqrt{\pi}} y^{\frac{3}{2}} \left\{ 1 + \frac{3}{4} \frac{\pi^2}{6} y^{-2} + \frac{\pi^4}{90} \frac{7}{4} \left(\frac{3}{4}\right)^2 y^{-4} + \dots \right\} = \end{aligned} \quad (1.303)$$

$$= \frac{(\ln z)^{\frac{3}{2}}}{\Gamma\left(\frac{5}{2}\right)} \left\{ 1 + \frac{\pi^2}{8} (\ln z)^{-2} + \frac{7\pi^4}{640} (\ln z)^{-4} + \dots \right\} \quad (1.304)$$

• $f_{5/2}^+$

In questo caso

$$f(x) = \frac{4}{3\sqrt{\pi}} x^{\frac{3}{2}} .$$

Quindi

$$F(x) = \frac{8}{15} \frac{1}{\sqrt{\pi}} x^{\frac{5}{2}}$$

$$F^{(2)}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} x^{\frac{1}{2}}$$

$$F^{(4)}(x) = -\frac{1}{2} \frac{1}{\sqrt{\pi}} x^{-\frac{3}{2}} .$$

Perciò si ha

$$\begin{aligned} f_{5/2}^+(z) &\simeq a_0 F(y) + a_2 F^2(y) + a_4 F^4(y) + \dots = \\ &= \frac{8}{15} \frac{1}{\sqrt{\pi}} y^{\frac{5}{2}} \left\{ 1 + \frac{15}{4} \frac{\pi^2}{6} y^{-2} - \frac{\pi^4}{90} \frac{7}{8} \frac{15}{8} y^{-4} + \dots \right\} \end{aligned} \quad (1.305)$$

$$= \frac{(\ln z)^{\frac{5}{2}}}{\Gamma\left(\frac{7}{2}\right)} \left\{ 1 + \frac{5\pi^2}{8} (\ln z)^{-2} - \frac{7\pi^4}{384} (\ln z)^{-4} + \dots \right\} \quad (1.306)$$

Possiamo ora utilizzare questi sviluppi per valutare l'andamento a basse temperature del potenziale chimico, dell'energia, della pressione, del calore specifico e dell'entropia.

- Potenziale chimico

Inserendo nella (1.289) lo sviluppo (1.304) otteniamo

$$\left(\frac{\epsilon_F}{kT}\right)^{\frac{3}{2}} = \frac{3}{4}\sqrt{\pi}f_{3/2}^+(z) = \left(\frac{\mu}{kT}\right)^{\frac{3}{2}} \left[1 + \frac{\pi^2}{8} \left(\frac{kT}{\mu}\right)^2 + \frac{7\pi^4}{640} \left(\frac{kT}{\mu}\right)^4 + \dots\right]$$

e quindi si ottiene

$$\mu = \epsilon_F \left[1 + \frac{\pi^2}{8} \left(\frac{kT}{\mu}\right)^2 + \frac{7\pi^4}{640} \left(\frac{kT}{\mu}\right)^4 + \dots\right]^{-2/3} \quad (1.307)$$

equazione che, risolta iterativamente, fornisce il potenziale chimico. La prima iterazione dà

$$\mu = \epsilon_F ,$$

quindi la seconda iterazione fornisce

$$\mu = \epsilon_F \left[1 + \frac{\pi^2}{8} \left(\frac{kT}{\epsilon_F}\right)^2\right]^{-2/3}$$

e così via

$$\mu = \epsilon_F \left[1 + \frac{\pi^2}{8} \left(\frac{kT}{\epsilon_F \left[1 + \frac{\pi^2}{8} \left(\frac{kT}{\epsilon_F}\right)^2\right]^{-2/3}}\right)^2 + \frac{7\pi^4}{640} \left(\frac{kT}{\epsilon_F \left[1 + \frac{\pi^2}{8} \left(\frac{kT}{\epsilon_F}\right)^2\right]^{-2/3}}\right)^4 + \dots\right]^{-2/3} .$$

Tenendo conto che

$$(1+x)^\alpha = 1 + \alpha x + \dots$$

si ha

$$\mu = \epsilon_F \left[1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{T}{T_F} \right)^2 + \dots \right]. \quad (1.308)$$

Quindi ritroviamo che a $T = 0$ il potenziale chimico coincide con l'energia di Fermi, mentre all'aumentare di T diminuisce.

- Pressione ed energia

Se inseriamo nella (1.261) gli sviluppi (1.306- 1.304) otteniamo

$$\begin{aligned} \frac{P}{P_{cl}} &= \frac{\langle E \rangle}{\langle E \rangle_{cl}} = \frac{f_{5/2}^+(z)}{f_{3/2}^+(z)} = \\ &= \frac{(\ln z)^{5/2} \Gamma\left(\frac{5}{2}\right) \left[1 + \frac{5\pi^2}{8} (\ln z)^{-2} + \dots \right]}{(\ln z)^{3/2} \Gamma\left(\frac{7}{2}\right) \left[1 + \frac{\pi^2}{8} (\ln z)^{-2} + \dots \right]} = \\ &= \frac{2}{5} \frac{\mu}{kT} \left[1 + \frac{\pi^2}{2} \left(\frac{kT}{\mu} \right)^2 + \dots \right]. \end{aligned} \quad (1.309)$$

Infine, sostituendo il potenziale chimico dato dalla (1.308), abbiamo

$$\frac{P}{P_{cl}} = \frac{2}{5} \frac{\epsilon_F}{kT} \left[1 + \frac{5}{12} \pi^2 \left(\frac{T}{T_F} \right)^2 + \dots \right]. \quad (1.310)$$

Se ricordiamo che

$$\langle E \rangle_{cl} = \frac{3}{2} \langle N \rangle kT$$

per il valor medio dell'energia otteniamo

$$\begin{aligned} \langle E \rangle &= \frac{3}{2} \langle N \rangle kT \frac{2}{5} \frac{\epsilon_F}{kT} \left[1 + \frac{5}{12} \pi^2 \left(\frac{T}{T_F} \right)^2 + \dots \right] = \\ &= E_0 \left[1 + \frac{5}{12} \pi^2 \left(\frac{T}{T_F} \right)^2 + \dots \right] \end{aligned} \quad (1.311)$$

dove

$$E_0 = \frac{3}{5} \epsilon_F \langle N \rangle$$

è l'energia del sistema nel suo stato fondamentale a temperatura zero. Pertanto l'equazione di stato

$$PV = \frac{2}{3} \langle E \rangle$$

risulta data dal seguente sviluppo valido a basse temperature

$$P = \frac{\langle N \rangle}{V} \frac{2}{5} \epsilon_F \left[1 + \frac{5}{12} \pi^2 \left(\frac{T}{T_F} \right)^2 + \dots \right] =$$

$$= av^{-5/3} \left[1 + bT^2 v^{4/3} + \dots \right] \quad (1.312)$$

dove si è tenuto conto della dipendenza dell'energia di Fermi dal volume specifico

$$\epsilon_F(v) = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{6\pi^2}{v} \right)^{2/3}$$

e che

$$a = (2s + 1) \frac{2}{5} \frac{\hbar^2}{2m} (6\pi^2)^{2/3} \quad b = \frac{5}{12} \pi^2 \left(\frac{\hbar^2}{2mk} (6\pi^2)^{2/3} \right)$$

- Calore specifico

$$C_v = \frac{d\langle E \rangle}{dT} = E_0 \frac{5}{6} \pi^2 \frac{T}{T_F} \frac{k}{\epsilon_F} + \dots =$$

$$= \frac{3}{5} \epsilon_F \langle N \rangle \frac{5}{6} \pi^2 \frac{T}{T_F} \frac{k}{\epsilon_F} = \langle N \rangle \frac{1}{2} \pi^2 \frac{kT}{T_F} \quad (1.313)$$

Si ottiene quindi che il calore specifico è lineare nella temperatura. In precedenza è stato studiato il calore specifico dei solidi con il modello di Debye, cioè con un modello di oscillatori accoppiati. Nell'espressione del calore specifico, al contributo fononico ora possiamo aggiungere il contributo elettronico (gas di Fermi). Questo significa che stiamo lavorando nell'approssimazione di trascurare le interazioni degli elettroni tra loro (dato che consideriamo gli elettroni come gas perfetto di fermioni) e le interazioni tra i fononi e gli elettroni (dato che il calore specifico del solido è espresso come somma del calore specifico dei fononi e di quello degli elettroni). Quindi si ha

$$\left(\frac{C_V}{3\langle N \rangle k} \right)_{\text{solido}} = \left(\frac{C_V}{3\langle N \rangle k} \right)_{e^-} + \left(\frac{C_V}{3\langle N \rangle k} \right)_{\text{fononi}}$$

$$\begin{aligned}
\left(\frac{C_V}{3\langle N\rangle k}\right)_{e^-} &= \frac{\pi^2 T}{6 T_F} \\
\left(\frac{C_V}{3\langle N\rangle k}\right)_{\text{fononi}} &= \frac{4\pi^4}{5} \left(\frac{T}{T_D}\right)^3 \\
\left(\frac{C_V}{3\langle N\rangle k}\right)_{\text{solido}} &= \frac{\pi^2 T}{6 T_F} + \frac{4\pi^4}{5} \left(\frac{T}{T_D}\right)^3 .
\end{aligned} \tag{1.314}$$

A temperatura ambiente il contributo dei fononi è dominante, dato che

$$T_F \simeq 10^4 - 10^5 \text{ }^\circ K$$

$$T_D \simeq 200 - 300 \text{ }^\circ K$$

(più specificatamente $T_D = 457 \text{ }^\circ K$ nel ferro, $T_D = 343 \text{ }^\circ K$ nel rame, $T_D = 105 \text{ }^\circ K$ nel piombo).

- Entropia

L'entropia risulta

$$\begin{aligned}
\frac{S}{k} \frac{1}{\langle N \rangle} &= \frac{5}{2} \frac{P}{P_{cl}} - \ln z = \\
&= \frac{5}{2} \frac{2}{5} \frac{\epsilon_F}{kT} \left[1 + \frac{5}{12} \pi^2 \left(\frac{T}{T_F}\right)^2 + \dots \right] - \frac{\epsilon_F}{kT} \left[1 - \frac{1}{12} \pi^2 \left(\frac{T}{T_F}\right)^2 + \dots \right] = \\
&= \frac{\epsilon_F}{kT} \left(\frac{\pi^2}{2}\right) \left(\frac{T}{T_F}\right)^2 = \frac{\pi^2 T}{2 T_F} .
\end{aligned} \tag{1.315}$$

Quindi *l'entropia e il calore specifico del gas di Fermi coincidono.*

Infatti le espressioni precedentemente trovate sono sviluppi a basse temperature. Naturalmente non tutti i gas di Fermi si comportano allo stesso modo: le loro proprietà dipendono infatti dalla loro densità, dal tipo di particelle, etc. Non è sempre detto che a basse temperature il gas diventi quantistico. Dipende se prevale la temperatura o il volume specifico, e può anche accadere che la densità vari con la temperatura.

1.28 Bosoni

Nel range $0 \leq z < 1$ valgono le solite equazioni, che sono valide anche per i fermioni:

$$\frac{\lambda^3}{v} = f_{3/2}^-(z) \quad (1.316)$$

$$\frac{P}{P_{cl}} = \frac{\langle E \rangle}{\langle E \rangle_{cl}} = \frac{f_{5/2}^-(z)}{f_{3/2}^-(z)} \quad (1.317)$$

$$\frac{C_V}{(C_V)_{cl}} = \frac{5}{2} \frac{f_{5/2}^-(z)}{f_{3/2}^-(z)} - \frac{3}{2} \frac{f_{3/2}^-(z)}{f_{1/2}^-(z)} \quad (1.318)$$

$$\frac{1}{\langle N \rangle} \frac{S}{k} = \frac{5}{2} \frac{f_{5/2}^-(z)}{f_{3/2}^-(z)} - \ln z. \quad (1.319)$$

Per $z \ll 1$ le $f_s^-(z)$ sono lineari.

Tuttavia se l'equazione

$$\frac{\lambda^3}{v} = \frac{\langle N \rangle \lambda^3}{(2s+1)V} = f_{3/2}^-(z)$$

fosse valida per i bosoni, implicherebbe

$$\frac{\langle N \rangle \lambda^3}{(2s+1)V} \leq 2.612 \equiv f_{3/2}^-(1)$$

cioè a T e V fissati (cioè a v e λ fissati) esisterebbe un *limite superiore* per il numero di particelle: il che è assurdo. Tanto più che si possono collocare infiniti bosoni in un livello. Allora riscriviamo la formula per $\langle N \rangle$ nel modo seguente:

$$\langle N \rangle = \sum_{\alpha} \langle n_{\alpha} \rangle = \langle n_0 \rangle + \sum'_{\alpha} \langle n_{\alpha} \rangle$$

isolando, cioè, il contributo del livello di particella singola più basso. Nel limite macroscopico, ricordando che, per $0 \leq z \leq 1$,

$$\langle n \rangle = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon-\mu)} - 1} = \frac{e^{\beta\mu}}{e^{\beta\epsilon} - e^{\beta\mu}} = \frac{z}{e^x - z}$$

sarà pertanto

$$\langle N \rangle = \langle n_0 \rangle + (2s+1) \frac{V}{\lambda^3} \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_{\epsilon_0}^{\infty} \sqrt{x} \frac{z}{e^x - z} dx \quad (1.320)$$

(l'estremo inferiore dell'integrale deve tenere conto del fatto che abbiamo isolato lo stato di particella singola più basso, che quindi non va contato due volte). Poniamoci nel limite macroscopico, in cui

$$V \rightarrow \infty \quad \langle N \rangle \rightarrow \infty$$

mentre il volume specifico v e il rapporto $\langle N \rangle/V$ tendono a un valore finito. Ricordiamo che *in questo limite*

$$\epsilon_0 = 3 \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\pi}{V^{1/3}} \right)^2 \rightarrow 0 .$$

Ora, tenendo conto della relazione di cui sopra, dividiamo ambo i membri della (1.320) per $\langle N \rangle$, ottenendo

$$1 = \frac{\langle n_0 \rangle}{\langle N \rangle} + \frac{v}{\lambda^3} \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty \sqrt{x} \frac{z}{e^x - z} dx = \frac{\langle n_0 \rangle}{\langle N \rangle} + \frac{v}{\lambda^3} f_{3/2}^-(z) \quad (1.321)$$

Nota. Non bisognerebbe contare il limite inferiore dell'integrale, comunque l'integrando ivi si annulla come \sqrt{x} (tranne che per $z = 1$).

Ora, poiché nel limite macroscopico $\epsilon_0 = 0$, avremo anche quando $T = 0$ ($\beta \rightarrow \infty$) $\lim_{T \rightarrow 0} x = 0$ e quindi

$$\langle n_0 \rangle = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_0 - \mu)} - 1} = \frac{e^{\beta\mu}}{e^{\beta\epsilon_0} - e^{\beta\mu}} = \frac{z}{1 - z} \quad (1.322)$$

e cioè

$$\frac{\langle n_0 \rangle}{\langle N \rangle} = \frac{z}{1 - z} \frac{1}{\langle N \rangle} \rightarrow \begin{cases} 0 & 0 \leq z < 1 \\ > 0 & z = 1 \end{cases} \quad (1.323)$$

(infatti per $z = 1$ sia $\langle N \rangle$ sia $\langle n_0 \rangle$ tendono ad infinito). Ergo

$$0 \leq \frac{\langle n_0 \rangle}{\langle N \rangle} \leq 1 \quad (1.324)$$

come è naturale, trattandosi del rapporto tra il numero di particelle nel livello più basso di particella singola e il numero totale di particelle.

Si ricordi che

$$z = 1 \rightarrow e^{\beta\mu} = 1 \rightarrow \beta\mu = 0 \rightarrow \mu(T_C) = 0 .$$

Avremo allora dalla (1.321)

$$\frac{v}{\lambda^3} f_{3/2}^-(z) = \begin{cases} 1 & 0 \leq z < 1 \\ 1 - \frac{\langle n_0 \rangle}{\langle N \rangle} < 1 & z = 1 \end{cases} \quad (1.325)$$

che sostituisce la relazione

$$\frac{v}{\lambda^3} f_{3/2}^+(z) = 1$$

valida nel caso fermionico. In altre parole, quest'ultima equazione per i bosoni vale solo per $z < 1$. Per $z = 1$ si ha invece

$$\frac{v}{\lambda^3} f_{3/2}^-(1) < 1 \implies \frac{\lambda^3}{v} > f_{3/2}^-(1) = 2.612 .$$

Pertanto l'equazione dei 'valori critici'

$$\frac{\lambda^3}{v} = f_{3/2}^-(1) \quad (1.326)$$

definisce i valori di temperatura e densità che separano la regione gassosa dalla *'regione di condensazione'* dove $\langle n_0 \rangle / \langle N \rangle$ acquista un valore non nullo (*condensazione di Bose Einstein*). Se fisso v parlo di temperatura critica T_C , mentre se fisso T parlo di volume specifico critico v_c ; tanto T_C che v_c corrispondono a $z = 1$ (cioè $z = 1$ si ha o per $T \leq T_C$ o per $v \leq v_c$ e in ambedue i casi si annulla μ). Sono nella regione di condensazione se

$$\begin{cases} T \leq T_C(v) \\ v \leq v_c(T) \end{cases} \quad (1.327)$$

Ora per i fermioni poteva essere $\mu > 0$, mentre per i bosoni la convergenza della serie esprimente Z_G impone $\mu \leq \epsilon_0$ e, nel limite macroscopico, sappiamo che $\epsilon_0 = 0$. Quindi per i bosoni sarà sempre $\mu \leq 0$. Inoltre per $z = 1$ dovendo essere $\mu = 0$, sarà

$$\lim_{T \rightarrow T_C} \mu(T) = 0, \text{ ma anche } \mu(T) = 0 \text{ per } T < T_C$$

e analogamente

$$\lim_{v \rightarrow v_c} \mu(T) = 0, \text{ ma anche } \mu(v) = 0 \text{ per } v < v_c .$$

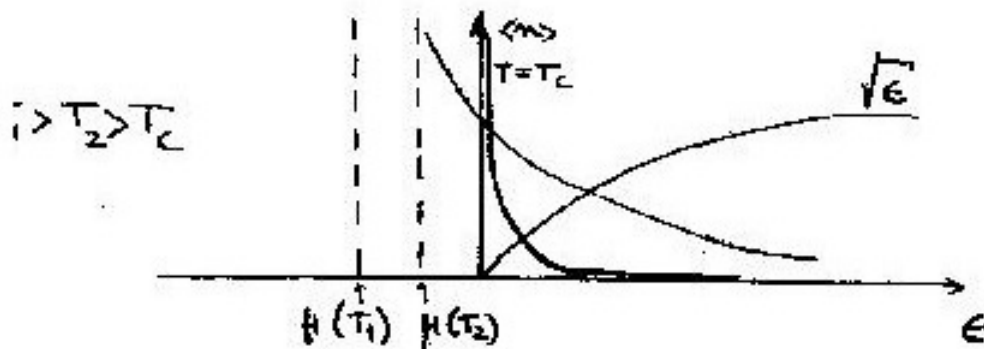


Figure 1.26: variazione della distribuzione di Bose-Einstein con la temperatura. Notare che per $T = T_C$ comincia l'occupazione macroscopica del livello $\epsilon = 0$, nel quale, a $T = 0$, vanno a finire tutte le particelle e allora la distribuzione di Bose-Einstein diventa una δ di Dirac.

Infatti, se μ tornasse ad essere < 0 e $\neq 0$ per $T < T_C$, darebbe luogo a $\langle n_0 \rangle = 0$, il che è assurdo. Avremo allora l'occupazione dei livelli mostrata in fig. 1.26.

L'area sottesa dalla curva $\sqrt{\epsilon} \langle n \rangle$ per $0 \leq \epsilon \leq \infty$ deve rimanere invariata al mutare di T (conservazione del numero di particelle). Per $T > T_C$, $\mu(T)$ si sposta verso sinistra, perché β diminuisce e allora μ aumenta negativamente. Quando $T = T_C$, allora

$$\langle n \rangle = \frac{1}{e^{\beta\epsilon} - 1}$$

che diverge per $\epsilon \rightarrow 0$. È interessante altresì notare che si ha

$$\lim_{T \rightarrow 0} \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \frac{1}{e^{\beta\epsilon} - 1} = \delta(\epsilon) .$$

Invertendo allora la (1.321) otteniamo (fig. 1.27a)

$$\frac{\langle n_0 \rangle}{\langle N \rangle} = \begin{cases} 0 & 0 \leq z < 1 \\ 1 - f_{3/2}^-(1) \frac{v}{\lambda^3} = 1 - \frac{v}{v_c(T)} & z = 1 \end{cases} \quad (1.328)$$

essendo

$$v_c = \left(\frac{\lambda^3}{f_{3/2}^-(1)} \right) .$$

E anche, per $z = 1$, (fig. 1.27b)

$$\frac{\langle n_0 \rangle}{\langle N \rangle} = 1 - \left(\frac{\lambda_c}{\lambda} \right)^3 = 1 - \left(\frac{T}{T_C} \right)^{3/2} \quad (1.329)$$

essendo

$$f_{3/2}^-(1) v = \lambda_c^3$$

ovvero

$$T_C = \frac{2\pi\hbar^2}{mk(vf_{3/2}^-(1))^{2/3}} .$$

Consideriamo ora la pressione.

Per i fermioni si utilizzava direttamente l'equazione

$$PV = \frac{2}{3} \langle E \rangle$$

da cui segue

$$\frac{PV}{kT} = \frac{2}{3} \beta \langle E \rangle = (2s+1) \frac{V}{\lambda^3} f_{5/2}^+(z) .$$

Ora per i bosoni isoliamo il livello di particella singola più basso. Otteniamo

$$\frac{PV}{kT} = \frac{2}{3} \beta \epsilon_0 \langle n_0 \rangle + (2s+1) \frac{V}{\lambda^3} \frac{1}{\Gamma\left(\frac{5}{2}\right)} \int_{\beta \epsilon_0}^{\infty} x^{3/2} \frac{z}{e^x - z} dx$$

da cui

$$\frac{PV}{kT} \frac{1}{\langle N \rangle} = \frac{2}{3} \beta \epsilon_0 \frac{\langle n_0 \rangle}{\langle N \rangle} + \frac{(2s+1) V}{\langle N \rangle} \frac{1}{\lambda^3} \frac{1}{\Gamma\left(\frac{5}{2}\right)} \int_{\beta \epsilon_0}^{\infty} x^{3/2} \frac{z}{e^x - z} dx$$

ovvero

$$\frac{PV}{kT} \frac{1}{\langle N \rangle} = \frac{2}{3} \beta \epsilon_0 \frac{\langle n_0 \rangle}{\langle N \rangle} + \frac{v}{\lambda^3} f_{5/2}^-(z) .$$

Dato che nel limite macroscopico $\epsilon_0 = 0$ si ottiene la stessa equazione di prima: in altre parole lo stato di particella singola di energia più bassa

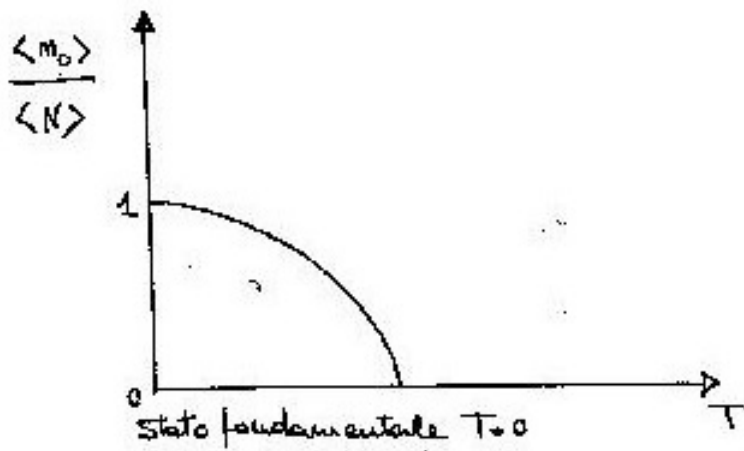
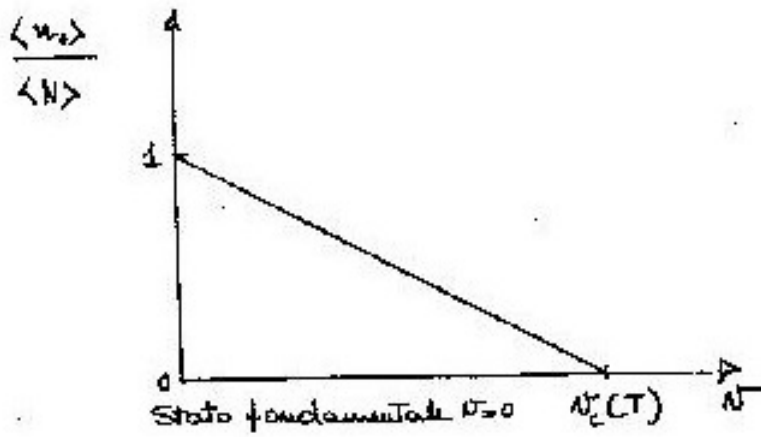


Figure 1.27: l'occupazione macroscopica dello stato fondamentale.

(dove condensano le particelle) *non dà contributo alla pressione*. Vale dunque l'equazione

$$\frac{P}{P_{cl}} = f_{5/2}^-(z) \frac{v}{\lambda^3}.$$

Però quando $z = 1$ occorre sottrarre il numero delle particelle che condensano, perché queste non contribuiscono né all'energia né alla pressione. Avremo quindi complessivamente

$$\frac{P}{P_{cl}} = \frac{\langle E \rangle}{\langle E \rangle_{cl}} = \begin{cases} \frac{f_{5/2}^-(z)}{f_{3/2}^-(z)} < 1 & 0 \leq z < 1 \\ \frac{f_{5/2}^-(1)}{f_{3/2}^-(1)} \left(1 - \frac{\langle n_0 \rangle}{\langle N \rangle}\right) = \frac{f_{5/2}^-(1)}{f_{3/2}^-(1)} \frac{v}{v_c} = \frac{f_{5/2}^-(1)}{f_{3/2}^-(1)} \left(\frac{T}{T_C}\right)^{3/2} & z = 1 \end{cases} \quad (1.330)$$

Quest'ultima vale ovviamente solo per $T < T_C$ e $v < v_C$. Tenendo presente l'andamento per $0 \leq z \leq 1$ della $f_s^-(z)$, ne segue che

$$\frac{f_{5/2}^-(z)}{f_{3/2}^-(z)} \leq 1$$

e quindi per un *gas di bosoni*

$$\frac{P}{P_{cl}} \leq 1$$

mentre per un *gas di fermioni* si era visto che

$$\frac{P}{P_{cl}} \geq 1.$$

Esploriamo ora la dipendenza di P da v a T fissata.

- Se siamo nella regione gassosa (e cioè $0 \leq z < 1$) allora

$$\begin{aligned} P &= P_{cl} \frac{f_{5/2}^-(z)}{f_{3/2}^-(z)} = \frac{\langle N \rangle kT}{V} \frac{f_{5/2}^-(z)}{f_{3/2}^-(z)} = \\ &= (2s+1) \frac{kT}{v} \frac{f_{5/2}^-(z)}{f_{3/2}^-(z)} \simeq \frac{(2s+1)}{v} kT \end{aligned} \quad (1.331)$$

dove l'ultimo passaggio vale nel limite per $T \rightarrow \infty$, cioè $z \rightarrow 0$. Abbiamo pertanto qui delle curve che assomigliano *tanto più alle iperboli classiche quanto più T è elevata*.

- Se siamo invece nella regione condensata ($z = 1$), una zona raggiunta o per $T \leq T_C$ o per $v \leq v_c$, allora

– se $v = v_c$, dalla

$$P = P_{cl} \frac{f_{5/2}^-(1) v}{f_{3/2}^-(1) v_c}$$

segue

$$\frac{P}{P_{cl}} = \frac{f_{5/2}^-(1)}{f_{3/2}^-(1)} \simeq \frac{1}{2} .$$

– se $v < v_c$ allora, sostituendo il valore esplicito di v_c , otteniamo

$$\begin{aligned} P &= \frac{\langle N \rangle kT}{V} \frac{f_{5/2}^-(1)}{f_{3/2}^-(1)} \frac{f_{3/2}^-(1)}{\lambda^3} \frac{(2s+1)V}{\langle N \rangle} = \\ &= (2s+1) \frac{kT}{\lambda^3} f_{5/2}^-(1) = (2s+1) \left(\frac{m}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} (kT)^{5/2} f_{5/2}^-(1) \end{aligned}$$

che, per T fissata, è una costante indipendente da v .

– vediamo ora la ‘*transition line*’, la linea che nel piano (P, v) divide la regione gassosa dalla regione condensata. Prendiamo allora l'equazione (1.330) valida per $0 \leq z < 1$ e estrapoliamola al border ($z = 1, T = T_C$).

‘*Natura non facit saltus*’.

Otteniamo

$$P = (2s+1) \frac{1}{v} \frac{2\pi\hbar^2}{m} \frac{1}{(v f_{3/2}^-(1))^{2/3}} \frac{f_{5/2}^-(1)}{f_{3/2}^-(1)}$$

ovvero

$$P = (2s+1) \frac{2\pi\hbar^2}{m} \frac{f_{5/2}^-(1)}{[f_{3/2}^-(1)]^{5/3}} \frac{1}{v^{5/3}}$$

(illustrata in fig. 1.28) che ovviamente non è una isoterma, ma il luogo dei punti dove ciascuna isoterma bosonica ha un *kink*

- 1) = $P_{cl}(T_2)$
- 2) = $\frac{1}{2} P_{cl}(T_1)$
- 3) = $P_{cl}(T_c)$
- 4) = $\frac{1}{2} P_{cl}(T_2)$

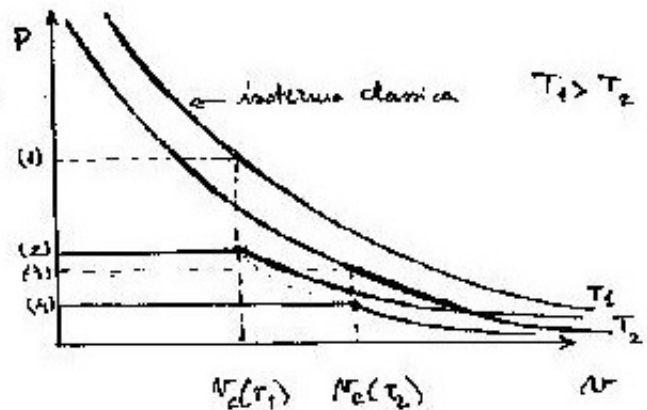


Figure 1.28: le isoterme bosoniche.

(un punto in cui la derivata prima è discontinua). Questa è la “transition line”. Anzitutto osserviamo che l’equazione di stato per grandi T tende all’isoterma classica, cioè

$$P = \frac{1}{v} kT ;$$

ovviamente più T è elevata più l’iperbole sta in alto.

Inoltre anche per $v > v_c$ la $P(v)$ tende all’isoterma classica. Quando v diminuisce ci si avvicina a v_c che è funzione di T : più T è grande, più v_c è piccolo. Se $T_1 > T_2 \rightarrow v_c(T_1) < v_c(T_2)$. Quando si giunge a $v = v_c$, la pressione è circa metà della corrispondente pressione classica. Non esiste una ‘verboten zone’, ma esiste *sempre* una zona condensata.

Consideriamo ora il calore specifico a volume costante. Anche qui si hanno due espressioni:

$$\frac{C_V}{(C_V)_{cl}} = \frac{5 f_{5/2}^-(z)}{2 f_{3/2}^-(z)} - \frac{3 f_{3/2}^-(z)}{2 f_{1/2}^-(z)}$$

vale per $z < 1$. Per il caso $z = 1$, invece, a partire dalla (1.330), si ha

$$\langle E \rangle = \langle E \rangle_{cl} \frac{f_{5/2}^-(1)}{f_{3/2}^-(1)} \left(\frac{T}{T_C(v)} \right)^{3/2} = (C_V)_{cl} \frac{f_{5/2}^-(1)}{f_{3/2}^-(1)} \left(\frac{T}{T_C(v)} \right)^{3/2} T \quad (1.332)$$

dove si è tenuto conto che classicamente

$$\langle E \rangle_{cl} = (C_V)_{cl} T$$

poiché

$$3 \langle N \rangle \frac{1}{2} kT = \langle E \rangle_{cl} .$$

Quindi otteniamo

$$C_V = (C_V)_{cl} \frac{f_{5/2}^-(1)}{f_{3/2}^-(1)} \frac{5}{2} \left(\frac{T}{T_C(v)} \right)^{3/2}$$

e pertanto infine

$$\frac{C_V}{(C_V)_{cl}} = \begin{cases} \frac{5}{2} \frac{f_{5/2}^-(z)}{f_{3/2}^-(z)} - \frac{3}{2} \frac{f_{3/2}^-(z)}{f_{1/2}^-(z)} & z < 1 \\ \frac{5}{2} \frac{f_{5/2}^-(1)}{f_{3/2}^-(1)} \left(\frac{T}{T_C(v)} \right)^{3/2} & z = 1 \end{cases} \quad (1.333)$$

mostrato in fig. 1.29. È di grande bellezza osservare che per $z = 1$ ($T = T_C$) le due espressioni coincidono (ma non le loro derivate). Ciò dà luogo all'andamento di C_v con T illustrato in fig. 1.29 (λ point).

Alcune osservazioni:

1. La trattazione esposta dei gas fermionico e bosonico trascura l'interazione tra le particelle costituenti il gas: non è pertanto in grado di spiegare la transizione da gas a liquido che dipende in modo cruciale da tale interazione.

La condensazione di Bose-Einstein non si vede in genere in natura, perché è mascherata da altri fenomeni, quali appunto passaggi di stato (ma recentemente è stata osservata!). Qualcosa di analogo si può

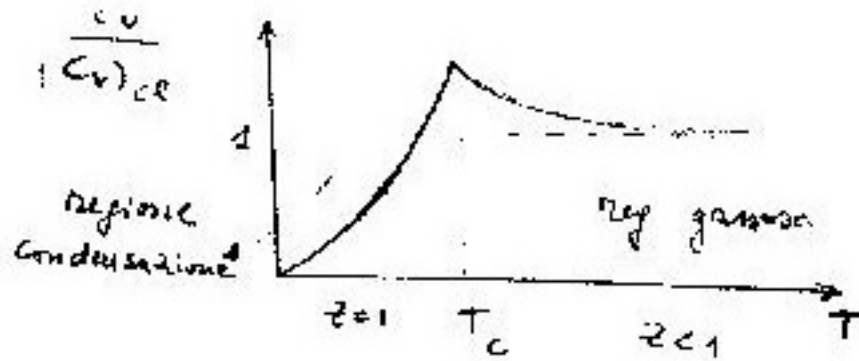


Figure 1.29:

trovare nei gas nobili, che in prima approssimazione non interagiscono: per esempio l' 4He ad una certa temperatura diventa superfluido, transizione che è collegata alla condensazione di Bose-Einstein. Il calore specifico dell' 4He , secondo quanto fornito dall'esperimento, ha infatti l'andamento mostrato in fig. 1.30.

Inserendo i valori appropriati per l' 4He nella formula

$$\lambda_c^3 = \left(\frac{2\pi\hbar^2}{mkT_c} \right)^{3/2} = f_{3/2}(1)v$$

si ottiene $T_c = 3.14 \text{ } ^\circ K$, mentre sperimentalmente è $T_c = 2.17 \text{ } ^\circ K$; ma ovviamente a basse temperature 4He non è un gas, ma un fluido (o un superfluido) e questo perché le interazioni (che noi abbiamo trascurato) esistono e bisogna tenerne conto.

2. Per i gas di fononi e fotoni, si è visto che $\mu = 0$ e pertanto il potenziale chimico non può essere considerato un parametro indipendente. Infatti, se diminuisco la temperatura i fotoni e i fononi spariscono nel vuoto, anziché condensare nel livello di particella singola di energia più bassa, fino a che, a $T = 0$, non ci sono più né fotoni, né fononi.

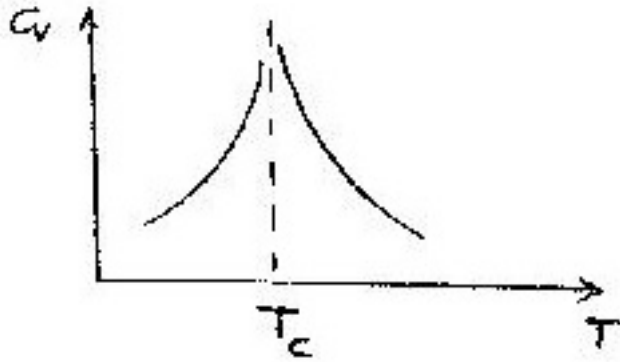


Figure 1.30:

3. Si abbia un gas in condizioni normali di temperatura e pressione. Supponiamo sia bosonico e con costituenti aventi spin zero. Si applicano formule quantistiche o classiche?

Se $\frac{\lambda^3}{v} \ll 1$ si ha comportamento classico
 Se $\frac{\lambda^3}{v} \simeq 1, > 1$ si ha comportamento quantistico.

Lavoriamo a pressione di 1 atmosfera e a temperatura ambiente $T = 300 \text{ }^\circ\text{K}$, $kT = 0.025\text{eV}$. Ricordiamo che una grammomolecola di gas occupa un volume $V_m = 22.4 \text{ l}$. Quindi

$$\frac{\langle N \rangle}{V} = \frac{N_a}{V_m} = \frac{6 \times 10^{23}}{2.24 \times 10^4 \text{ cm}^3} = 2.68 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3} .$$

Calcoliamo λ^3 per $m = m_0$, cioè per l'unità di massa atomica

$$m_0 = \frac{1}{12} m_{12\text{C}} = \frac{931.6}{c^2} \text{ MeV}$$

$$\lambda^3 = \left(\frac{2\pi\hbar^2 c^2}{m_0 kT} \right)^{3/2} = 1.071 \text{ \AA}^3 .$$

Ergo si ha un comportamento classico, dato che

$$\frac{\lambda^3}{v} = 2.87 \times 10^{-5} \ll 1$$

Se invece di m_0 consideriamo la massa dell'elettrone, λ^3/v aumenta di un fattore $(2000)^{3/2}$. Se si considerano gli elettroni di valenza di un elemento monovalente, si ha un elettrone per atomo. Quindi si ottiene

$$\frac{1}{v} = \frac{\langle N \rangle}{V} \approx \frac{1}{10} N_a = 6 \times 10^{22} \text{cm}^{-3} .$$

In questo caso si ottiene dunque un comportamento quantistico, dato che

$$\frac{\lambda^3}{v} = 25.54 \gg 1 .$$

Chapter 2

Molecole

Una molecola è formata da nuclei ed elettroni, ovvero da un insieme di atomi.
La sua hamiltoniana è

$$H = K + V ,$$

dove

$$K = K_e + K_N$$

è l'energia cinetica e

$$V = V_e + V_N + V_{eN}$$

è l'energia potenziale.

L'hamiltoniana della molecola è quindi somma di cinque termini:

$$H = K_e + K_N + V_e + V_N + V_{eN}$$

dove

$$K_e = \sum_i \frac{\vec{p}_i^2}{2m_e}$$

è l'energia cinetica degli elettroni,

$$K_N = \sum_{\alpha} \frac{\vec{P}_{\alpha}^2}{2M_{\alpha}}$$

è l'energia cinetica dei nuclei e

$$V_e = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}$$

è il potenziale repulsivo coulombiano fra gli elettroni. Per l'interazione fra i nuclei trascuriamo la forza nucleare (10^{-13} cm), ma consideriamo quella coulombiana (nelle molecole i nuclei sono molto distanti). Questa si lascia scrivere nella forma

$$V_N = \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta} e^2}{|\vec{R}_{\alpha} - \vec{R}_{\beta}|}.$$

Inoltre

$$V_{eN} = - \sum_{i,\alpha} \frac{Z_{\alpha} e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_{\alpha}|}$$

è il potenziale attrattivo coulombiano fra elettroni e nuclei. Si noti che in V_{eN} non c'è il fattore 1/2 perché non esiste il *double counting*.

2.1 Approssimazione adiabatica

Si pone

$$H = K_N + H_e ,$$

dove H_e è l'hamiltoniana degli elettroni. E' $\langle K_e \rangle \gg \langle K_N \rangle$. Infatti nel sistema del baricentro

$$\frac{p_i^2/2m}{P_{\alpha}^2/2M_{\alpha}} \simeq \frac{M_{\alpha}}{m} \simeq 2000A ,$$

dove A è il numero di massa; quindi

$$\frac{\langle K_e \rangle}{\langle K_N \rangle} \lesssim 2000A .$$

Allora in prima approssimazione si può trascurare K_N e risolvere H_e .

Consideriamo le coordinate dei nuclei come parametri: quindi anche V_N è una costante.

L'equazione agli autovalori di H_e è

$$H_e(\vec{R})|\psi_n(\vec{R})\rangle = E_n(\vec{R})|\psi_n(\vec{R})\rangle$$

mentre la funzione d'onda è

$$\langle \vec{r} | \psi_n(\vec{R}) \rangle = \psi_n(\vec{r}, \vec{R}) .$$

Una volta trovati gli autovalori $E_n(\vec{R})$ si studia il loro andamento in funzione della posizione dei nuclei.

Quanti sono i parametri? Per una molecola biatomica uno solo: $R = |\vec{R}_1 - \vec{R}_2|$. Infatti l'energia dipenderà soltanto dalla distanza relativa dei due nuclei e non dalla loro posizione assoluta nello spazio o dalla orientazione del vettore $\vec{R} = \vec{R}_1 - \vec{R}_2$. Avremo quindi la situazione illustrata in Fig. 2.1.

Le curve più in alto corrispondono al caso in cui le molecole non si formano. Le curve più in basso corrispondono agli stati legati: quella inferiore allo stato fondamentale, le altre agli stati eccitati.

Osservazioni:

1. il caso descritto vale per una molecola biatomica: con tre o più atomi le cose si complicano;
2. il calcolo fornisce non solo le energie elettroniche, ma anche il *size* della molecola.

Se si vuole tenere in conto anche la dinamica nucleare, allora si parte dalla Hamiltoniana

$$H = K_N + H_e \longrightarrow \text{autofunzioni } \phi_\nu(\vec{r}, \vec{R}) .$$

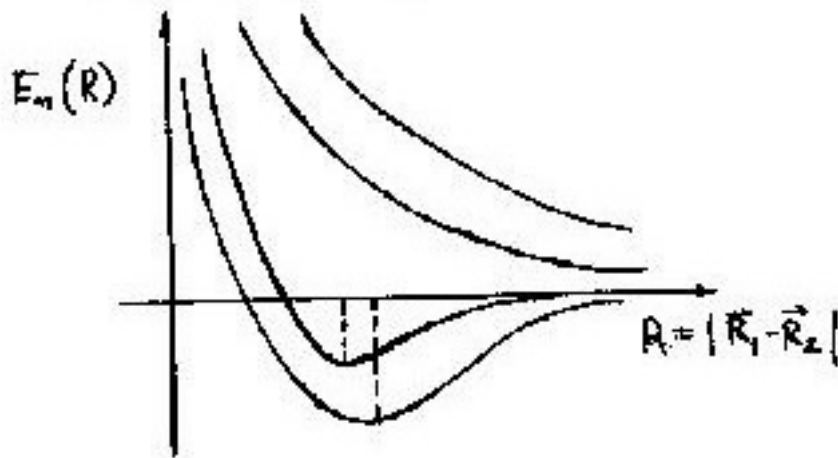


Figure 2.1: Andamento degli autovalori della molecola di idrogeno in funzione della distanza R fra i nuclei.

Se abbiamo già risolto il problema relativo ad H_e allora conosciamo le $\psi_n(\vec{r}, \vec{R})$ che formano una base ONC. Quindi:

$$\phi_\nu(\vec{r}, \vec{R}) = \sum_n f_{n,\nu}(\vec{R}) \psi_n(\vec{r}, \vec{R}) .$$

L'equazione agli autovalori sarà pertanto

$$\begin{aligned} (K_N + H_e - E_\nu) \phi_\nu(\vec{r}, \vec{R}) &= (K_N + H_e - E_\nu) \sum_n f_{n,\nu}(\vec{R}) \psi_n(\vec{r}, \vec{R}) \\ &= \sum_n (K_N + H_e - E_\nu) f_{n,\nu}(\vec{R}) \psi_n(\vec{r}, \vec{R}) = 0 . \end{aligned}$$

Da questa equazione possiamo ricavare un sistema moltiplicando a sinistra per $\psi_{n'}^*(\vec{r}, \vec{R})$ e integrando su \vec{r} .

Ora l'operatore energia cinetica K_N agisce sia su $f_{n,\nu}(\vec{R})$ che su $\psi_n(\vec{r}, \vec{R})$. Se K_N agisse solo su $f_{n,\nu}(\vec{R})$, e non su $\psi_n(\vec{r}, \vec{R})$, allora le equazioni si disaccoppierebbero poiché

$$\int \psi_{n'}^*(\vec{r}, \vec{R}) \psi_n(\vec{r}, \vec{R}) d\vec{r} = \delta_{nn'} ,$$

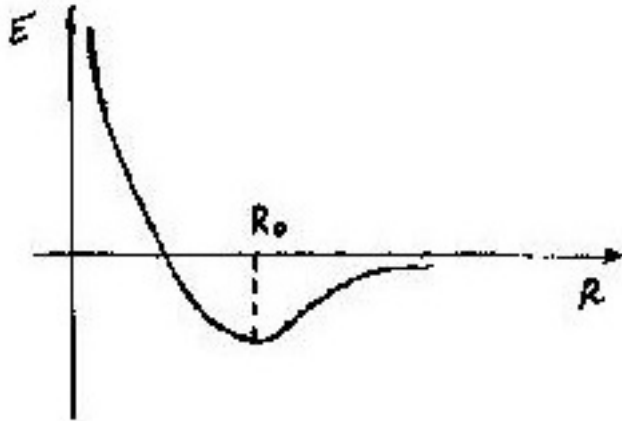


Figure 2.2: Energia dello stato fondamentale della molecola di idrogeno in funzione della distanza R fra i nuclei.

ma così non è.

Per trovare un'equazione che descriva solo il moto nucleare occorre fare l'ipotesi che K_N non agisca sulle funzioni d'onda elettroniche $\psi_n(\vec{r}, \vec{R})$.

Per risolvere il problema si fissa \vec{R} sulla configurazione di equilibrio (minimo) dello stato fondamentale di H_e , diciamolo $\vec{R} = \vec{R}_0$ (fig. 2.2), e allora le equazioni si disaccoppiano

$$\left[K_N + E_n(\vec{R}) - E_\nu \right] f_{n,\nu}(\vec{R}) = 0$$

(il termine $E_n(\vec{R})$ gioca il ruolo di energia potenziale) ovvero:

$$\left[K_N + E_n(\vec{R}) \right] f_{n,\nu}(\vec{R}) = E_{n,\nu} f_{n,\nu}(\vec{R}) .$$

Praticamente abbiamo sostituito $H = K_N + H_e$ con $K_N + E_n(\vec{R})$. Questo modo di procedere è l'approssimazione adiabatica e va ripetuto per ogni stato eccitato.

Ovviamente se si trascura l'energia cinetica dei nuclei questi stanno fermi a distanza R_0 e diventano classici. Se invece consideriamo l'energia cinetica

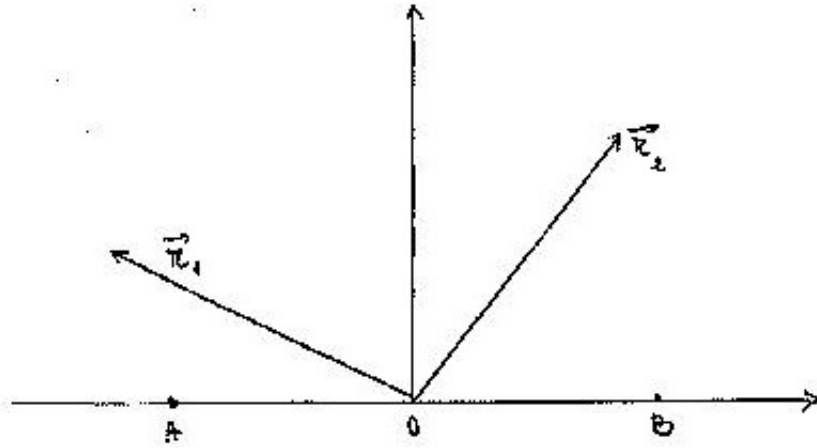


Figure 2.3: La geometria della molecola di idrogeno. In A e B sono collocati i protoni, \vec{r}_1 e \vec{r}_2 fissano la posizione degli elettroni.

dei nuclei, questi possono vibrare e ruotare. Chi ruota in realtà è il sistema dei nuclei e degli elettroni, cioè la molecola, e le rotazioni sono *quantizzate*.

2.2 Molecola biatomica

Consideriamo la molecola di idrogeno H_2 .

Mettiamoci in un sistema in cui i due nuclei (protoni) sono posti simmetricamente rispetto all'origine (vedi Fig. 2.3)

$$|\vec{R}_A - \vec{R}_B| = R, \quad |\vec{r}_1 - \vec{r}_2| = r$$

Nota.

Se consideriamo i due atomi di idrogeno a grande distanza le due repulsioni coulombiane dei protoni $\frac{e^2}{R}$ e degli elettroni $\frac{e^2}{r}$ cancellano le attrazioni elettrone protone $-\frac{e^2}{r_{1B}}$ e $-\frac{e^2}{r_{2A}}$. Questo risultato si ottiene stimando

$r \simeq R \simeq r_{1B} \simeq r_{2A}$, in modo tale che i contributi delle attrazioni e delle repulsioni si cancellano

$$2\frac{e^2}{R} - 2\frac{e^2}{R} = 0 .$$

Ragionando in questo modo, non si riesce a spiegare la formazione della molecola di idrogeno. Solo grazie alla meccanica quantistica si riesce a spiegare la formazione della molecola, poiché, a causa dell'identità delle particelle, l'elettrone 1 è in realtà anche l'elettrone 2 e viceversa.

L'hamiltoniana risulta essere data da

$$H_e = \frac{p_1^2}{2m} + \frac{p_2^2}{2m} + \frac{e^2}{R} + \frac{e^2}{r} - e^2 \left(\frac{1}{r_{1A}} + \frac{1}{r_{1B}} + \frac{1}{r_{2A}} + \frac{1}{r_{2B}} \right) .$$

H_e è simmetrica nello scambio $1 \leftrightarrow 2$: la funzione d'onda degli elettroni deve essere antisimmetrica. Siccome H_e non contiene i gradi di libertà di spin, la funzione d'onda degli elettroni si fattorizza in spazio x spin.

Costruiamo la parte di spin (indichiamo con (1) l'elettrone 1 e con (2) l'elettrone 2):

1. possiamo diagonalizzare S_1^2 e S_{1z} $\longrightarrow |(1), \frac{1}{2}, \pm\frac{1}{2}\rangle = |(1), \pm\rangle$
2. possiamo diagonalizzare S_2^2 e S_{2z} $\longrightarrow |(2), \frac{1}{2}, \pm\frac{1}{2}\rangle = |(2), \pm\rangle$

Lo spazio che descrive lo spin del sistema dei due elettroni ha dimensione 4

$$|(1), \pm\rangle \longrightarrow \chi_{\pm}^{(1)} \quad |(2), \pm\rangle \longrightarrow \chi_{\pm}^{(2)}$$

$\chi_{\pm}^{(1)}$ e $\chi_{\pm}^{(2)}$ sono le funzioni d'onda di spin.

Composizione dei momenti angolari

Si hanno due operatori di momento angolare che commutano fra loro \vec{J}_1 e \vec{J}_2 : o si riferiscono a particelle diverse oppure a orbita (\vec{L}) e spin (\vec{S}). Vale la composizione

$$\vec{J} = \vec{J}_1 + \vec{J}_2 \longrightarrow J^2, J_z \quad (J_z = J_{1z} + J_{2z}) .$$

Possiamo diagonalizzare J^2, J_z, J_1^2, J_2^2 in luogo di $J_1^2, J_{1z}, J_2^2, J_{2z}$:

$$\begin{aligned}
J^2|j, m_j\rangle &= \hbar^2 j(j+1)|j, m_j\rangle \\
J_z|j, m_j\rangle &= \hbar m_j|j, m_j\rangle
\end{aligned}$$

sono le equazioni agli autovalori e valgono le disequazioni

$$|j_1 - j_2| \leq j \leq |j_1 + j_2|, \quad -j \leq m_j \leq j.$$

Esempio

\vec{J}_1 sia di tipo orbitale (\vec{L}) e \vec{J}_2 di tipo spin (\vec{S})

$$s = \frac{1}{2}, \quad m_s = \pm \frac{1}{2}$$

$$l = 3, \quad m_l = -3, -2, -1, 0, 1, 2, 3$$

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S} \quad 3 - \frac{1}{2} \leq j \leq 3 + \frac{1}{2} \longrightarrow \frac{5}{2} \leq j \leq \frac{7}{2} \longrightarrow j = \frac{5}{2}, \frac{7}{2}$$

$$j = \frac{5}{2} \quad m_j = \pm \frac{1}{2}, \pm \frac{3}{2}, \pm \frac{5}{2} \quad 2j+1=6 \text{ valori}$$

$$j = \frac{7}{2} \quad m_j = \pm \frac{1}{2}, \pm \frac{3}{2}, \pm \frac{5}{2}, \pm \frac{7}{2} \quad 2j+1=8 \text{ valori}.$$

Gli stati sono complessivamente 14 (prodotto delle dimensioni dello spazio \vec{L} (7) e dello spazio \vec{S} (2)).

La composizione dei momenti angolari è una trasformazione unitaria che fa passare dalla base $J_1^2, J_{1z}, J_2^2, J_{2z}$ alla base J^2, J_z, J_1^2, J_2^2 .

I coefficienti che fanno passare da una base all'altra sono detti di Clebsch-Gordan:

$$|j, m_j, j_1, j_2\rangle = \sum_{m_1, m_2} C_{m_1 m_2}^{j_1 j_2} |j_1 m_{j_1}\rangle |j_2 m_{j_2}\rangle.$$

La somma non è estesa a tutti i possibili valori di $m_1(m_{j_1})$ e $m_2(m_{j_2})$, ma solo a quelli per i quali $m(m_j) = m_1 + m_2$.

$|j, m, j_1, j_2\rangle$ è una nuova base equivalente alla precedente, solo offre una diversa descrizione.

N.B. Se si ha $\vec{J} = \vec{J}_1 + \vec{J}_2$ si può diagonalizzare J^2, J_z, J_1^2, J_2^2 perché

$$[\vec{J}, \text{scalare}] = 0 .$$

Esempio:

$$[\vec{J}, \vec{r}_1 \cdot \vec{p}_1] = [\vec{J}, \vec{r}_1 \cdot \vec{p}_2] = [\vec{J}, \vec{r}_1 \cdot \vec{r}_2] = 0 ;$$

ma invece $[\vec{J}_1, \vec{r}_1 \cdot \vec{p}_1] = 0$ mentre $[\vec{J}_1, \vec{r}_1 \cdot \vec{p}_2] \neq 0$, questo perché \vec{J}_1 vede solo lo spazio "1" e per lui $\vec{r}_1 \cdot \vec{p}_2$ non è uno scalare.

La scelta della base è fatta in base a convenienza.

Vediamo il caso di due particelle con spin $\frac{1}{2}$:

$$s_1 = \frac{1}{2} \quad |\pm \rangle_1 = \left| \frac{1}{2}, m_1 \right\rangle_1$$

$$s_2 = \frac{1}{2} \quad |\pm \rangle_2 = \left| \frac{1}{2}, m_2 \right\rangle_2$$

Il numero totale di stati $|m_1 \rangle_1 |m_2 \rangle_2$ è 4.

Se invece di diagonalizzare $S_1^2, S_{1z}, S_2^2, S_{2z}$ diagonalizziamo S^2, S_z, S_1^2, S_2^2 avremo

$$|s_1 - s_2| \leq s \leq |s_1 + s_2| \longrightarrow s = 0, 1 \text{ (due stati)}$$

Gli stati si devono poter scrivere come combinazioni degli stati $|m_1 \rangle_1 |m_2 \rangle_2$ con la condizione $m_1 + m_2 = m$. Usando i coefficienti di Clebsch-Gordan si ha

$$\begin{aligned}
|1, 1\rangle_{1,2} &= \left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle_1 \left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle_2 \longrightarrow \chi_+(1)\chi_+(2) \\
|1, -1\rangle_{1,2} &= \left| \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle_1 \left| \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle_2 \longrightarrow \chi_-(1)\chi_-(2) \\
|1, 0\rangle_{1,2} &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left| \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle_1 \left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle_2 + \frac{1}{\sqrt{2}} \left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle_1 \left| \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle_2 \\
&\longrightarrow \frac{1}{\sqrt{2}} (\chi_-(1)\chi_+(2) + \chi_+(1)\chi_-(2)) \\
|0, 0\rangle_{1,2} &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle_1 \left| \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle_2 - \frac{1}{\sqrt{2}} \left| \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle_1 \left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle_2 \\
&\longrightarrow \frac{1}{\sqrt{2}} (\chi_+(1)\chi_-(2) - \chi_-(1)\chi_+(2)) .
\end{aligned}$$

I primi tre stati sono simmetrici e formano un tripletto, l'ultimo è uno stato di singoletto antisimmetrico.

Siccome l'Hamiltoniana

$$H_e = \frac{p_1^2}{2m} + \frac{p_2^2}{2m} + \frac{e^2}{R} + \frac{e^2}{r} - \left[\frac{e^2}{r_{1A}} + \frac{e^2}{r_{1B}} + \frac{e^2}{r_{2A}} + \frac{e^2}{r_{2B}} \right]$$

non contiene i gradi di libertà di spin la funzione d'onda si fattorizza

$$\begin{array}{ccc}
|1, 2\rangle = & |\psi(1, 2)\rangle & |\chi(1, 2)\rangle \\
& \text{spazio} & \text{spin} \\
& S & A \\
& A & S
\end{array}$$

(S=simmetrico, A=antisimmetrico).

L'equazione agli autovalori da risolvere è

$$H_e|\psi(1, 2)\rangle = E(R)|\psi(1, 2)\rangle .$$

1. Metodo variazionale.

Si prenda una $|\psi\rangle$ tale che $\langle \psi|\psi\rangle = 1$. La si faccia variare in tutti i modi possibili: il minimo assoluto di $\langle \psi|H|\psi\rangle$ si ha in corrispondenza del vero stato fondamentale $|\psi_0\rangle$

$$E_0 = \langle \psi_0|H|\psi_0\rangle \leq \langle \psi|H|\psi\rangle .$$

Poi si introduca una nuova condizione di vincolo (ortogonalità):

$$\langle \psi|\psi_0\rangle = 0 ; \quad (2.1)$$

si ottiene allora

$$\langle \psi_1|H|\psi_1\rangle \leq \langle \psi|H|\psi\rangle ,$$

dove $|\psi\rangle$ varia dappertutto col vincolo (2.1).

2. Metodo perturbativo.

$$H = H_0 + V$$

H_0 = Hamiltoniana imperturbata.

$$H_0|\psi_n^{(0)}\rangle = E_n^{(0)}|\psi_n^{(0)}\rangle$$

si risolve e si calcola

$$E_n^{(1)} = \langle \psi_n^{(0)}|H|\psi_n^{(0)}\rangle = E_n^{(0)} + \langle \psi_n^{(0)}|V|\psi_n^{(0)}\rangle .$$

Vale sempre

$$E_n^{(1)} \geq E_n .$$

Nel caso della molecola H_2 le funzioni d'onda imperturbate sono il prodotto di quelle dell'atomo di idrogeno

$$H_{1A} = \frac{p_1^2}{2m} - \frac{e^2}{r_{1A}} \quad , \quad H_{2B} = \frac{p_2^2}{2m} - \frac{e^2}{r_{2B}}$$

$$H_{1A}|1A, nlm_l \rangle = E_n|1A, nlm_l \rangle$$

Autovalori:

$$E_n = -\frac{e^2}{2a} \frac{1}{n^2} \quad a = \frac{\hbar^2}{me^2} \simeq 0.53 \text{ \AA}$$

a = raggio di Bohr

n = numero quantico principale

$l=0,1,2,\dots, n-1$ momento angolare orbitale ($m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$)

- stato fondamentale: $E_1 = -\frac{e^2}{2a} = -13.6 \text{ eV}$ ($n = 1, l = 0, m_l = 0$)

- primo stato eccitato $E_2 = -3.4 \text{ eV}$ ($n = 2, l = 0, m_l = 0$) e ($n = 2, l = 1, m_l = \pm 1$) (4 stati)

La degenerazione è n^2 (sarebbe $2n^2$ se ci fosse lo spin).

Calcoliamo ora lo stato fondamentale della molecola H_2 .

Per far comparire i 2 nuclei e i 2 elettroni considereremo i prodotti costruiti dagli stati $|1A \rangle$, $|1B \rangle$, $|2A \rangle$ e $|2B \rangle$, cioè

$$|1A \rangle |2B \rangle \quad e \quad |2A \rangle |1B \rangle \quad .$$

Le due funzioni d'onda spaziali simmetriche e antisimmetriche sono

$$|\psi_{\pm}(1, 2) \rangle = C_{\pm} [|1A \rangle |2B \rangle \pm |2A \rangle |1B \rangle] \quad .$$

Dobbiamo trovare il coefficiente di normalizzazione e l'autovalore dell'energia

$$|C_{\pm}|^2 [\langle 1A | \langle 2B | \pm \langle 2A | \langle 1B |] \left(\frac{1}{H_e} \right) [|1A \rangle |2B \rangle \pm |2A \rangle |1B \rangle] =$$

$$2|C_{\pm}|^2 \left[\langle 1A | \langle 2B | \left(\frac{1}{H_e} \right) |1A \rangle |2B \rangle \pm \langle 2A | \langle 1B | \left(\frac{1}{H_e} \right) |1A \rangle |2B \rangle \right] \quad .$$

Il fattore 2 proviene dal fatto che i 4 termini che si ottengono sono uguali a due a due. Infatti si consideri l'operatore di scambio P . A causa della simmetria della Hamiltoniana è

$$[P, H_e] = 0 .$$

Inoltre

$$PP^\dagger = PP^{-1} = P^2 = 1 ;$$

quindi il terzo termine è uguale al primo

$$\langle 2A | \langle 1B | P^\dagger \begin{pmatrix} 1 \\ H_e \end{pmatrix} P | 2A \rangle | 1B \rangle = \langle 1A | \langle 2B | \begin{pmatrix} 1 \\ H_e \end{pmatrix} | 1A \rangle | 2B \rangle$$

e analogamente si dimostra che il quarto termine è uguale al secondo.

Adesso per quanto riguarda la normalizzazione abbiamo nel primo termine $\langle 1A | 1A \rangle = 1$, $\langle 2B | 2B \rangle = 1$, mentre nel secondo termine abbiamo

$$\langle 1B | 1A \rangle \langle 2A | 2B \rangle = \langle 1B | 1A \rangle \langle 2B | 2A \rangle^* = |\langle 1B | 1A \rangle|^2 .$$

Questo risultato vale perché le variabili sottintese da 1 e da 2 (coordinate degli elettroni) sono mute perché integrate.

Proiettando nello spazio delle coordinate, cioè per la funzione d'onda,

$$\begin{aligned} \langle \vec{r}_1 | 1A \rangle &= \Phi_{100}(\vec{r}_{1A}) \\ \langle 1B | 1A \rangle &= \int d\vec{r}_1 \Phi_{100}^*(\vec{r}_{1B}) \Phi_{100}(\vec{r}_{1A}) \end{aligned}$$

$$\vec{R}_B - \vec{R}_A = \vec{R}, \quad \vec{r}_{1A} = \vec{r}_1 + \vec{R}/2, \quad \vec{r}_{1B} = \vec{r}_1 - \vec{R}/2 \quad (\text{vedi Fig. 2.4}).$$

Allora

$$\langle 1B | 1A \rangle = \int d\vec{x} \Phi_{100}^*(\vec{x} - \frac{\vec{R}}{2}) \Phi_{100}(\vec{x} + \frac{\vec{R}}{2}) = \langle 2A | 2B \rangle^* = I(R) .$$

Allora

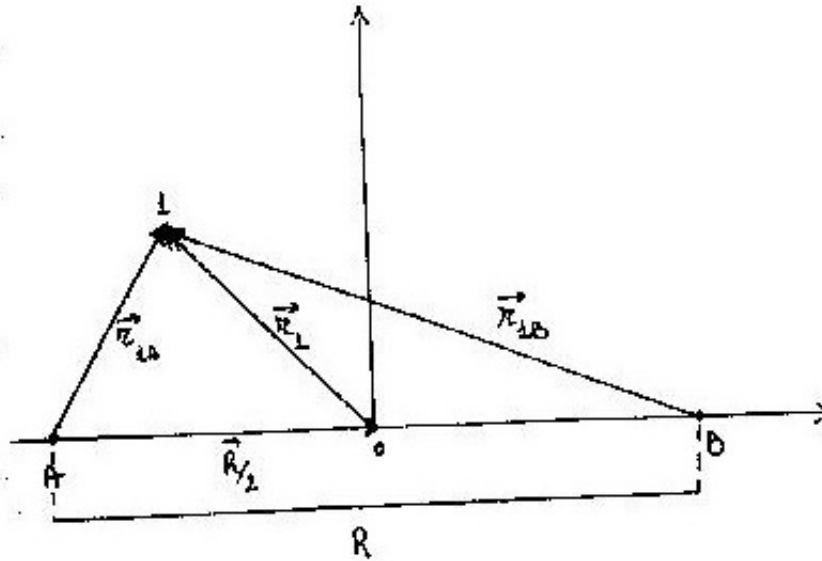


Figure 2.4: La geometria della molecola di idrogeno. I simboli sono definiti nel testo.

$$2|C_{\pm}|^2 [1 \pm |I(R)|^2] = 1 \longrightarrow |C_{\pm}|^2 = \frac{1}{2[1 \pm |I(R)|^2]} .$$

Cerchiamo ora l'energia. Si ha

$$H_e |1A \rangle |2B \rangle = \left(E_{1s} + E_{1s} + \frac{e^2}{R} + V \right) |1A \rangle |2B \rangle ,$$

essendo

$$V = \frac{e^2}{r} - \frac{e^2}{r_{1B}} - \frac{e^2}{r_{2A}}$$

la perturbazione. Quindi, ponendo $H_e = H_0 + V$ con $H_0 = H_{1A} + H_{2B} + e^2/R$,

$$E_{\pm} = 2 [\langle 1A | \langle 2B | H_e | 1A \rangle | 2B \rangle \pm \langle 2A | \langle 1B | H_e | 1A \rangle | 2B \rangle]$$

$$\begin{aligned}
&= 2|C_{\pm}|^2 \left[2E_{1s} + \frac{e^2}{R} + \langle 1A | \langle 2B | V | 1A \rangle | 2B \rangle \right. \\
&\pm \left. \left(2E_{1s} + \frac{e^2}{R} \right) |I(R)|^2 \pm \langle 2A | \langle 1B | V | 1A \rangle | 2B \rangle \right]
\end{aligned}$$

ovvero

$$\begin{aligned}
E_{\pm} &= 2E_{1s} + \frac{e^2}{R} + \\
&\frac{\langle 1A | \langle 2B | V | 1A \rangle | 2B \rangle}{1 \pm |I(R)|^2} \pm \frac{\langle 2A | \langle 1B | V | 1A \rangle | 2B \rangle}{1 \pm |I(R)|^2} \\
&= 2E_{1s} + \frac{e^2}{R} + \frac{Q(R)}{1 \pm |I(R)|^2} \pm \frac{S(R)}{1 \pm |I(R)|^2},
\end{aligned}$$

dove abbiamo indicato con

$$Q(R) = \int \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \Phi_{100}^*(r_{1A}) \Phi_{100}^*(r_{2B}) \left(\frac{e^2}{r} - \frac{e^2}{r_{1B}} - \frac{e^2}{r_{2A}} \right) \Phi_{100}(r_{1A}) \Phi_{100}(r_{2B})$$

l'integrale di Coulomb e con $S(R)$ l'integrale di scambio.

Per fare l'integrale sestuplo $Q(R)$ occorre evidenziare la dipendenza da \vec{r}_1 e $\vec{r}_2 \rightarrow |\vec{r}| = |\vec{r}_1 - \vec{r}_2|$, $\vec{r}_{1A} = \vec{r}_1 + \vec{R}/2$, $\vec{r}_{1B} = \vec{r}_1 - \vec{R}/2$, $\vec{r}_{2A} = \vec{r}_2 - \vec{R}/2$, $\vec{r}_{2B} = \vec{r}_2 + \vec{R}/2$ e ricordare che

$$\Phi_{nlm}(\vec{r}) = f_n(r) Y_{lm}(\theta, \varphi)$$

$$\Phi_{100}(r) = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} e^{-r/a} \frac{1}{\sqrt{2a^3}}$$

con

$$a = \frac{\hbar^2}{e^2 m_e} \simeq 0.53 \text{ \AA} .$$

Tale integrale può essere fatto (come pure quello di scambio) e si ottiene finalmente per

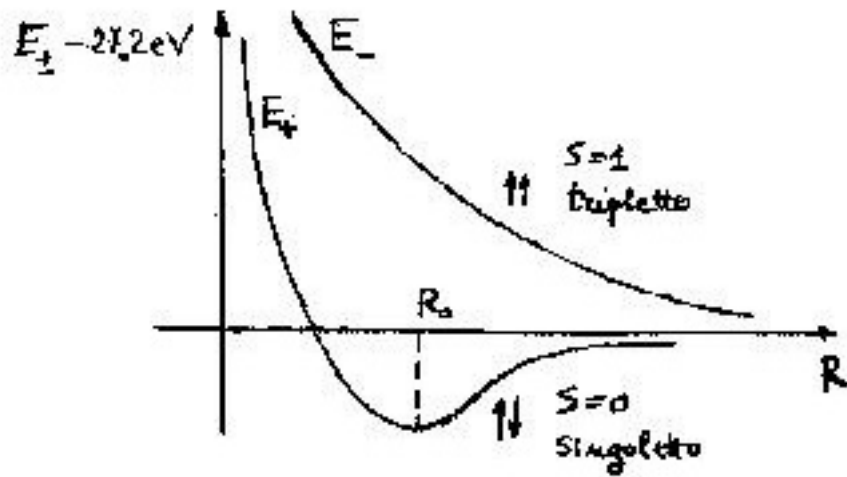


Figure 2.5: Andamento con R dell'energia della molecola di idrogeno negli stati di singoletto e tripletto.

$$E_{\pm} = \left(2E_{1s} + \frac{e^2}{R} \right) + \frac{Q(R)}{1 \pm |I(R)|^2} \pm \frac{S(R)}{1 \pm |I(R)|^2}$$

l'andamento con R mostrato in Fig. 2.5, dove si omette il termine $2E_{1s} = -27.2$ eV.

$E_- \longrightarrow$ spazio antisimmetrico spin simmetrico (tripletto)
 $E_+ \longrightarrow$ spazio simmetrico spin antisimmetrico (singoletto) .

La molecola si forma solo per E_+ in singoletto ($S = 0$) e R_0 è il raggio di equilibrio.

Risultati

	teoria perturbativa	esperimento
R_0	0.87 Å	0.74 Å
E_+	-3.14 eV	-4.75 eV

Si vede che

$$E_0 = \langle \psi_0 | H | \psi_0 \rangle \ll \langle \psi | H | \psi \rangle .$$

Si ottiene una molecola troppo grossa e con troppo poca energia di legame.

È interessante osservare che sperimentalmente nella molecola di idrogeno l'energia di legame per elettrone è -15.79 eV (cioè maggiore dell'energia di legame dell'atomo di idrogeno, pari a -13.6 eV). Sottolineiamo inoltre ancora una volta che, a differenza degli atomi, dove gli autovalori dell'energia sono un numero e basta, nel caso delle molecole gli autovalori sono funzioni dei parametri che fissano la posizione dei nuclei nello spazio.

Quello che si è visto perturbativamente è il *modello statico*. Infatti descrive i due atomi di idrogeno come due cariche puntiformi positive fisse (i protoni) e due cariche puntiformi negative (gli elettroni) diffuse nello spazio.

Dobbiamo allora studiare il moto dei nuclei, sempre però nell'approssimazione adiabatica. Consideriamo allora l'hamiltoniana

$$K + E_+(R) = \frac{P_1^2}{2M_1} + \frac{P_2^2}{2M_2} + E_+(R) ,$$

dove “1” e “2” indicano i due nuclei di una molecola biatomica di masse M_1 e M_2 . Inoltre $\vec{R}_2 = \vec{R}_1 + \vec{R}$.

Ora $E_+(R)$ non è una grandezza coniugata nè a \vec{P}_1 , nè a \vec{P}_2 . Introduciamo allora la coordinata del centro di massa

$$\vec{X} = \frac{M_1\vec{R}_1 + M_2\vec{R}_2}{M_1 + M_2}$$

e l'impulso totale ad esso coniugato (impulso del baricentro)

$$\vec{Q} = \vec{P}_1 + \vec{P}_2 .$$

L'impulso coniugato a $\vec{R} = \vec{R}_2 - \vec{R}_1$ è

$$\vec{P} = \frac{M_1\vec{P}_2 - M_2\vec{P}_1}{M_1 + M_2} .$$

Ovviamente avremo

$$[R_i, P_j] = i\hbar\delta_{ij} , \quad [R_i, Q_j] = 0 , \quad [X_i, P_j] = 0 , \quad [X_i, Q_j] = i\hbar\delta_{ij} .$$

Scriveremo allora per l'Hamiltoniana H dei nuclei

$$H = K + E_+(R) = \frac{Q^2}{2M} + \frac{P^2}{2\mu} + E_+(R) ,$$

dove $M = M_1 + M_2$ e $\mu = \frac{M_1M_2}{M_1+M_2}$, ovvero

$$H = H_T + H_{rel} ,$$

dove il primo termine

$$H_T = \frac{Q^2}{2M}$$

corrisponde al moto di traslazione della molecola, il secondo al moto relativo.

Coordinate sferiche:

$$\vec{R} \times \vec{P} = \vec{L} \quad , \quad [H_{rel}, \vec{L}] = 0$$

$$P^2 = P_R^2 + \frac{L^2}{R^2}$$

$$P_R = \begin{cases} \frac{\vec{R} \cdot \vec{P}}{R} & \text{classicamente} \\ \frac{1}{2} \left(\frac{\vec{R}}{R} \cdot \vec{P} + \vec{P} \cdot \frac{\vec{R}}{R} \right) & \text{quantisticamente .} \end{cases}$$

Dunque otteniamo per l'Hamiltoniana relativa

$$H_{rel} = \frac{P_R^2}{2\mu} + \frac{L^2}{2\mu R^2} + E_+(R) \ ,$$

dove $\frac{L^2}{2\mu R^2}$ è il potenziale centrifugo.

Se non considerassimo l'energia cinetica dei nuclei la molecola avrebbe R_0 come raggio di equilibrio. Ma nella *buca di potenziale* $E_+(R)$ i due nuclei possono vibrare come *quantum oscillators*. Allora sviluppiamo

$$E_+(R) = E_+(R_0) + 0 + \frac{1}{2} \left(\frac{d^2 E_+}{dR^2} \right)_{R=R_0} (R - R_0)^2 + \dots$$

Adesso si ricordi che $[R, P_R] = i\hbar$, cioè R e P_R sono variabili canonicamente coniugate. Allora avremo

$$H_R = \frac{L^2}{2\mu R_0^2} \quad \text{hamiltoniana di rotazione}$$

$$H_V = \frac{P_R^2}{2\mu} + \frac{1}{2} \left(\frac{d^2 E_+}{dR^2} \right)_{R=R_0} (R - R_0)^2 \quad \text{hamiltoniana di vibrazione}$$

e globalmente

$$H = H_T + H_R + H_V + E_+(R_0) \ . \quad (2.2)$$

Tutto ciò è valido se $\omega_V \gg \omega_R$: infatti la molecola, a differenza degli atomi che, essendo strutture sferiche, non possono ruotare, ruota nello spazio e, mentre ruota, vibra: se in un giro le vibrazioni sono molte allora, in media, si può dire che il raggio di rotazione è R_0 , altrimenti no. Si noti inoltre che nel caso della molecola di idrogeno, che ha simmetria assiale, la rotazione avviene ortogonalmente all'asse di simmetria.

Riscrittura:

$$H_V = \frac{P_R^2}{2\mu} + \frac{1}{2}\mu\omega_V^2(R - R_0)^2$$

cioè

$$\left(\frac{d^2 E_+}{dR^2}\right)_{R=R_0} = \mu\omega_V^2 .$$

Autovalori

$$E_{V,n} = \left(\frac{1}{2} + n\right) \hbar\omega_V \quad n = 0, 1, 2, \dots$$

$$H_R = \frac{L^2}{2\mu R_0^2} = \frac{L^2}{2I_0} \quad I_0 = \text{momento di inerzia della molecola.}$$

Nota: Calcolo del momento d'inerzia della molecola.

Il momento d'inerzia di un sistema di due masse M_1 M_2 che ruota attorno all'asse passante per il suo baricentro è $I = M_1 R_1^2 + M_2 R_2^2$. Nel caso particolare in esame, tenendo conto che $M_1 = M_2$ e che si è scelta l'origine del sistema di riferimento coincidente con il baricentro, cioè $R_1 = R_2 = R/2$, si ottiene $I = MR^2/2$. Infine, introducendo la massa ridotta μ così definita

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} = \frac{2}{M} ,$$

il momento d'inerzia si riscrive $I = \mu R^2$.

Autovalori

$$E_{R,l} = l(l+1) \frac{\hbar^2}{2I_0} = l(l+1) \hbar\omega_R ,$$

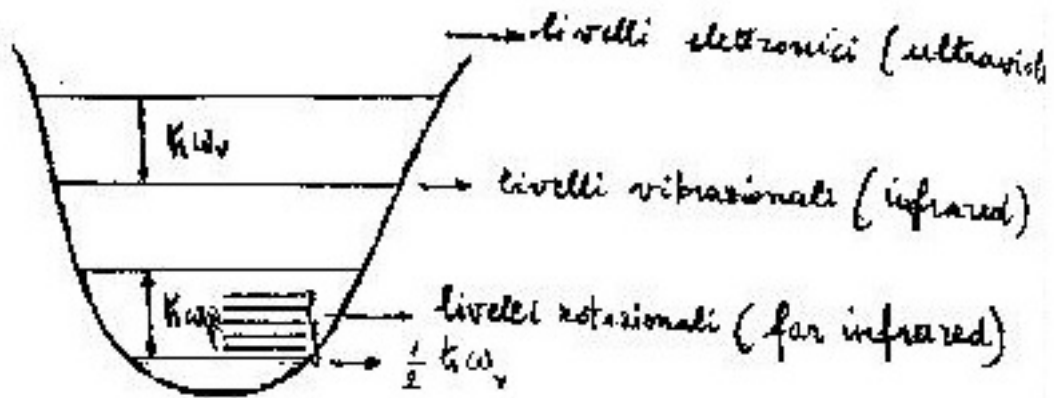


Figure 2.6: I livelli della molecola di idrogeno.

dove $\omega_R = \frac{\hbar}{2I_0}$.

Lo stato fondamentale si avrà quando $n = 0$ e $l = 0$ per i moti rispettivamente vibrazionale e rotazionale: allora l'energia dello stato fondamentale deve essere aumentata di $\frac{1}{2}\hbar\omega_V$.

Livelli della molecola (fig.2.6)

Siccome $\omega_R \ll \omega_V$ (di ~ 100) fra lo stato fondamentale e il primo stato eccitato vibrazionale ci sono circa 100 livelli rotazionali.

Il fatto che i livelli rotazionali e vibrazionali siano identificabili dimostra che la teoria è buona:

	$\hbar\omega_R(10^{-3}eV)$	$\hbar\omega_V(eV)$	$T_R(^{\circ}K)$	$T_V(^{\circ}K)$
H_2	7.5	0.54	88	6300
HCl	1.3	0.37	15	4300
N_2	0.25	0.23	2.9	3400
CO	0.24	0.27	2.7	3100
I_2	0.005	0.027	0.015	310

I valori decrescono perché le masse aumentano.

Ortoidrogeno e paraidrogeno

L'hamiltoniana totale della molecola di idrogeno è data dalla (2.2). Se si vuole determinare la funzione d'onda complessiva del sistema, occorre precisare meglio la componente inerente ai protoni. Infatti l'hamiltoniana nucleare non dipende dalle variabili di spin e quindi la funzione d'onda nucleare si fattorizza in parte spaziale e parte di spin. I due protoni sono fermioni di spin $\frac{1}{2}$ e quindi la parte di spin della loro funzione d'onda si costruisce nello stesso modo in cui è stata costruita la funzione d'onda di spin degli elettroni. E quindi anche per i protoni

se $S = 0$ la funzione d'onda di spin è antisimmetrica

se $S = 1$ la funzione d'onda di spin è simmetrica.

Per quanto riguarda la parte spaziale della funzione d'onda, notiamo che

- H_T ha come autofunzioni le onde piane

$$\psi(\vec{x}) = e^{i\vec{Q}\cdot\vec{X}}$$

dove $X = (R_1 + R_2)/2$, dato che $M_1 = M_2$. Quindi tali autofunzioni sono simmetriche nello scambio $1 \leftrightarrow 2$.

- $H_R = \frac{L^2}{2I_0}$ ha come autofunzioni le armoniche sferiche Y_L^M che hanno parità $(-1)^L$
- gli autostati dell'hamiltoniana vibrazionale dipendono solo dal modulo di R .

Quindi dato che la funzione d'onda globale dei 2 protoni deve essere antisimmetrica:

se $S = 0$, essendo antisimmetrica la parte di spin, deve essere simmetrica la parte spaziale della funzione d'onda, cioè $L = 2n$;

se $S = 1$, essendo simmetrica la parte di spin, deve essere antisimmetrica la parte spaziale della funzione d'onda, cioè $L = 2n + 1$.

L'energia è data da

$$E = E_+ + \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega_V + l(l+1) \hbar\omega_R ;$$

quindi l'energia minima conterrà

- un contributo *vibrazionale* (energia di punto zero) $\frac{1}{2}\hbar\omega_V$, indipendentemente dallo stato di spin $S = 0$ oppure $S = 1$ dei protoni.
- un contributo *rotazionale*

$$S = 0 \quad l_{min.} = 0 \quad E_R = 0$$

$$S = 1 \quad l_{min.} = 1 \quad E_R = 2\hbar\omega_R .$$

Quindi in realtà avremo due speci di idrogeno molecolare e precisamente

$$S = 0 \quad E = E_+ + \frac{1}{2}\hbar\omega_V \quad \text{paraidrogeno}$$

$$S = 1 \quad E = E_+ + \frac{1}{2}\hbar\omega_V + 2\hbar\omega_R \quad \text{ortoidrogeno .}$$

Infine, dato che per la molecola di idrogeno

$$\hbar\omega_R = 7.5 \cdot 10^{-3} eV \quad T_R = 88 \text{ } ^\circ K$$

a temperatura ambiente ($300 \text{ } ^\circ K$) coesisteranno sia il paraidrogeno sia l'ortoidrogeno.

Calore specifico tenendo conto delle vibrazioni e rotazioni delle molecole che compongono il sistema

Definiamo una temperatura di rotazione e vibrazione

$$T_R = \frac{\hbar\omega_R}{K} = \frac{\hbar\omega_R}{0.86 \times 10^{-4} \text{ } ^\circ K}$$

$$T_V = \frac{\hbar\omega_V}{K} = \frac{\hbar\omega_V}{0.86 \times 10^{-4} \text{ } ^\circ K}$$

(N.B.: $\hbar\omega_R$ e $\hbar\omega_V$ in eV)

Per calcolare il calore specifico di rotazione $(C_V)_R$ occorre passare attraverso la funzione di partizione rotazionale. Si ha:

$$E_{R,l} = \hbar\omega_R l(l+1)$$

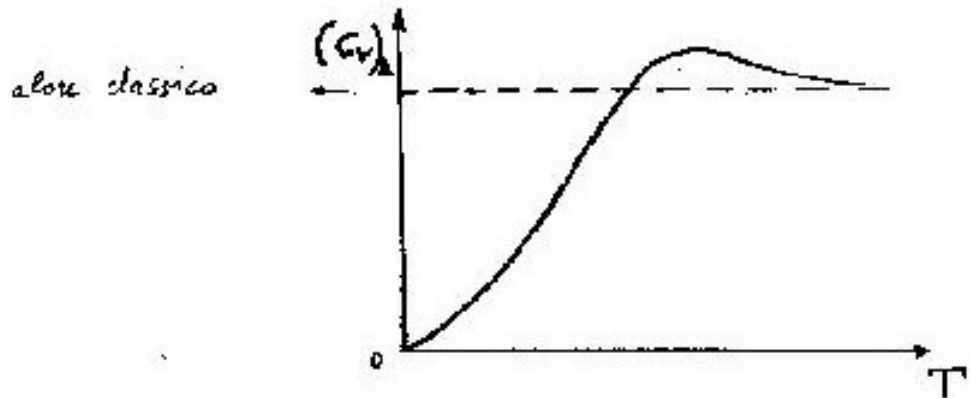


Figure 2.7: Andamento con la temperatura del calore specifico rotazionale a volume costante di un gas di molecole di idrogeno.

e quindi

$$Z_R = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l e^{-\beta E_{R,l}} = \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) e^{-\beta E_{R,l}} = \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) e^{-\beta \hbar \omega_R l(l+1)} .$$

Questa somma non si sa fare. Se la si valuta si ottiene il risultato di Fig. 2.7.

Il valore classico di $(C_V)_R$ è $K = \frac{1}{2}K + \frac{1}{2}K$. Infatti per le rotazioni ho due gradi di libertà (due angoli) e allora basta applicare il teorema di equipartizione dell'energia. Lo stesso teorema ci dice che per le traslazioni $(C_V)_{cl} = \frac{3}{2}K$.

Ora occorre tenere presente che $T_V \gg T_R$. Quando T giunge a T_V entrano in gioco anche le vibrazioni. Per queste il calore specifico è (formula di Einstein)

$$(C_V)_V = K \left(\frac{T_V}{T} \right)^2 \frac{e^{T_V/T}}{(e^{T_V/T} - 1)^2} \xrightarrow{T \gg T_V} K .$$

Infatti per le vibrazioni c'è un solo grado di libertà che però conta come KT poiché per il teorema del viriale:

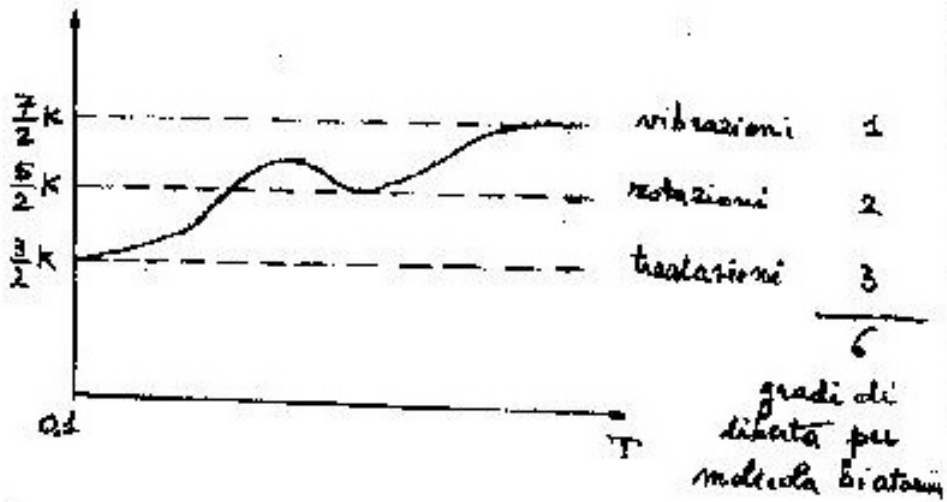


Figure 2.8: Andamento del calore specifico di un gas di molecole di idrogeno con la temperatura a partire da $T = 0.1^{\circ}K$. I contributi traslazionali, rotazionali e vibrazionali sono indicati.

$$KT = \frac{1}{2}KT(\text{cinetico}) + \frac{1}{2}KT(\text{potenziale}) .$$

Per il calore specifico a volume costante del sistema avremo pertanto l'andamento illustrato in Fig. 2.8

Chapter 3

Cristalli

Quando si raggiungono le condizioni di temperatura e pressione perché una sostanza chimicamente pura cristallizzi le caratteristiche del cristallo sono indotte dal

1. tipo di forze fra i costituenti
2. *size* dei costituenti

Esempi illustrati bidimensionalmente

1. sferette rigide con forze di Van der Waals attrattive isotrope: massimo riempimento dello spazio a disposizione (cfr. fig. 3.1);
2. sferette rigide di due tipi diversi (+ e -) che si attraggono o respingono con forze isotrope (tipo Coulomb): non si raggiunge il massimo riempimento dello spazio a disposizione (cfr. fig. 3.2)
3. sferette rigide con forze direzionali (legame covalente). Nel caso specifico dalla figura 3.3 abbiamo 3 legami direzionali complanari disposti a 120° . Notare la struttura non molto compatta che ne risulta.

Un cristallo è formato dalla ripetizione spaziale infinita e regolare di identiche unità strutturali aventi la forma di parallelepipedi.

Nei cristalli più semplici come rame, argento e oro:

1 atomo 1 parallelepipedo

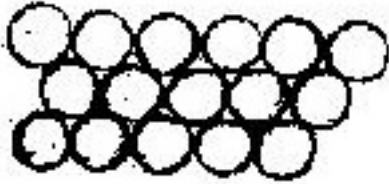


Figure 3.1: Cristallo composto da sferette rigide con forze di Van der Waals attrattive isotrope.

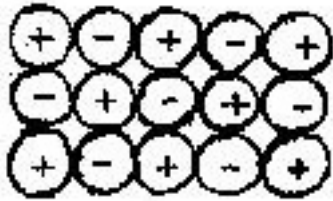


Figure 3.2: Cristallo composto da sferette rigide con forze di Van der Waals attrattive e repulsive isotrope.

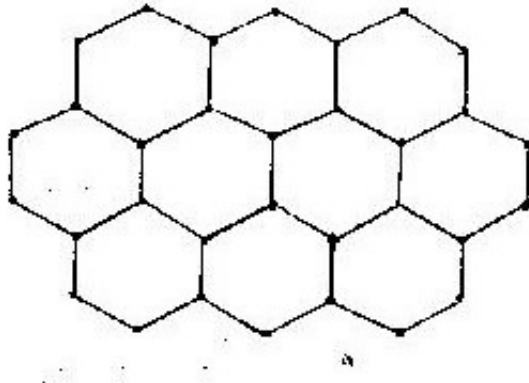


Figure 3.3: Il legame covalente.

Nei cristalli inorganici

~ 100 atomi 1 parallelepipedo

Nei cristalli proteici

~ 100000 atomi 1 parallelepipedo

Si descrive il cristallo per mezzo di un reticolo, attribuendo a ciascun punto reticolare (o nodo), oppure sistemando in ciascun parallelepipedo, un gruppo di atomi o ioni. Il gruppo è chiamato base.

L'equazione fondamentale è

$$\text{CRISTALLO} = \text{RETICOLO} + \text{BASE} .$$

Il reticolo è definito dai *vettori di traslazione fondamentali* \vec{a}_1 , \vec{a}_2 e \vec{a}_3 tali che tutti i punti (nodi) del reticolo si possono esprimere attraverso l'equazione

$$\vec{R} = \sum_{i=1}^3 n_i \vec{a}_i \quad \text{con} \quad n_i \geq 0 \text{ interi} .$$

Notare che la terna costituita dagli \vec{a}_i è in generale non ortogonale.

I vettori di traslazione fondamentali si dicono primitivi se ogni coppia di punti \vec{r} e \vec{r}' *dai quali la disposizione degli atomi risulta identica* è collegabile mediante

$$\vec{r}' = \vec{r} + \vec{R},$$

essendo $\vec{R} = n_1\vec{a}_1 + n_2\vec{a}_2 + n_3\vec{a}_3$ con $n_1, n_2, n_3 \geq 0$; \vec{R} cioè è un punto del reticolo.

I vettori \vec{a}_1, \vec{a}_2 e \vec{a}_3 , spesso scelti come assi cristallografici, formano i tre spigoli di un parallelepipedo: questo sarà primitivo se \vec{a}_1, \vec{a}_2 e \vec{a}_3 sono primitivi e se vi sono punti reticolari soltanto sui suoi vertici.

Nel descrivere il cristallo bisogna rispondere a 4 domande:

1. qual è il reticolo?
2. quali sono i vettori di traslazione fondamentale \vec{a}_1, \vec{a}_2 e \vec{a}_3 ?
3. qual è la base?
4. quali sono le operazioni di simmetria che trasformano la struttura cristallina in se stessa?

Per quanto concerne il punto 4 c'è anzitutto l'invarianza per traslazioni reticolari espressa dalla già vista

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

con n_1, n_2, n_3 interi. In altre parole se tutti i punti del cristallo (in particolare i punti del reticolo) vengono traslati di \vec{R} nulla cambia.

N.B.

1. Ai vettori primitivi di traslazione fondamentale \vec{a}_1, \vec{a}_2 e \vec{a}_3 corrisponde un parallelepipedo (cella) primitivo. La cella primitiva è quella con volume

$$V_C = |\vec{a}_1 \times \vec{a}_2 \cdot \vec{a}_3|$$

minimo.

2. si osservi però che sono possibili più scelte di vettori di traslazione primitivi che danno luogo a celle primitive diverse, ma tutte con lo stesso volume; i.e.

$$|\vec{a}'_1 \times \vec{a}'_2 \cdot \vec{a}'_3| = |\vec{a}_1 \times \vec{a}_2 \cdot \vec{a}_3| .$$

Vale poi che

- a) ad ogni cella primitiva è associato in modo univoco un punto reticolare (vi sono punti reticolari agli 8 vertici di un parallelepipedo, ma ciascun vertice è un punto comune alle 8 celle che lo toccano);
- b) la giustapposizione delle celle riempie tutto lo spazio (siano esse primitive o no). Le celle che riempiono tutto lo spazio vengono dette unitarie.

La cella primitiva è dunque la cella unitaria di volume minimo.

Un modo spesso usato di scegliere la cella primitiva è quello di Wigner–Seitz:

- a) si scelga un determinato punto reticolare e lo si connetta con tutti i punti reticolari vicini;
- b) a metà e ortogonalmente a questi segmenti si disegnino nuovi segmenti o piani.

Il volume minimo racchiuso da questi segmenti o piani è la cella di Wigner–Seitz. Tutto lo spazio può essere riempito con celle primitive di Wigner–Seitz.

Oltre all’invarianza per traslazione reticolare definita come lo spostamento del cristallo parallelamente a se stesso di $\vec{R} = n_1\vec{a}_1 + n_2\vec{a}_2 + n_3\vec{a}_3$ esistono altre operazioni che trasformano un cristallo in se stesso: le cosiddette OPERAZIONI PUNTUALI.

Attorno a vari punti nello spazio (punti reticolari o punti speciali entro un parallelepipedo elementare) può essere possibile effettuare rotazioni o riflessioni che lasciano il cristallo invariato.

Rotazioni attorno ad un asse che passa per un punto reticolare:

$$\begin{aligned} \frac{2\pi}{4}, 2\frac{2\pi}{4}, 3\frac{2\pi}{4}, 2\pi &\longrightarrow C_4 \\ \frac{2\pi}{6}, 2\frac{2\pi}{6}, 3\frac{2\pi}{6}, 4\frac{2\pi}{6}, 5\frac{2\pi}{6}, 2\pi &\longrightarrow C_6 \end{aligned}$$

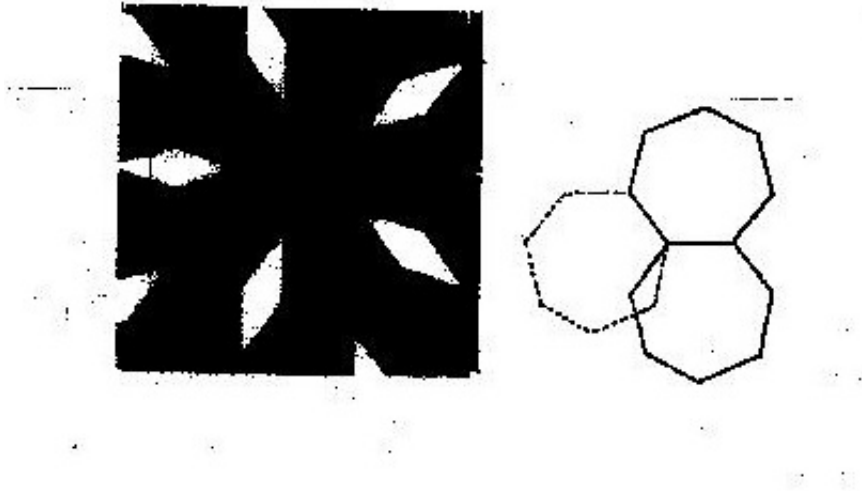


Figure 3.4: Non si può coprire il piano con ettagoni.

N.B. non si può trovare un altro reticolo che torni su se stesso con altre rotazioni, per esempio $\frac{2\pi}{7}$ (Keplero, *Harmonice mundi* 1619) oppure $\frac{2\pi}{5}$ (vedi fig.(3.4)).

Riflessioni

1. riflessione speculare (mirror) rispetto ad un piano passante per un punto reticolare
2. inversione rispetto a un punto ($\vec{r} \longrightarrow -\vec{r}$).

Teorema. Nel piano si possono generare 5 tipi di reticolo invarianti per traslazioni e per almeno 1 dei gruppi puntuali. Nello spazio se ne possono generare 14, i 14 reticoli di Bravais:

Piano (due dimensioni) 5 reticoli

La cella unitaria (eventualmente primitiva) è individuata dai due lati del parallelogramma a e b e dall'angolo da essi formato φ

Reticolo	cella unitaria	a, b	φ	simmetria puntuale
obliquo	parallelogramma	$a \neq b$	$\neq 90^\circ$	$C_4 (180^\circ)$
quadrato	quadrato	$a = b$	90°	C_4 mm
esagonale	rombo 60°	$a = b$	120°	C_6 mm
rettangolare primitivo	rettangolo	$a \neq b$	90°	C_4 mm (180°)
rettangolare centrato	rettangolo	$a \neq b$	90°	C_4 mm (180°)

N.B. mm significa che ci sono due piani di riflessione (m=mirror) rispetto ai quali c'è invarianza.

Spazio (tre dimensioni) 14 reticoli 7 singonie

La cella unitaria (eventualmente primitiva) è individuata dai tre lati di un parallelepipedo a, b e c . Inoltre dall'angolo α fra a e b e dagli altri due angoli β e γ necessari per individuare la direzione di c rispetto al piano (a, b) .

Reticolo (singonia)	Parallelepipedo (cella unitaria)	tipo di reticolo per singonia
triclino	$a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma$	semplice
monoclino	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma \neq 90^\circ$	semplice a basi centrate
ortorombico	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	semplice a basi centrate a facce centrate centrato
romboedrico o trigonale	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	semplice
quadratico o tetragonale	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	semplice centrato
esagonale	$a = b \neq c$ $\alpha = 120^\circ, \beta = \gamma = 90^\circ$	semplice
cubico	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	semplice centrato a facce centrate

Esaminiamo un po' più a fondo i 3 reticoli cubici.

1. Semplice

Gli atomi sono situati ai vertici del cubo di lato a . Ciascun atomo ha 6 primi vicini (questo accade per l'elemento polonio). I vettori del reticolo possono essere così definiti

$$\vec{R} = n_x \vec{a}_x + n_y \vec{a}_y + n_z \vec{a}_z , \quad (3.1)$$

essendo n_x, n_y e n_z interi e \vec{a}_x, \vec{a}_y e \vec{a}_z i vettori di traslazione fondamentali, ortogonali fra di loro e di modulo uguale $|\vec{a}_x| = |\vec{a}_y| = |\vec{a}_z| = a$.

Tali vettori di traslazione fondamentali sono primitivi e la cella elementare unitaria che individuano è primitiva e ha volume $v = a^3$. Essa coincide con la cella di Wigner–Seitz e contiene un solo atomo.

2. Centrato

I vettori del reticolo sono sempre dati dalla (3.1), ma essi chiaramente non sono primitivi. Ad essi dobbiamo aggiungere i vettori della base che sono dati da

$$\vec{\rho}_A = 0 \quad , \quad \vec{\rho}_B = \frac{1}{2} (\vec{a}_x + \vec{a}_y + \vec{a}_z)$$

nel caso che la base sia costituita da due atomi (A e B) come nel CsCl o nel CuZn.

La cella unitaria (spesso detta elementare) è ancora un cubo di lato a e volume $v = a^3$, contiene 2 atomi, uno piazzato sullo spigolo e l'altro al centro del cubo, e a ciascun atomo è messo a disposizione un volume $a^3/2$. I primi vicini sono 8.

Per ottenere la *cella primitiva* osserviamo che una possibile scelta è quella di un parallelepipedo costruito sui vettori di traslazione fondamentali seguenti (primitivi):

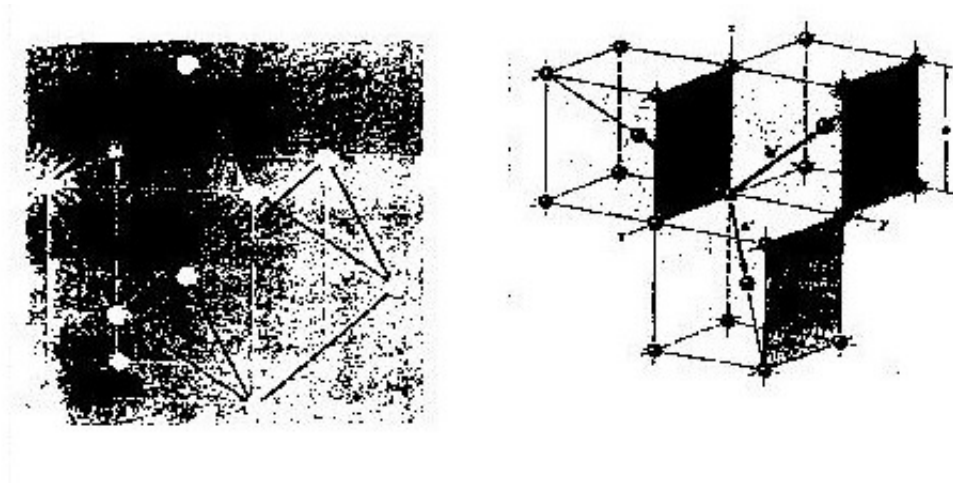


Figure 3.5: Il reticolo cubico centrato.

$$\begin{aligned} \vec{a}_1 &= \frac{1}{2}(-\vec{a}_x + \vec{a}_y + \vec{a}_z) \\ \vec{a}_2 &= \frac{1}{2}(\vec{a}_x - \vec{a}_y + \vec{a}_z) \\ \vec{a}_3 &= \frac{1}{2}(\vec{a}_x + \vec{a}_y - \vec{a}_z) , \end{aligned}$$

come illustrato in figura (3.5).

La posizione di tutti gli atomi nel reticolo cubico centrato sarà pertanto data dalla formula

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

con n_1 , n_2 e n_3 interi.

Si può verificare che

- se $n_1 + n_2 + n_3$ è pari \longrightarrow nodi del reticolo
- se $n_1 + n_2 + n_3$ è dispari \longrightarrow centro della cella elementare

Volume cella unitaria primitiva

$$v_{prim} = \frac{a^3}{8} \begin{vmatrix} \vec{i} & \vec{j} & \vec{k} \\ -1 & 1 & 1 \\ 1 & -1 & 1 \end{vmatrix} \cdot (\vec{i} + \vec{j} - \vec{k}) = \frac{a^3}{2}$$

Gli 8 primi vicini si trovano ad una distanza pari alla metà della diagonale del cubo: $d = \frac{\sqrt{3}}{2}a$.

La cella primitiva di Wigner–Seitz risulta essere un ottaedro troncato.

3. A facce centrate

La cella elementare unitaria è ancora un cubo di lato a e volume a^3 : contiene 4 atomi. Ovviamente il volume allocato a ciascun atomo è $v = a^3/4$.

Di nuovo i nodi del reticolo sono individuati dall'espressione

$$\vec{R} = n_x \vec{a}_x + n_y \vec{a}_y + n_z \vec{a}_z ,$$

con n_x, n_y e n_z interi, ma di nuovo \vec{a}_x, \vec{a}_y e \vec{a}_z non sono primitivi.

I vettori della base sono dati ovviamente da

$$\vec{\rho}_1 = 0 , \vec{\rho}_2 = \frac{1}{2} (\vec{a}_y + \vec{a}_z) , \vec{\rho}_3 = \frac{1}{2} (\vec{a}_x + \vec{a}_z) , \vec{\rho}_4 = \frac{1}{2} (\vec{a}_x + \vec{a}_y) .$$

Ciascun atomo ha 12 primi vicini a distanza metà della diagonale del quadrato e cioè $a/\sqrt{2}$.

Una cella primitiva è un parallelepipedo costruito sui vettori elementari (fondamentali) di traslazione

$$\vec{a}_1 = \frac{1}{2} (\vec{a}_y + \vec{a}_z) , \vec{a}_2 = \frac{1}{2} (\vec{a}_x + \vec{a}_z) , \vec{a}_3 = \frac{1}{2} (\vec{a}_x + \vec{a}_y)$$

e il suo volume è

$$\vec{\rho}_2 \times \vec{\rho}_3 \cdot \vec{\rho}_4 = \frac{a^3}{8} \begin{vmatrix} \vec{i} & \vec{j} & \vec{k} \\ 0 & 1 & 1 \\ 1 & 0 & 1 \end{vmatrix} \cdot (\vec{i} + \vec{j}) = \frac{a^3}{4},$$

La Wigner–Seitz è un rombododecaedro.

Commento: la cella elementare unitaria ha rispettivamente 1, 2 o 4 atomi nel reticolo cubico semplice, a corpo centrato, a facce centrate. La cella primitiva ne ha sempre uno solo!

Tabella dei 3 reticoli cubici

	Semplice	Corpo centrato	Facce centrate
volume cella unitaria	a^3	a^3	a^3
punti reticolari per cella	1	2	4
volume cella primitiva	a^3	$a^3/2$	$a^3/4$
numero di primi vicini	6	8	12
distanza dai primi vicini	a	$\sqrt{3}a/2$	$a/\sqrt{2}$
numero di secondi vicini	12	6	6
distanza dai secondi vicini	$\sqrt{2}a$	a	a

Concludendo sulle operazioni di simmetria che trasformano il cristallo in se stesso, ricordiamo che esse si classificano in:

- a) traslazioni reticolari
- b) trasformazioni puntuali

Le trasformazioni puntuali si riferiscono ad un punto: rotazioni attorno ad assi passanti per un punto, riflessioni rispetto a piani passanti per un punto, inversioni $\vec{r} \rightarrow -\vec{r}$ rispetto ad un punto e prodotti di tali operazioni.

Le trasformazioni puntuali sono classificabili secondo i *gruppi di punto*, ciascuno di essi essendo costituito da un insieme di operazioni che formano gruppo.

Non tutti i gruppi puntuali sono compatibili con l'invarianza per traslazioni reticolari: la compatibilità si verifica soltanto in 14 casi \rightarrow i 14 reticoli di Bravais.

Se si veste il reticolo con una generica base potrà succedere che alcuni elementi di simmetria scompaiano e nuovi se ne creino.

Si generano così i 230 gruppi spaziali con cui si possono classificare le strutture dei cristalli.

La situazione è cioè la seguente

gruppo traslazioni reticolari \longrightarrow 14 reticoli di Bravais
gruppo di punto \longrightarrow base \longrightarrow 230 gruppi spaziali cristallini

3.1 Potenziale di Lennard Jones

Vogliamo in questa sezione esplorare l'energia di un cristallo assumendo il potenziale di Lennard Jones

$$u(r) = \epsilon \left[\left(\frac{r_0}{r} \right)^{12} - \left(\frac{r_0}{r} \right)^6 \right],$$

dove ϵ e r_0 sono due parametri, come interazione fra i costituenti del sistema.

Se si considerano due atomi i e j separati da una distanza r_{ij} , il potenziale si riscrive pertanto come

$$u(r_{ij}) = \epsilon \left[\left(\frac{r_0}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{r_0}{r_{ij}} \right)^6 \right].$$

Se si considera un reticolo cristallino, l'energia totale classica sarà data dalla somma su tutti gli $i \neq j$ degli $u(r_{ij})$, con un fattore 1/2 per evitare il *double counting*:

$$U = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i=1}^N u(r_{ij}).$$

La somma \sum_{ij} è eseguita fissando i e sommando su tutti i j diversi da i . A causa dell'invarianza traslazionale del cristallo ogni valore dell'indice i fornisce lo stesso contributo e quindi

$$U = \frac{N}{2} \sum_{j \neq i=1}^N u(r_{ij}) \quad \text{con } i \text{ qualunque e fissato.}$$

Sia ora

$$r_{ij} = P_{ij}R, \quad (3.2)$$

dove R è la distanza tra i primi vicini. In altri termini esprimiamo la distanza fra i costituenti il cristallo in termini della distanza fra i primi vicini.

Si vuole determinare il valore di R che minimizza l'energia. Usando la (3.2), l'energia risulta

$$\begin{aligned} U(R) &= \frac{N}{2} \epsilon \left[\sum_{j \neq i=1}^N \frac{1}{(P_{ij})^{12}} \left(\frac{r_0}{R}\right)^{12} - \sum_{j \neq i=1}^N \frac{1}{(P_{ij})^6} \left(\frac{r_0}{R}\right)^6 \right] \\ &= \frac{N}{2} \epsilon \left[c \left(\frac{r_0}{R}\right)^{12} - b \left(\frac{r_0}{R}\right)^6 \right], \end{aligned}$$

dove c e b si possono calcolare una volta fissato il particolare tipo di reticolo considerato.

Per determinare il minimo imponiamo che la derivata si annulli:

$$\begin{aligned} \frac{dU(R)}{dR} &= \frac{N}{2} \epsilon \left[-12 \frac{c}{r_0} \left(\frac{r_0}{R}\right)^{13} + 6 \frac{b}{r_0} \left(\frac{r_0}{R}\right)^7 \right] = 0 \longrightarrow 2 \frac{c}{r_0} \left(\frac{r_0}{R}\right)^6 = \frac{b}{r_0} \\ \longrightarrow R_0 &= r_0 \left(\frac{2c}{b}\right)^{1/6}. \end{aligned}$$

L'energia minima è pertanto

$$U(R_0) = \frac{N}{2} \epsilon \left[c \left(\frac{b}{2c}\right)^2 - b \left(\frac{b}{2c}\right) \right] = -N \epsilon \frac{b^2}{8c}.$$

Si noti come l'energia dipenda dal parametro ϵ (che tiene conto dell'intensità della forza), mentre la distanza R_0 dipende da r_0 (che tiene conto del range della forza).

Ora possiamo valutare c e b per diverse scelte di reticolo cristallino. Consideriamo i 3 casi di reticolo cubico. Per questi verranno i risultati riportati nella tabella seguente.

	cubico semplice	corpo centrato	facce centrate
n. ^o primi vicini	6	8	12
distanza primi vicini	$P_{ij}R = R = a$	$P_{ij}R = R = \frac{\sqrt{3}}{2}a$	$P_{ij}R = R = a/\sqrt{2}$
n. ^o secondi vicini	12	6	6
distanza secondi vicini	$P_{ij}R = R\sqrt{2}$	$P_{ij}R = \frac{2}{\sqrt{3}}R$	$P_{ij}R = R\sqrt{2}$
c	$6 + \frac{12}{(\sqrt{2})^{12}} + \dots$	$8 + \frac{6}{(2/\sqrt{3})^{12}} + \dots$	$12 + \frac{6}{(\sqrt{2})^{12}} + \dots$
b	$6 + \frac{12}{(\sqrt{2})^6} + \dots$	$8 + \frac{6}{(2/\sqrt{3})^6} + \dots$	$12 + \frac{6}{(\sqrt{2})^6} + \dots$

Calcolando $b^2/(4c)$ si nota che il sistema più legato dei tre considerati è quello cubico a facce centrate, come appare da quest'altra tabella:

Tipo di reticolo	n ^o primi vicini	c	b	b^2/c
esagonale compatto	12	12.132	14.453	17.22
cubico facce centrate	12	12.132	14.453	17.22
cubico corpo centrato	8	9.114	12.253	16.47
cubico semplice	6	6.202	8.402	11.38

Da questa tabella risulta che i sistemi più legati sono l'esagonale compatto e il cubico a facce centrate, mentre il sistema meno legato è il cubico semplice.

Riportiamo in tabella i valori di R_0/r_0 , ϵ e ϵ_C per alcuni casi particolari di reticolo esagonale compatto, dove

$$R_0 = r_0 \left(\frac{2c}{b} \right)^{1/6}$$

$$\epsilon_C = -\epsilon \frac{b^2}{8c}.$$

Si ha

	R_0/r_0	$\epsilon(10^{-2}eV)$	$\epsilon_C(eV)$
<i>Ne</i>	1.14	1.25	0.02
<i>Ar</i>	1.11	4.12	
<i>Kr</i>	1.10	5.62	
<i>Xe</i>	1.09	8.00	

(ϵ_C viene calcolata usando i valori di ϵ e di b^2/c per il reticolo esagonale compatto della precedente tabella).

3.2 Funzioni periodiche

Data l'invarianza per traslazioni reticolari della struttura atomica di un cristallo ideale le grandezze fisiche, quali la densità di carica, il potenziale elettrostatico, etc., esibiranno lo stesso tipo di invarianza.

Sia

$$\vec{R} = \sum_{i=1}^3 n_i \vec{a}_i \quad n_i \text{ interi}$$

un vettore del reticolo (\vec{a}_i vettori di traslazione fondamentali). Allora

$$\begin{aligned} f(\vec{r}) &= \sum_{\vec{K}} A_{\vec{K}} e^{i\vec{K} \cdot \vec{r}} \\ f(\vec{r} + \vec{R}) &= \sum_{\vec{K}} A_{\vec{K}} e^{i\vec{K} \cdot (\vec{r} + \vec{R})} = \sum_{\vec{K}} A_{\vec{K}} e^{i\vec{K} \cdot \vec{r}} e^{i\vec{K} \cdot \vec{R}} \end{aligned}$$

e siccome, per ragioni fisiche,

$$f(\vec{r}) = f(\vec{r} + \vec{R})$$

dovrà essere

$$e^{i\vec{K} \cdot \vec{R}} = 1 \quad \longrightarrow \quad \vec{K} \cdot \vec{R} = 2\pi n \quad (n \text{ intero}).$$

Questa condizione impone che i \vec{K} abbiano la struttura

$$\vec{K} = \sum_{i=1}^3 m_i \vec{b}_i$$

dove gli m_i sono interi e lo spazio dei \vec{K} è detto spazio reciproco.

I \vec{b}_i vanno scelti così

$$\vec{b}_i = 2\pi \frac{\vec{a}_j \times \vec{a}_k}{\vec{a}_i \cdot \vec{a}_j \times \vec{a}_k}$$

(\vec{b}_j e \vec{b}_k si ottengono permutando circolarmente) e non sono complanari, come non lo erano gli \vec{a}_i .

Infatti evidentemente

$$\vec{a}_i \cdot \vec{b}_j = 2\pi \delta_{ij} \longrightarrow \vec{a}_1 \cdot \vec{b}_1 = 2\pi, \vec{a}_1 \cdot \vec{b}_2 = 0 \text{ etc.}$$

Quindi

$$\vec{K} \cdot \vec{R} = \vec{R} \cdot \vec{K} = \sum_{l=1}^3 n_l \vec{a}_l \cdot \sum_{m=1}^3 m_m \vec{b}_m = \sum_i m_i n_i 2\pi = 2\pi \times \text{intero} \quad \forall n_i (\forall \vec{R})$$

Dobbiamo cioè avere

$$\sum_i m_i n_i = n \text{ (intero)} \quad (3.3)$$

per tutte le scelte delle triple degli n_i , intere positive, negative o nulle. In particolare:

$$\begin{aligned} n_1 = 1 \quad n_2 = 0 \quad n_3 = 0 &\longrightarrow m_1 \text{ intero} \\ n_1 = 0 \quad n_2 = 1 \quad n_3 = 0 &\longrightarrow m_2 \text{ intero} \\ n_1 = 0 \quad n_2 = 0 \quad n_3 = 1 &\longrightarrow m_3 \text{ intero} \end{aligned}$$

Ora chiaramente ogni tripla di m_i interi positivi o nulli soddisfa la (3.3). Tuttavia anche altre triple di m_i non interi possono soddisfare la (3.3), ma noi vogliamo una "1-1 corrispondence".

Operatori di traslazione

Una traslazione è definita attraverso il seguente cambiamento di coordinate (cfr. fig. 3.6)

$$\vec{x} \longrightarrow \vec{x}' = \vec{x} - \vec{a}$$

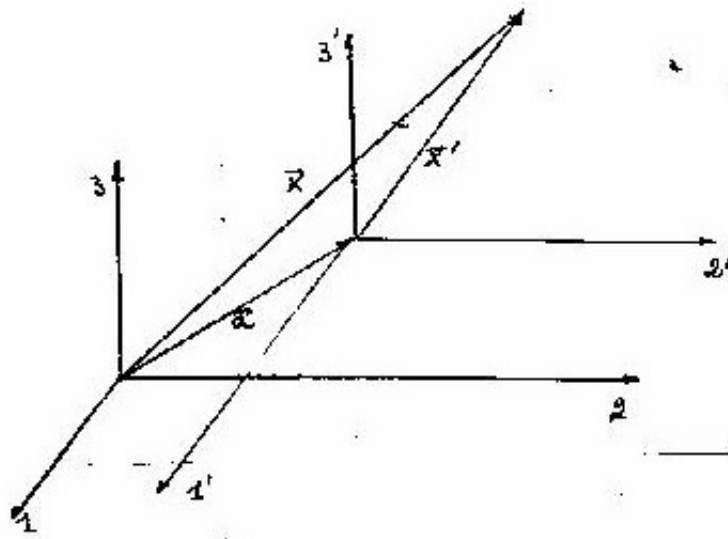


Figure 3.6: Illustrazione delle traslazioni.

e per gli stati le traslazioni saranno realizzate da un operatore $T(\vec{a})$, che agisce sui ket associati all'operatore di posizione secondo

$$|\vec{x}\rangle \longrightarrow |\vec{x}'\rangle = T(\vec{a})|\vec{x}\rangle = |\vec{x} - \vec{a}\rangle . \quad (3.4)$$

Allora è spontaneo assumere che in generale uno stato $|\psi\rangle$ si modifichi per traslazioni in $|\psi'\rangle$ secondo

$$|\psi'\rangle = T(\vec{a})|\psi\rangle . \quad (3.5)$$

Ora, se vale la (3.5), vale pure

$$\langle \psi' | = \langle \psi | T^\dagger(\vec{a}) \quad (3.6)$$

e poiché $|\psi\rangle$ e $|\psi'\rangle$ sono normalizzati, segue che la

$$\langle \psi' | \psi' \rangle = \langle \psi | T^\dagger(\vec{a}) T(\vec{a}) | \psi \rangle = 1 \quad (3.7)$$

è soddisfatta solo se l'operatore $T(\vec{a})$ è unitario.

Proiettiamo ora la (3.5) su $\langle \vec{x}' |$, ottenendo

$$\langle \vec{x}' | \psi' \rangle = \langle \vec{x}' | T^\dagger(\vec{a}) T(\vec{a}) | \psi \rangle = \langle \vec{x}' | \psi \rangle ,$$

ovvero

$$\psi'(\vec{x}') = \psi(\vec{x}) . \quad (3.8)$$

D'altro canto, proiettando $|\psi' \rangle$ su $\langle \vec{x}|$ otteniamo

$$\langle \vec{x}|\psi' \rangle = \langle \vec{x}|T(\vec{a})|\psi \rangle = \sum_{\vec{y}} \langle \vec{x}|T(\vec{a})|\vec{y} \rangle \langle \vec{y}|\psi \rangle = \sum_{\vec{y}} T_{xy}(\vec{a})\psi(\vec{y})$$

(dove $T_{xy}(\vec{a}) \equiv \langle \vec{x}|T(\vec{a})|\vec{y} \rangle$), ovvero

$$\psi'(\vec{x}) = T(\vec{a})\psi(\vec{x}) , \quad (3.9)$$

che va intesa come definizione dell'azione dell'operatore $T(\vec{a})$ sulla funzione d'onda. Specificando in (3.8) $\vec{x}' = \vec{x} - \vec{a}$ otteniamo

$$\psi'(\vec{x} - \vec{a}) = \psi(\vec{x})$$

che possiamo anche riscrivere come

$$\psi'(\vec{x}) = \psi(\vec{x} + \vec{a}) , \quad (3.10)$$

ovvero, in forza della (3.9),

$$\psi'(\vec{x}) = \psi(\vec{x} + \vec{a}) = T(\vec{a})\psi(\vec{x}) .$$

Ponendo $\vec{a} = \vec{r}$, sviluppiamo

$$\psi(\vec{x} + \vec{r}) = \psi(\vec{x}) + \sum_i \frac{\partial \psi}{\partial x_i} r_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{\partial^2 \psi}{\partial x_i \partial x_j} r_i r_j + \dots$$

quindi

$$\psi(\vec{x} + \vec{r}) = e^{\vec{r} \cdot \vec{\nabla}_{\vec{x}}} \psi(\vec{x}) ,$$

dove per l'operatore $e^{\vec{r} \cdot \vec{\nabla}_{\vec{x}}}$ si deve intendere il suo sviluppo

$$\psi(\vec{x} + \vec{r}) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(\vec{r} \cdot \vec{\nabla}_{\vec{x}})^n}{n!} \psi(\vec{x})$$

quindi l'operatore di traslazione è così definito

$$T(\vec{r}) = e^{\vec{r} \cdot \vec{\nabla}} = e^{i\vec{r} \cdot \vec{p}/\hbar}$$

ovvero, posto $\vec{Q} = \vec{p}/\hbar$,

$$T(\vec{r}) = e^{i\vec{r}\cdot\vec{Q}} .$$

Si noti che \vec{p} e \vec{Q} sono operatori hermitiani. Quindi i $T(\vec{r})$ sono

1. operatori unitari

$$T^\dagger(\vec{r})T(\vec{r}) = T(\vec{r})T^\dagger(\vec{r}) = 1 ;$$

infatti $T^\dagger(\vec{r}) = e^{-i\vec{r}\cdot\vec{Q}}$.

2. operatori normali, cioè commutano con il proprio aggiunto

$$[T(\vec{r}), T^\dagger(\vec{r})] = 0 .$$

3. Inoltre i $T(\vec{r})$ ammettono l'inverso. Infatti dalla

$$T^{-1}(\vec{r})T(\vec{r}) = 1 = T^\dagger(\vec{r})T(\vec{r})$$

segue che

$$T^{-1}(\vec{r}) = T^\dagger(\vec{r}) = e^{-i\vec{r}\cdot\vec{Q}} = T(-\vec{r}) .$$

4. Infine \vec{Q} è il generatore di traslazioni infinitesime indotte da T . Se infatti poniamo $\vec{r} = \vec{\epsilon}$ (traslazione infinitesima), allora

$$T(\vec{\epsilon}) = 1 + i\vec{\epsilon}\cdot\vec{Q} .$$

Otteniamo quindi una trasformazione identica più una traslazione infinitesima indotta da $T(\vec{\epsilon})$ e generata da \vec{Q} .

5. Gli operatori di traslazione commutano

$$\begin{aligned} T(\vec{r})T(\vec{r}')\psi(\vec{x}) &= T(\vec{r})\psi(\vec{x} + \vec{r}') = \psi(\vec{x} + \vec{r}' + \vec{r}) = T(\vec{r} + \vec{r}')\psi(\vec{x}) \\ &= T(\vec{r}')T(\vec{r})\psi(\vec{x}) . \end{aligned} \quad (3.11)$$

Pertanto

$$T(\vec{r})T(\vec{r}') = T(\vec{r}')T(\vec{r}) = T(\vec{r} + \vec{r}') ,$$

da cui segue

i)

$$[T(\vec{r}), T(\vec{r}')] = 0$$

ii) il prodotto di due traslazioni è ancora una traslazione

6. Il prodotto di operatori di traslazione è associativo

$$\begin{aligned} T(\vec{a}) [T(\vec{b})T(\vec{c})] \psi(\vec{x}) &= T(\vec{a})T(\vec{b} + \vec{c})\psi(\vec{x}) = T(\vec{a})\psi(\vec{x} + \vec{b} + \vec{c}) \\ &= \psi(\vec{x} + \vec{a} + \vec{b} + \vec{c}) \\ [T(\vec{a})T(\vec{b})] T(\vec{c})\psi(\vec{x}) &= T(\vec{a} + \vec{b})T(\vec{c})\psi(\vec{x}) = T(\vec{a} + \vec{b})\psi(\vec{x} + \vec{c}) \\ &= \psi(\vec{x} + \vec{a} + \vec{b} + \vec{c}) . \end{aligned}$$

Quindi i $T(\vec{r})$ formano un gruppo abeliano, che nel caso delle traslazioni reticolari diventa discreto.

3.3 Autostati

Se vale

$$\vec{Q}|\vec{q}\rangle = \vec{q}|\vec{q}\rangle$$

allora $|\vec{q}\rangle$ è anche autovettore di $T(\vec{r})$ con autovalore $e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}}$

$$T(\vec{r})|\vec{q}\rangle = e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}}|\vec{q}\rangle .$$

Pertanto se applichiamo $T(\vec{r})$ al vettore di stato $|\vec{q} + \vec{k}\rangle$ avremo

$$T(\vec{r})|\vec{q} + \vec{k}\rangle = e^{i(\vec{q} + \vec{k}) \cdot \vec{r}} |\vec{q} + \vec{k}\rangle$$

che si ridurrà alla forma

$$T(\vec{r})|\vec{q} + \vec{k}\rangle = e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}} |\vec{q} + \vec{k}\rangle \quad (3.12)$$

se e solo se

$$\vec{k} = \frac{2\pi n}{r} \hat{r} \quad (3.13)$$

con n intero. Infatti in tal caso

$$e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} = e^{i \frac{2\pi n}{r} \hat{r} \cdot r \hat{r}} = e^{i2\pi n} = 1 .$$

Abbiamo così trovato una serie infinita di autostati distinti di $T(\vec{r})$ appartenenti tutti allo stesso autovalore $e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}}$.

Possiamo pertanto scrivere il più generale autostato $|(\vec{q})\rangle$ di $T(\vec{r})$ come una sovrapposizione di tutti gli autostati ottenuti traslando \vec{q} dei vettori \vec{k} definiti dalla (3.13); avremo cioè

$$|(\vec{q})\rangle = \sum_{\vec{k}} A_{\vec{q} + \vec{k}} |\vec{q} + \vec{k}\rangle .$$

Infatti

$$T(\vec{r})|(\vec{q})\rangle = \sum_{\vec{k}} A_{\vec{q} + \vec{k}} T(\vec{r})|\vec{q} + \vec{k}\rangle$$

che per l'equazione (3.12) diventa

$$T(\vec{r})|(\vec{q})\rangle = e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}} |(\vec{q})\rangle .$$

Riassumendo: ad ogni elemento del gruppo delle traslazioni $T(\vec{r})$ è associato un set di vettori $\vec{k} = \frac{2\pi n}{r} \hat{r}$ (n intero) tale che il più generale autostato di $T(\vec{r})$ ha la forma

$$|(\vec{q})\rangle = \sum_{\vec{k}} A_{\vec{q}+\vec{k}} |\vec{q} + \vec{k}\rangle .$$

N.B. Notare che $|(\vec{q})\rangle$ è autostato di $T(\vec{r})$, ma non sarà in generale autostato di $T(\vec{r}')$, poiché \vec{r}' definisce una nuova serie di vettori \vec{k}' in genere distinti da \vec{k} .

3.4 Teorema di Bloch

Sia Ω un operatore hermitiano corrispondente ad un certo osservabile e

$$\Omega|\psi\rangle = \omega|\psi\rangle$$

sia la sua equazione agli autovalori.

Nel caso di un cristallo Ω è invariante per traslazioni reticolari poiché all'interno di ogni cella elementare sussistono le stesse condizioni fisiche medie. Le forze responsabili della dinamica cristallina hanno esattamente le proprietà di simmetria del reticolo \rightarrow invarianza per traslazioni reticolari che condiziona la forma della funzione d'onda di un elettrone che si muove in un cristallo secondo il teorema di Bloch.

Come abbiamo visto in precedenza il reticolo è l'insieme di punti

$$\vec{R} = \sum_{i=1}^3 n_i \vec{a}_i$$

dove gli n_i sono interi e gli \vec{a}_i individuano la cella elementare (eventualmente primitiva) \rightarrow vettori di traslazione fondamentali (eventualmente primitivi).

Se $T(\vec{R})$ è un generico operatore di traslazione reticolare, Ω sarà invariante rispetto alle trasformazioni indotte da $T(\vec{R})$. Avremo quindi

$$\Omega' = T(\vec{R})\Omega T^\dagger(\vec{R}) = \Omega$$

quindi

$$[\Omega, T] = 0 .$$

Quindi siccome

$$\begin{aligned} [T(\vec{R}), T(\vec{R}')] &= 0 \\ [T(\vec{R}), \Omega] &= 0 \end{aligned}$$

è possibile trovare una base che diagonalizza tutti questi operatori.

Secondo quanto visto prima il più generale autostato di $T(\vec{R})$ (notare l'argomento!) che ha come autovalore $e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}}$ e che soddisfa l'equazione agli autovalori

$$T(\vec{R})|\vec{k}\rangle = e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}}|\vec{k}\rangle \quad (3.14)$$

è della forma

$$|\vec{k}\rangle = \sum_{\vec{K}} A_{\vec{k}+\vec{K}} |\vec{k} + \vec{K}\rangle \quad (3.15)$$

con \vec{K} tale che sia

$$e^{i\vec{K}\cdot\vec{R}} = 1. \quad (3.16)$$

Notare che essendo \vec{K} una variabile continua lo spettro degli autovalori di $T(\vec{R})$ è continuo e gli autovalori non sono reali poiché $T(\vec{R})$ non è hermitiano.

N.B. In pratica stiamo applicando la teoria svolta precedentemente per \vec{r} qualunque ai punti del reticolo \vec{R} .

Poiché vogliamo che la (3.15) sia autostato di $T(\vec{R})$ qualunque sia \vec{R} richiederemo che i vettori \vec{K} soddisfino alla (3.16) qualunque sia \vec{R} , cioè per tutti i nodii del reticolo.

Come già visto in precedenza, i vettori \vec{K} così definiti (dalla (3.16)) individuano i punti di un reticolo molto importante, detto reticolo reciproco.

Essi sono dati da

$$\vec{K} = \sum_{i=1}^3 m_i \vec{b}_i \quad (m_i \text{ interi})$$

con

$$\vec{b}_i = 2\pi \frac{\vec{a}_j \times \vec{a}_k}{\vec{a}_i \cdot \vec{a}_j \times \vec{a}_k} \quad (\text{con } i, j, k \text{ rotazione ciclica di } 1,2,3)$$

dove gli \vec{a}_i sono i vettori di traslazione fondamentali (primitivi o no) e definiscono il reticolo diretto.

I coefficienti dello sviluppo

$$|(\vec{k})\rangle = \sum_{\vec{K}} A_{\vec{k}+\vec{K}} |\vec{k} + \vec{K}\rangle$$

andranno determinati in modo tale che il vettore di stato sia anche autostato di Ω , i.e.

$$\Omega |(\vec{k}), \lambda\rangle = \omega_\lambda(\vec{k}) |(\vec{k}), \lambda\rangle, \quad \text{con } \lambda = 1, 2, \dots$$

dove ora

$$|(\vec{k}), \lambda\rangle = \sum_{\vec{K}} A_{\vec{k}+\vec{K}}^{(\lambda)} |\vec{k} + \vec{K}\rangle.$$

I due vettori di stato $|(\vec{k}), \lambda\rangle$ e $|(\vec{k}), \lambda'\rangle$ appartengono chiaramente allo stesso autovalore $e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}}$ dell'operatore $T(\vec{R})$ e, in questo senso, l'autovalore è degenere. Essi sono tuttavia associati a due diversi autovalori dell'operatore Ω considerato in sé e non immerso in un cristallo (si pensi ad esempio all'Hamiltoniana di un atomo idrogenoide).

Si potrebbe pensare ad una ulteriore degenerazione generata dalle traslazioni reticolari nello spazio reciproco: infatti il vettore di stato $|(\vec{k} + \vec{K}), \lambda\rangle$ soddisfa all'equazione agli autovalori

$$T(\vec{R}) |(\vec{k} + \vec{K}), \lambda\rangle = e^{i(\vec{k}+\vec{K})\cdot\vec{R}} |(\vec{k} + \vec{K}), \lambda\rangle$$

che, per definizione di reticolo reciproco, diventa

$$T(\vec{R}) |(\vec{k} + \vec{K}), \lambda\rangle = e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}} |(\vec{k} + \vec{K}), \lambda\rangle.$$

Abbiamo così due autovettori, e cioè $|(\vec{k}), \lambda\rangle$ e $|(\vec{k} + \vec{K}), \lambda\rangle$, che appartengono allo stesso autovalore $e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}}$, ma non vi è degenerazione poiché in questo caso i due stati coincidono, i.e.

$$|(\vec{k}), \lambda \rangle = |(\vec{k} + \vec{K}), \lambda \rangle .$$

Infatti abbiamo

$$|(\vec{k} + \vec{K}), \lambda \rangle = \sum_{\vec{K}'} A_{\vec{k} + \vec{K} + \vec{K}'}^{(\lambda)} |\vec{k} + \vec{K} + \vec{K}' \rangle = \sum_{\vec{K}''} A_{\vec{k} + \vec{K}''}^{(\lambda)} |\vec{k} + \vec{K}'' \rangle = |(\vec{k}), \lambda \rangle ,$$

dove si è posto $\vec{K}'' = \vec{K} + \vec{K}'$ e si è tenuto conto del fatto che vale

$$\sum_{\vec{K}'} = \sum_{\vec{K}'' - \vec{K}} = \sum_{\vec{K}''} ,$$

poiché \vec{K} è fissato e la sommatoria corre sull'intero reticolo reciproco.

Osservazioni

- Lo stato $|\vec{k} \rangle$ è autostato dell'impulso.

Lo stato $|(\vec{k}) \rangle$, essendo sovrapposizione di autostati dell'impulso, non è un autostato dell'impulso, ma rappresenta *un pacchetto d'onde caratterizzato da un vettore di propagazione ben definito* (che è \vec{k}), anche se non ha impulso ben definito.

- Gli autovalori ω dipendono da \vec{k} e λ . Quindi ω si presenta come funzione polidroma di \vec{k} con diversi rami, ciascun ramo essendo caratterizzato da un valore di λ . Ad ogni ramo corrisponde un intervallo di valori permessi per ω , detto banda permessa, come illustrato in fig. 3.7

In genere le bande permesse sono intervallate da bande proibite. La struttura a bande è tipica della fisica dello stato solido ed è conseguenza del fatto che l'hamiltoniana H è invariante per traslazioni reticolari.

- Caso finito

La simmetria traslazionale richiede un reticolo infinito.

Per trattare un sistema finito si impongono condizioni di periodicità sulla superficie del cristallo (condizione di Born-Von Karman).

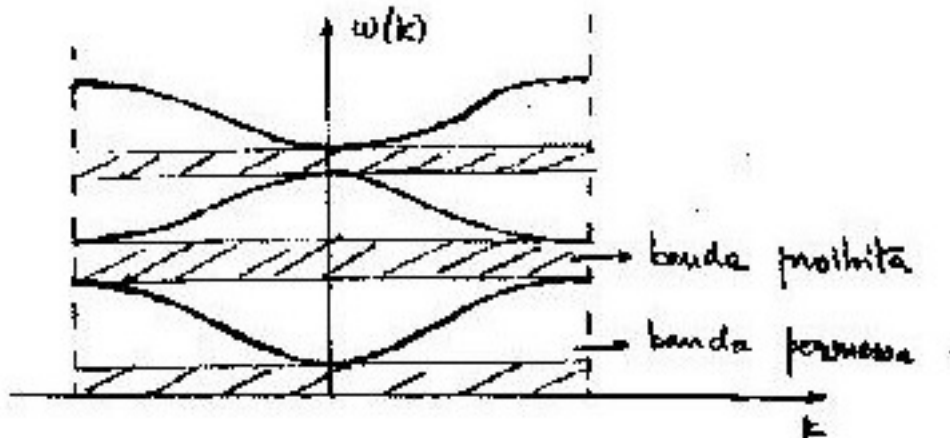


Figure 3.7: La struttura a bande.

Supponiamo, in una dimensione, che il cristallo abbia L celle i cui estremi si uniscono in modo da formare una circonferenza. Di conseguenza la funzione d'onda di un elettrone deve soddisfare alla condizione

$$\psi(x + La) = \psi(x) .$$

Tenendo conto che la ψ è funzione d'onda di Bloch, deve essere

$$\psi_k(x + La) = e^{ikLa} \psi_k(x)$$

e quindi deve essere

$$e^{ikLa} = 1 ,$$

cioè

$$k = \frac{2m\pi}{La} \quad (m \in Z) .$$

Nella zona $-\pi/a < k \leq \pi/a$ i numeri interi dell'intervallo

$$-L/2 < m \leq L/2$$

danno tutti i valori del numero d'onda k .

Ci sono L valori di k , distanziati l'uno dall'altro di $\frac{1}{L} \frac{2\pi}{a}$. Dato che supponiamo che L sia molto grande, questa distribuzione è in effetti continua e di densità costante nello spazio reciproco.

Estendiamo questa trattazione a tre dimensioni.

Si abbia un cristallo di lati $L_i \vec{a}_i$, essendo \vec{a}_i ($i=1,2,3$) i vettori elementari che definiscono la cella primitiva del reticolo.

La condizione di periodicità equivale a considerare un “grande reticolo” costruito mediante i vettori elementari di traslazione $\vec{A}_i = L_i \vec{a}_i$ e richiedere che gli autostati abbiano la periodicità del “grande reticolo”.

Quindi il volume stesso del cristallo viene considerato come una macrocella elementare e ripetuto nello spazio. Allora è come se il sistema fosse infinito.

Deve essere quindi, per la condizione di periodicità,

$$\begin{aligned} \psi(\vec{r} + L_1 \vec{a}_1) &= \psi(\vec{r}) \\ \psi(\vec{r} + L_2 \vec{a}_2) &= \psi(\vec{r}) \\ \psi(\vec{r} + L_3 \vec{a}_3) &= \psi(\vec{r}) . \end{aligned}$$

Per uno stato di Bloch di vettore d'onda \vec{k} queste condizioni implicano che

$$e^{i\vec{k} \cdot (L_1 \vec{a}_1)} = e^{i\vec{k} \cdot (L_2 \vec{a}_2)} = e^{i\vec{k} \cdot (L_3 \vec{a}_3)} = 1 ,$$

che è vero se

$$\vec{k} = k_1 \vec{b}_1 + k_2 \vec{b}_2 + k_3 \vec{b}_3 = \frac{2\pi m_1}{L_1} \vec{b}_1 + \frac{2\pi m_2}{L_2} \vec{b}_2 + \frac{2\pi m_3}{L_3} \vec{b}_3 ,$$

dove m_1, m_2, m_3 sono numeri interi e i vettori $\vec{b}_1, \vec{b}_2, \vec{b}_3$ sono la terna reciproca di $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$.

Quindi la condizione di periodicità limita i valori di \vec{k} a quei valori per i quali la periodicità è soddisfatta.

I valori di \vec{k} permessi possono essere ottenuti dividendo i generatori della cella del reticolo reciproco in L_1 parti nella direzione \vec{b}_1 , in L_2 parti nella direzione \vec{b}_2 e in L_3 parti nella direzione \vec{b}_3 . In questo modo abbiamo distribuito uniformemente nello spazio reciproco un insieme di punti. Per calcolare la densità di questi punti notiamo che si può ricoprire una cella unitaria del reticolo reciproco se m_1, m_2 e m_3 variano negli intervalli

$$0 \leq m_1 < L_1 \quad 0 \leq m_2 < L_2 \quad 0 \leq m_3 < L_3$$

o equivalentemente

$$-\frac{L_1}{2} \leq m_1 < \frac{L_1}{2} \quad -\frac{L_2}{2} \leq m_2 < \frac{L_2}{2} \quad -\frac{L_3}{2} \leq m_3 < \frac{L_3}{2} .$$

Il numero di valori permessi per \vec{k} è $L_1 \cdot L_2 \cdot L_3 = N$, pari al numero di celle elementari del reticolo reale.

Facendo aumentare le dimensioni del cristallo (cioè gli L_i) i punti del reticolo reciproco diventano sempre più fitti, fino a riempire con continuità la zona di Brillouin: \vec{k} diventa continuo e ritroviamo il risultato del cristallo infinito.

Quindi autovalori e autostati non cambiano e passando dal cristallo infinito a quello finito si pongono soltanto delle limitazioni sui possibili valori di \vec{k} .

La cella del reticolo reciproco ha dimensioni $2\pi\vec{b}_1, 2\pi\vec{b}_2, 2\pi\vec{b}_3$. Il suo volume risulta $8\pi^3/v_c$, dove v_c è il volume della cella di dimensioni $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ (del reticolo diretto):

$$v_c = \frac{V}{N} = \frac{\text{volume del cristallo}}{\text{numero di celle}} .$$

Nello spazio reciproco, per ogni vettore \vec{k} permesso il volume è

$$\frac{1}{N} \frac{8\pi^3}{v_c} = \frac{8\pi^3}{V},$$

cioè ci sono $\frac{V}{8\pi^3}$ vettori \vec{k} permessi per unità di volume dello spazio reciproco.

Quando V è grande, in modo da poter trascurare l'effetto delle superfici, la sommatoria su tutti i \vec{k} della zona di Brillouin può essere trasformata in integrale

$$\sum_{\vec{k} \in BZ} \longrightarrow \int_{BZ} d\vec{k} \rho(\vec{k}) = \frac{V}{(2\pi)^3} \int_{BZ} d\vec{k}$$

e questo è lecito in tutti i casi pratici.

Le condizioni di Born–Von Karman non si possono fisicamente realizzare. In due dimensioni si può ancora ottenere una composizione di celle a forma di toroide che sia ciclica in entrambe le direzioni, ma in tre dimensioni è impossibile avere ciclicità contemporaneamente nelle tre direzioni. Le condizioni di Born–Von Karman sono però un ottimo strumento matematico che viene utilizzato sempre, tranne quando si vogliono studiare gli effetti al contorno.

3.5 Equazione di Schrödinger per un elettrone in un potenziale periodico

L'operatore generico Ω diventa ora l'Hamiltoniana

$$\Omega = H = \frac{p^2}{2m} + V(\vec{x}).$$

Il potenziale è periodico $V(\vec{x} + \vec{R}) = V(\vec{x})$; esso è generato dagli ioni in posizione fissa secondo l'ordine reticolare più il potenziale medio generato da tutti gli altri elettroni:

$$[T(\vec{R}), H] = 0 .$$

Allora, in base al teorema di Bloch, il più generale autostato di $T(\vec{R})$ è

$$|(\vec{k}) \rangle = \sum_{\vec{K}} A_{\vec{k}+\vec{K}} |\vec{k} + \vec{K} \rangle$$

e deve anche ubbidire a

$$H|(\vec{k}) \rangle = E(\vec{k})|(\vec{k}) \rangle ,$$

(essendo $H = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\vec{x})$) che in rappresentazione delle coordinate diventa

$$H\psi_{\vec{k}}(\vec{x}) = E(\vec{k})\psi_{\vec{k}}(\vec{x}) ,$$

dove

$$\begin{aligned} \psi_{\vec{k}}(\vec{x}) &= \langle \vec{x} | (\vec{k}) \rangle = \sum_{\vec{K}} A_{\vec{k}+\vec{K}} \langle \vec{x} | \vec{k} + \vec{K} \rangle = \sum_{\vec{K}} A_{\vec{k}+\vec{K}} e^{i(\vec{k}+\vec{K})\cdot\vec{x}} \\ &= e^{i\vec{k}\cdot\vec{x}} \sum_{\vec{K}} A_{\vec{k}+\vec{K}} e^{i\vec{K}\cdot\vec{x}} , \end{aligned}$$

da cui si vede che la funzione d'onda non è un'onda piana, ma un'onda piana con un'ampiezza che varia periodicamente:

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{x}) = U_{\vec{k}}(\vec{x}) e^{i\vec{k}\cdot\vec{x}} .$$

Infatti

$$U_{\vec{k}}(\vec{x}) = \sum_{\vec{K}} A_{\vec{k}+\vec{K}} e^{i\vec{K}\cdot\vec{x}}$$

è una funzione che ha la stessa periodicità del reticolo, essendo

$$U_{\vec{k}}(\vec{x} + \vec{R}) = \sum_{\vec{K}} A_{\vec{k}+\vec{K}} e^{i\vec{K}\cdot(\vec{x}+\vec{R})} = \sum_{\vec{K}} A_{\vec{k}+\vec{K}} e^{i\vec{K}\cdot\vec{x}} = U_{\vec{k}}(\vec{x}) .$$

Se ora calcoliamo il modulo quadrato della funzione d'onda otteniamo

$$|\psi_{\vec{k}}(\vec{x})|^2 = |U_{\vec{k}}(\vec{x})|^2 ,$$

che mostra che ciò che muta al variare della cella è solo la fase della funzione d'onda, ma non il modulo quadrato, che è una funzione periodica.

Infatti se trasliamo la funzione d'onda otteniamo

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{x} + \vec{R}) = U_{\vec{k}}(\vec{x} + \vec{R})e^{i\vec{k}\cdot(\vec{x}+\vec{R})} = U_{\vec{k}}(\vec{x})e^{i\vec{k}\cdot\vec{x}}e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}} = e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}}\psi_{\vec{k}}(\vec{x}) ,$$

che può essere riscritta come equazione agli autovalori

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{x} + \vec{R}) = T(\vec{R})\psi_{\vec{k}}(\vec{x}) = e^{\vec{R}\cdot\vec{\nabla}}\psi_{\vec{k}}(\vec{x}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}}\psi_{\vec{k}}(\vec{x})$$

e infatti la funzione d'onda di Bloch è autostato dell'operatore di traslazioni reticolari $T(\vec{R})$ appartenenti all'autovalore $e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}}$.

Ricaviamo ora l'equazione di Schrödinger per la $U_{\vec{k}}(\vec{x})$:

$$\vec{\nabla}U_{\vec{k}}(\vec{x})e^{i\vec{k}\cdot\vec{x}} = (\vec{\nabla}U_{\vec{k}}(\vec{x}))e^{i\vec{k}\cdot\vec{x}} + i\vec{k}e^{i\vec{k}\cdot\vec{x}}U_{\vec{k}}(\vec{x}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{x}}(\vec{\nabla} + i\vec{k})U_{\vec{k}}(\vec{x})$$

e quindi

$$\vec{\nabla}^2 (U_{\vec{k}}(\vec{x})e^{i\vec{k}\cdot\vec{x}}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{x}}(\vec{\nabla} + i\vec{k})^2 U_{\vec{k}}(\vec{x})$$

e sostituendo nell'equazione

$$H_{\vec{x}}\psi_{\vec{k}}(\vec{x}) = E(\vec{k})\psi_{\vec{k}}(\vec{x})$$

($H_{\vec{x}}$ significa che le derivate contenute in H agiscono sulla variabile \vec{x}) otteniamo

$$e^{i\vec{k}\cdot\vec{x}} \left[-\frac{\hbar^2}{2m}(\vec{\nabla} + i\vec{k})^2 + V(\vec{x}) \right] U_{\vec{k}}(\vec{x}) = E(\vec{k})U_{\vec{k}}(\vec{x})e^{i\vec{k}\cdot\vec{x}} ,$$

ovvero

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}(\vec{\nabla} + i\vec{k})^2 + V(\vec{x}) - E(\vec{k}) \right] U_{\vec{k}}(\vec{x}) = 0 .$$

Occorre poi imporre la periodicità della $U_{\vec{k}}(\vec{x})$ e della sua derivata prima quando si intende raccordare cella a cella.

Ortogonalità e completezza delle funzioni d'onda di Bloch.

Normalizziamo anzitutto le autofunzioni nel seguente modo:

$$\psi_{\lambda, \vec{k}}(\vec{x}) = \frac{1}{\sqrt{N}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{x}} U_{\lambda, \vec{k}}(\vec{x}) . \quad (3.17)$$

essendo N il numero molto grande delle celle che compongono il cristallo.

Ortonormalità:

$$\int_V \psi_{\lambda', \vec{k}'}^*(\vec{x}) \psi_{\lambda, \vec{k}}(\vec{x}) d\vec{x} = \delta_{\vec{k}, \vec{k}'} \delta_{\lambda, \lambda'} , \quad (3.18)$$

dove l'integrale si estende a tutto il volume V del cristallo.

Sostituendo (3.17) in (3.18)

$$\frac{1}{N} \int_V e^{-i\vec{k}' \cdot \vec{x}} U_{\lambda', \vec{k}'}^*(\vec{x}) U_{\lambda, \vec{k}}(\vec{x}) e^{i\vec{k} \cdot \vec{x}} d\vec{x} = \delta_{\vec{k}, \vec{k}'} \delta_{\lambda, \lambda'} . \quad (3.19)$$

Quando si passa da una cella all'altra varia solo la fase di $\psi_{\lambda, \vec{k}}(\vec{x})$ (di $e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}}$): quindi integrare su tutto il volume equivale ad integrare su di una cella elementare e poi sommare su tutte le celle. Sia v_c il volume di una cella elementare: allora, mandando \vec{x} in $\vec{x} + \vec{R}$ otteniamo

$$\frac{1}{N} \sum_{\vec{R}} e^{i(\vec{k} - \vec{k}') \cdot \vec{R}} \int_{v_c} e^{i(\vec{k} - \vec{k}') \cdot \vec{x}} U_{\lambda', \vec{k}'}^*(\vec{x}) U_{\lambda, \vec{k}}(\vec{x}) d\vec{x} = \delta_{\vec{k}, \vec{k}'} \delta_{\lambda, \lambda'} ,$$

che va letta così

$$\begin{aligned} \frac{1}{N} \sum_{\vec{R}} e^{i(\vec{k} - \vec{k}') \cdot \vec{R}} &= \delta_{\vec{k}, \vec{k}'} \\ \int_{v_c} U_{\lambda', \vec{k}}^*(\vec{x}) U_{\lambda, \vec{k}}(\vec{x}) d\vec{x} &= \delta_{\lambda, \lambda'} . \end{aligned}$$

Analogamente per la completezza

$$\begin{aligned} \frac{1}{N} \sum_{\vec{k}} e^{i\vec{k} \cdot (\vec{R} - \vec{R}')} &= \delta_{\vec{R}, \vec{R}'} \\ \sum_{\lambda} U_{\lambda, \vec{k}}^*(\vec{x}) U_{\lambda, \vec{k}}(\vec{x}') &= \delta(\vec{x} - \vec{x}') . \end{aligned}$$

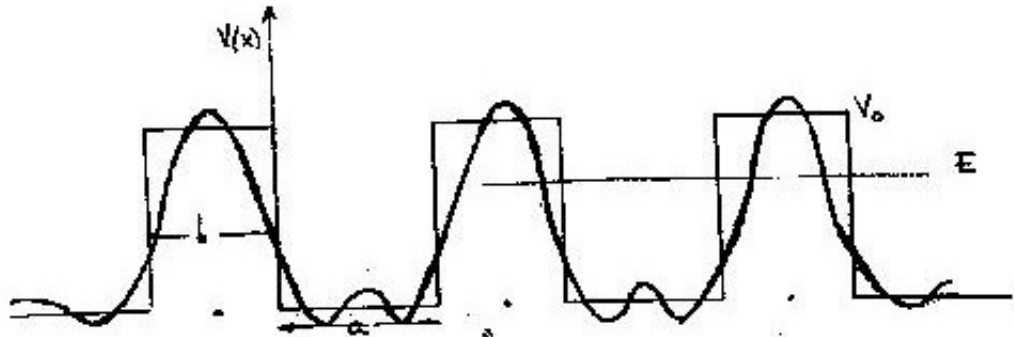


Figure 3.8: Il potenziale periodico.

3.6 Sistema unidimensionale: potenziale di Kronig e Penney

Nella figura 3.8 i punti sono i punti del reticolo (nodi); $V(\vec{x})$ ha andamento periodico (la curva tratteggiata è quella realistica).

Consideriamo il caso del ${}^6\text{Li}$ (3 elettroni): 2 si trovano nello strato K, mentre il terzo si muove nel potenziale periodico sopra disegnato. A grande distanza dallo ione il potenziale è attrattivo, mentre quando l'elettrone si avvicina allo ione, essendo lo strato s completo, risente di un potenziale repulsivo dovuto al principio di Pauli.

L'equazione di Schrödinger sarà

$$\frac{d^2\phi_k(x)}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2} [E - V(x)] \phi_k(x) = 0$$

e può integrarsi con la funzione di Bloch

$$\phi_k(x) = e^{ikx} u_k(x) ,$$

dove $k = |\vec{k}|$ è un parametro reale compreso nell'intervallo

$$-\frac{\pi}{a+b} \iff \frac{\pi}{a+b}$$

come si vedrà più avanti e $u_k(x)$ è una funzione avente il periodo $(a + b)$ del reticolo diretto e soddisfacente l'equazione

$$\left\{ \left(\frac{d}{dx} + ik \right)^2 + \frac{2m}{\hbar^2} [E - V(x)] \right\} u_k(x) = 0 . \quad (3.20)$$

Considerazioni sul reticolo

Nel potenziale di Kronig e Penney il reticolo è dato da

$$X = n(a + b) \quad \text{con } n \text{ intero .}$$

Il reticolo reciproco è individuato dall'equazione

$$e^{iKX} = 1 = e^{iK(a+b)n} ;$$

quindi

$$K = \frac{2\pi}{a + b} m \quad \text{con } m \text{ intero .}$$

Otteniamo infatti

$$e^{iKX} = e^{i \frac{2\pi}{a+b} (a+b) mn} = e^{i2\pi mn} = 1$$

poiché il prodotto di due numeri interi è un intero.

Se $m = 0 \rightarrow K = 0$; se $m = 1 \rightarrow K = \frac{2\pi}{a+b}$. Allora quando k è compreso nell'intervallo

$$0 \leq k \leq \frac{2\pi}{a + b}$$

si dice che siamo nella prima zona di Brillouin e ponendo in corrispondenza uno a uno le celle unitarie elementari primitive del reticolo diretto e del reticolo reciproco (cosa che si rivelerà utile più avanti) ci limiteremo a considerare k nell'intervallo

$$-\frac{\pi}{a + b} \leq k \leq \frac{\pi}{a + b} .$$

Supponendo $E < V_0$ e tenendo conto della periodicità di $u_k = u_k(x)$ ci si può limitare a determinare l'andamento nell'intervallo $-b < x < a$. Allora, dalla (3.20), si ottiene la coppia di equazioni a coefficienti costanti

$$\begin{cases} \left[\left(\frac{d}{dx} + ik \right)^2 + \alpha^2 \right] u_k(x) = 0 & 0 \leq x \leq a \\ \left[\left(\frac{d}{dx} + ik \right)^2 - \beta^2 \right] u_k(x) = 0 & -b \leq x \leq 0 \end{cases}$$

essendosi posto

$$\alpha = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} E} \quad , \quad \beta = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} (V_0 - E)} .$$

N.B. le equazioni di cui sopra corrispondono al sistema di coordinate della figura (3.8). Si è fatta la scelta $E < V_0$.

La soluzione generale delle equazioni di cui sopra sarà

$$u_k(x) = \begin{cases} Ae^{isx} + Be^{-isx} & \text{per } 0 \leq x \leq a \\ Ce^{isx} + De^{-isx} & \text{per } -b \leq x \leq 0. \end{cases}$$

Avremo dunque le equazioni caratteristiche

$$\begin{cases} (s + ik)^2 + \alpha^2 = 0 \\ (s + ik)^2 - \beta^2 = 0 \end{cases}$$

da cui

$$s = -ik \pm i\alpha \quad \text{e} \quad s = -ik \pm \beta .$$

Pertanto si scriverà

$$u_k(x) = \begin{cases} Ae^{i(\alpha-k)x} + Be^{-i(\alpha+k)x} & \text{per } 0 \leq x \leq a \\ Ce^{(\beta-ik)x} + De^{-(\beta+ik)x} & \text{per } -b \leq x \leq 0. \end{cases}$$

A, B, C e D sono costanti da determinare.

La periodicità, che impone a $u_k(x)$ di avere l'identico andamento negli intervalli

$$-(b+a) \leq x \leq 0 \quad \text{e} \quad 0 \leq x \leq (b+a) ,$$

e la continuità di u_k e $\frac{du_k}{dx}$ per $x = -b$ e per $x = 0$ danno luogo ad un sistema di 4 equazioni lineari e omogenee nelle suddette costanti, il cui determinante si annulla se e solo se è soddisfatta l'equazione

$$\frac{\beta^2 - \alpha^2}{2\alpha\beta} \sinh(\beta b) \sin(\alpha a) + \cosh(\beta b) \cos(\alpha a) = \cos[k(a+b)] , \quad (3.21)$$

che stabilisce un legame fra E e k , determina cioè la funzione di energia $E = E(k)$. Chiaramente il sistema, essendo omogeneo, fissa solo tre delle quattro costanti, per esempio B/A , C/A e D/A (l'ultima costante A viene quindi fissata dalla normalizzazione).

Per semplificare supponiamo $b \rightarrow 0$ e $V_0 \rightarrow \infty$, in modo tale che $\beta^2 b$ tenda ad una quantità finita, cioè che si abbia

$$\lim_{b \rightarrow 0, V_0 \rightarrow \infty} \frac{\beta^2 ab}{2} = P .$$

E' evidente che allora βb tende a zero e di conseguenza

$$\cosh(\beta b) \rightarrow 1 \quad , \quad \frac{1}{\beta} \sinh(\beta b) \rightarrow b .$$

L'equazione (3.21) diventa allora

$$f(a\alpha) = \frac{P}{a\alpha} \sin(a\alpha) + \cos(a\alpha) = \cos(ka) , \quad (3.22)$$

dove $\alpha = \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}$ definisce il valore dell'energia.

Assegnati i valori di a e P , l'equazione (3.22) permette di ricavare la relazione fra E e k .

Notare che cambiando

$$\begin{aligned} k &\longrightarrow -k \\ k &\longrightarrow k + n\frac{2\pi}{a} \end{aligned}$$

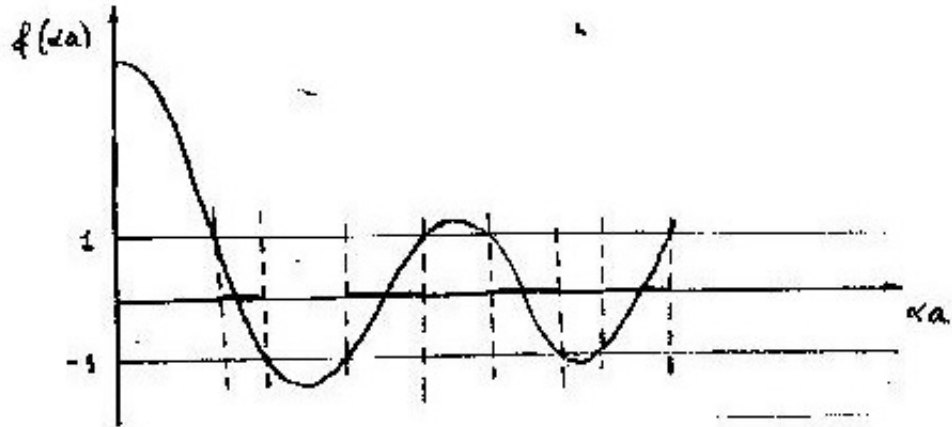


Figure 3.9:

il secondo membro non cambia e quindi $E(k)$ risulta essere una funzione pari e periodica di periodo $2\pi/a$.

L'intervallo

$$-\frac{\pi}{a} \leq k \leq \frac{\pi}{a}$$

è la prima zona di Brillouin e poi la storia si ripete identica per

$$\frac{\pi}{a} \leq k \leq \frac{2\pi}{a} \quad \text{e} \quad -\frac{2\pi}{a} \leq k \leq -\frac{\pi}{a}$$

(seconda zona di Brillouin) e così via.

I valori permessi di αa (e quindi di E) sono distribuiti in una serie di bande disgiunte, come mostrato nelle figure 3.9 e 3.10.

Per comodità si ricorda che

$$P = \frac{\beta^2 ab}{2} \quad \beta^2 = \frac{2m}{\hbar^2}(V_0 - E) \quad \alpha^2 = \frac{2m}{\hbar^2}E .$$

Giova riflettere sull'intersezione col coseno e rendersi conto che ogni valore di k dà luogo ad una intersezione e così si origina la funzione $E(k)$ disegnata in fig(3.10.b). Specificamente per $k = 0$ abbiamo $\cos ka = 1$ e si ottengono

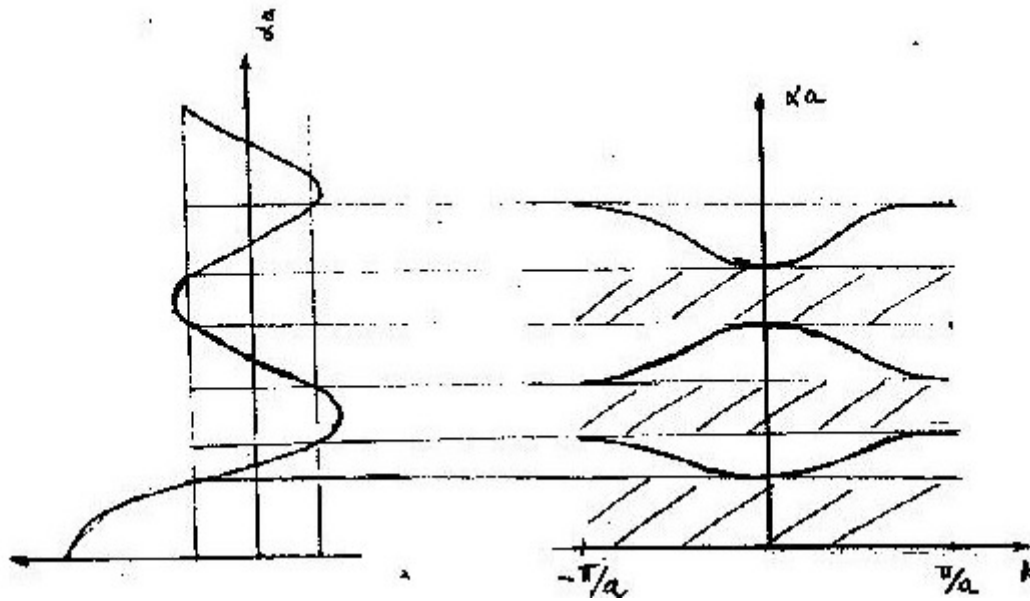


Figure 3.10: La soluzione del potenziale di Kronig e Penney.

i punti con energia più bassa della banda e poi via via aumentando k si generano tutte le curve permesse, che termineranno a $\cos ka = -1$, il che corrisponde all'intervallo $ka = \pm\pi$ ovvero $ka = \pm\pi/a$ e si ritrova così la prima zona di Brillouin. Si nota altresì che

- le bande sono infinite perché la buca di potenziale ha pareti infinite;
- l'ampiezza delle bande cresce con l'energia.

La parità della funzione $E(k)$, cioè

$$E(k) = E(-k) ,$$

riflette la “time-reversal invariance” della teoria.

3.7 Sistema tridimensionale: approssimazione di legame forte

Il sistema unidimensionale ci ha insegnato che:

1. $E(\vec{k})$ è una funzione polidroma di \vec{k} con infiniti rami (conseguenza dell'invarianza per traslazioni sul reticolo);
2. le bande sono disgiunte: conseguenza della forma (in realtà della simmetria) del potenziale.

Vogliamo ora capire più a fondo il collegamento fra le proprietà atomiche dei costituenti il cristallo e la struttura a bande dei livelli elettronici.

A questo scopo consideriamo l'approssimazione di legame forte, cioè supponiamo che gli orbitali elettronici degli atomi costituenti il cristallo siano debolmente modificati rispetto alle condizioni di atomo libero. In altre parole gli elettroni sono *fortemente* legati ai rispettivi atomi, cosicché risentono *debolmente* della presenza degli altri atomi.

Questa approssimazione vale ovviamente solo per gli elettroni dei livelli energetici più bassi: i più prossimi al nucleo. Per gli elettroni più esterni si ha invece una struttura a bande: a questo proposito, il punto fondamentale è che pur essendo gli stati legati degli elettroni negli atomi caratterizzati da una struttura a livelli discreti, quando si mettono tanti atomi vicini la struttura a livelli discreti si trasforma in una struttura a bande.

Per comprendere questo punto esaminiamo il caso dell'oscillatore armonico unidimensionale:

$$H = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2 x^2$$

$$E_n = \hbar\omega \left(\frac{1}{2} + n \right)$$

Nell'oscillatore armonico i livelli sono distanziati ed equispaziati (vedi Fig. 3.11).

Consideriamo ora 2 buche molto distanti e quindi totalmente disconnesse (vedi Fig. 3.12).

Se c'è una sola particella essa si troverà in una delle due buche (per esempio in quella di destra), ma non potrà passare nell'altra buca poiché è troppo distante. Abbiamo così due serie di stati distinti con lo stesso spettro; ad ogni livello E_n corrispondono due funzioni d'onda: ψ_n^S (buca di sinistra) e ψ_n^D (buca di destra).

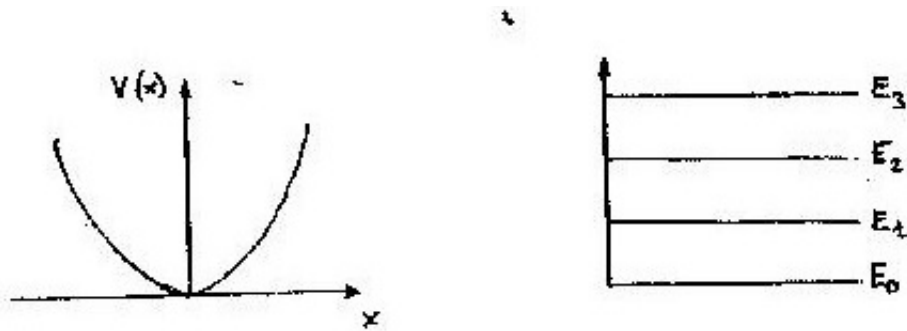


Figure 3.11: Una buca di potenziale e relativi autovalori.

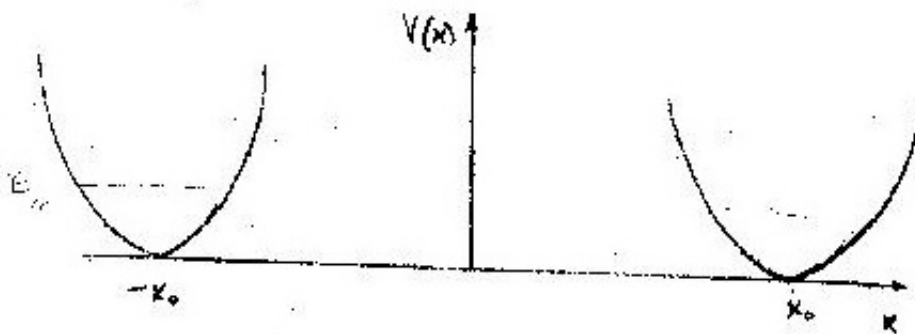


Figure 3.12: Due buche di potenziale distanti.

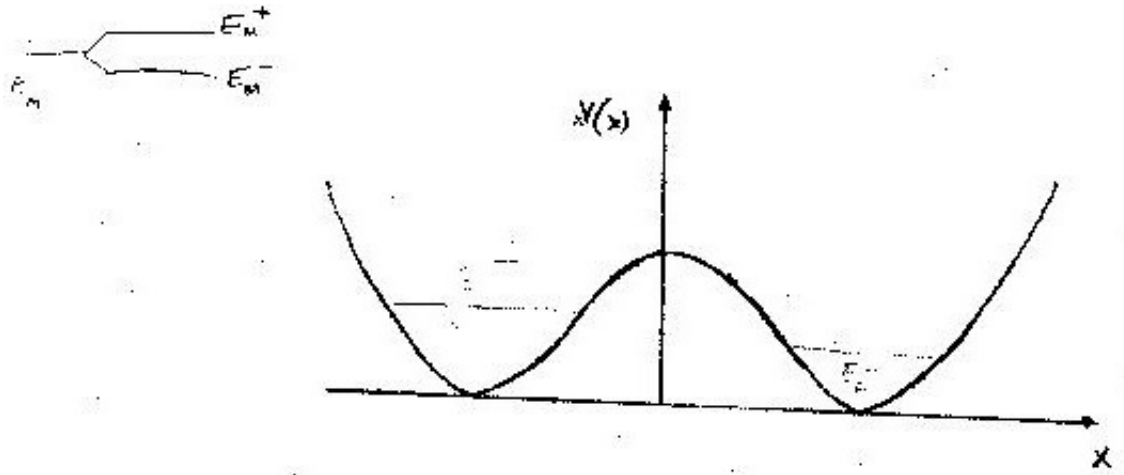


Figure 3.13: Due buche di potenziale vicine.

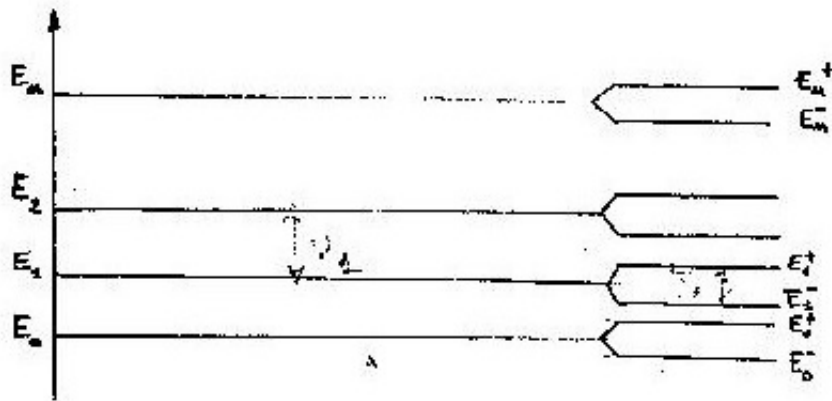


Figure 3.14: Il relativo splitting dei livelli

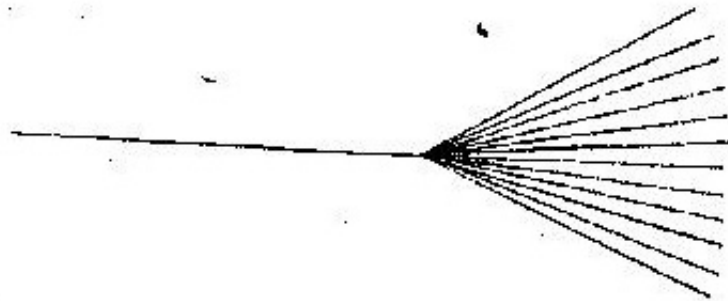


Figure 3.15: Come nascono le bande: la rimozione della degenerazione.

Il livello E_n è pertanto doppiamente degenere.

Se però avviciniamo le due buche la situazione diventa quella illustrata in Fig. 3.13: a causa dell'effetto tunnel la particella può allora passare da una buca all'altra e non ha senso parlare di stati ψ_n^S e ψ_n^D . Avremo in realtà due nuovi stati ϕ_n^+ e ϕ_n^- , ortogonali fra di loro e esprimibili *in prima approssimazione* come combinazione lineare dei precedenti:

$$\begin{aligned} \phi_n^+ &= a_+ \psi_n^S + b_+ \psi_n^D && \text{energia } E_n^+ \\ \phi_n^- &= a_- \psi_n^S + b_- \psi_n^D && \text{energia } E_n^- . \end{aligned}$$

Il sistema sarà caratterizzato da due frequenze tipiche

$$\nu_n = \frac{E_n - E_{n-1}}{h} \quad \text{e} \quad \tilde{\nu}_n = \frac{E_n^+ - E_n^-}{h} .$$

Lo spettro energetico per $E \ll V_0$ sarà del tipo illustrato in Fig. 3.14.

Estendiamo il ragionamento a N buche tridimensionali distinte. Se le buche sono lontane l'una dall'altra allora ad un E_n corrispondono N funzioni d'onda distinte. Ciascuna funzione d'onda vive nella buca occupata dalla particella: il livello E_n è così degenere almeno N volte. In aggiunta il livello E_n può avere un grado di degenerazione suo proprio, diciamolo D_n , per cui la degenerazione totale sarà

$$\text{degenerazione livello } E_n = ND_n .$$

Questo accade se gli atomi sono sufficientemente distanti fra di loro, in modo da poter trascurare l'interazione reciproca (è sufficiente qualche decina di Å): i livelli energetici sono allora quelli dell'atomo isolato.

Se si diminuisce la distanza interatomica ogni atomo interagirà con quelli vicini. In questo caso l'interazione può descriversi con buche di potenziale che si raccordano tra loro ad altezza finita. Abbiamo così N buche in comunicazione fra di loro: una particella può passare dall'una all'altra per effetto tunnel.

Succede quindi che:

1. non cambia il numero dei livelli (restano sempre N);
2. scompare la loro degenerazione, cioè si ha

1 livello N volte degenero
 \downarrow
 N livelli non degeneri, ma con energie prossime.

Ecco come sorgono le bande!

Esse possono essere considerate praticamente continue poiché

$$N \simeq 10^{23} \frac{\text{atomi}}{\text{cm}^3} .$$

Graficamente la situazione si presenta più o meno come illustrato in Fig. 3.15.

Se la particella in questione è un elettrone la funzione d'onda è

$$\phi_{n,l,m_l,m_s,\vec{k}} .$$

Essa è dunque specificata da 5 numeri quantici dei quali

- n, l caratterizzano il livello atomico
- m_l, m_s caratterizzano la degenerazione
- \vec{k} enumera gli N stati che nascono per effetto dell'interazione fra le buche

Così avremo la situazione riportata nella tabella

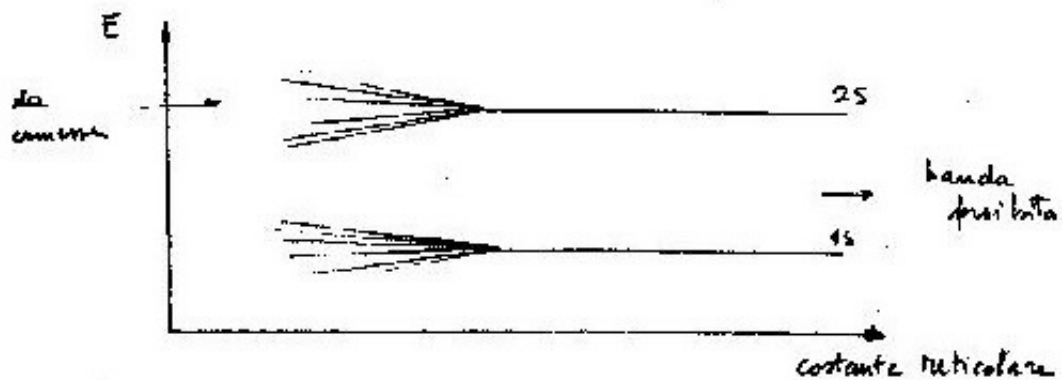


Figure 3.16: La struttura a bande: la rimozione della degenerazione.

livello atomico	degenerazione	n° livelli banda corrispondente
s	2	$2N$
p	$2 \cdot 3$	$6N$
d	$2 \cdot 5$	$10N$
:	:	:
j	$2(2j+1)$	$2(2j+1)N$

Il fattore 2 è dovuto allo spin dell'elettrone, per cui in una banda ci sono sempre almeno $2N$ stati.

Osservazione: così come nell'atomo di idrogeno i livelli s e p sono degeneri, anche le corrispondenti bande possono essere parzialmente sovrapposte in un cristallo.

Nell'esempio particolare di Fig. 3.16 si illustra una situazione tipica nella quale non esistono stati quantici con energia compresa fra le due bande. Esiste un gap: ovvero esistono bande proibite e bande permesse.

Teoremi

1. Teorema dell'ampiezza di banda

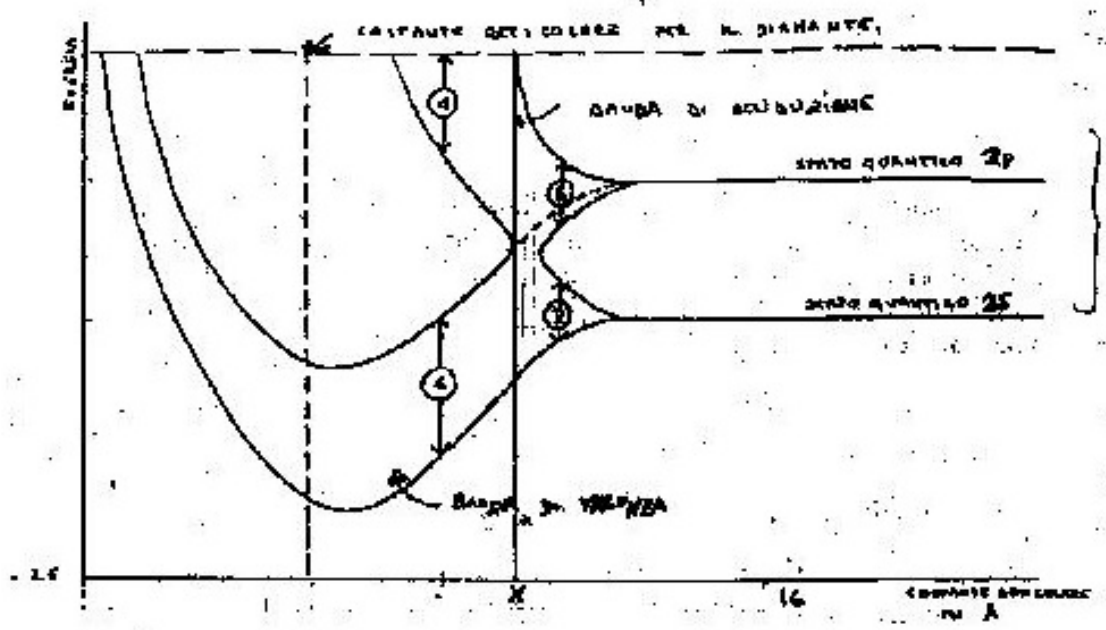


Figure 3.17: La struttura a bande nel carbonio.

L'ampiezza della banda di energia generata da un livello energetico atomico è indipendente dal numero di atomi nel cristallo, ma dipende dal passo del reticolo e dal livello energetico che ha generato la banda.

2. Teorema della conservazione degli stati quantici

Il numero di stati quantici nella banda è uguale al numero degli stati quantici atomici da cui è stata prodotta.

A titolo d'esempio consideriamo il cristallo formato da atomi di carbonio disposti nella struttura a diamante, cioè in un reticolo cubico a facce centrate con base biatomica. Fissiamo il reticolo e variandone il passo facendo avvicinare e allontanare gli atomi di carbonio.

3.8 Atomo di carbonio

livello (shell)	livello	elettroni presenti	elettroni assenti (buchi)
$K(2e^-)$	$1s(2e^-)$	2	0
$L(8e^-)$	$2s(2e^-)$	2	0
	$2p(6e^-)$	2	4

Le bande di energia interessanti nascono dagli stati occupati dagli elettroni cosiddetti di valenza, cioè dai livelli $2s$ e $2p$. Le energie dell'elettrone nelle varie shells, calcolate con il modello idrogenoide, sono date dalla formula

$$E_n = -\frac{1}{n^2} \frac{Ze^2}{2a_0}$$

essendo

$$a_0 = \frac{\hbar^2}{me^2} = 0.5292 \text{ \AA}$$

il raggio di Bohr.

Quindi otterremo per il carbonio ($Z = 6$), nel *puro modello idrogenoide*

$$E_{2s} = E_{2p} = -20.4 \text{ eV} .$$

La larghezza delle bande cresce con l'energia, quindi la larghezza della banda eventualmente generata dal livello $1s$ è molto piccola. Infatti gli elettroni $1s$ sono legati al nucleo così fortemente che non vi è un'apprezzabile interazione di questi elettroni con gli atomi adiacenti.

La situazione è illustrata in figura 3.17, dove si vede che per distanze maggiori di 10 \AA gli atomi essenzialmente non interagiscono. Invece per distanze minori di 10 \AA si formano le bande. La formazione delle bande, come si vede dalla figura, ubbidisce ai teoremi dell'ampiezza di banda e della conservazione degli stati quantici:

1. l'ampiezza delle bande dipende dai sottolivelli di partenza (cresce al crescere dell'energia) e dal passo reticolare;
2. la conservazione del numero di stati è verificata.

Gli 8 stati quantici di partenza (atomi molto distanti) sono egualmente divisi fra due bande: in questo modo la banda inferiore (detta *banda di valenza*) è tutta occupata (4 elettroni), mentre la banda superiore (detta *banda di conduzione*) è completamente vuota.

Abbiamo quindi a che fare con un isolante (paramagnetico, perché tutti gli spin degli elettroni sono saturati).

Se la configurazione di equilibrio del sistema cadesse nel punto indicato X, oppure per costanti reticolari un po' più grandi, allora il sistema sarebbe caratterizzato da una banda di 8 stati solo parzialmente occupata (4) e avremmo quindi a che fare con un conduttore. La linea tratteggiata rappresenta la superficie di Fermi.

Notiamo infine che, essendo il passo del reticolo di 1.54 \AA , l'energia media di un elettrone nella banda di valenza è molto inferiore a quella dell'elettrone corrispondente *posto nell'atomo libero*, che abbiamo visto valere -20.4 eV : infatti a causa della repulsione tra gli elettroni e dello screening della carica del nucleo in realtà è assai meno negativa.

Malgrado questa diminuzione di energia il reticolo è una struttura *molto stabile*. Infatti accade che l'energia di coesione del C (diamante) vale

$$7.36 \text{ eV/atomo,}$$

dove l'energia di coesione è definita come l'energia liberata nel costruire un reticolo a partire dagli atomi isolati ed è riferita al singolo atomo.

Infine ripetiamo ancora l'osservazione che un reticolo corrispondente ad $a = 7 \div 8 \text{ \AA}$ darebbe luogo ad un conduttore.

3.9 Funzione d'onda di un elettrone in un cristallo

Funzione d'onda di Bloch per un elettrone in un cristallo

LCAO: linear combination of atomic orbitals

1. Hamiltoniana di un elettrone in un atomo:

$$H_a = \frac{p^2}{2m} + V_a(\vec{x}) .$$

Autofunzioni:

$$\phi_\alpha(\vec{x}) \quad \alpha = \{n, l, m_l, m_s\} \text{ numeri quantici .}$$

2. Hamiltoniana di un elettrone in un cristallo:

$$H = \frac{p^2}{2m} + V(\vec{x}) ,$$

dove tuttavia

$$V(\vec{x}) = V(\vec{x} + \vec{R}) \quad (\text{simmetria del potenziale}) .$$

Strong coupling: un elettrone vicino ad un nucleo è solo debolmente influenzato dagli altri atomi.

Sia \vec{x} la posizione dell'elettrone e \vec{R}' quella del nucleo. Sviluppiamo la funzione d'onda:

$$\psi(\vec{x}) = \sum_{\alpha} \sum_{\vec{R}''} \phi_{\alpha}(\vec{x} - \vec{R}'') c_{\vec{R}''} ;$$

\sum_{α} \rightarrow somma su tutti gli orbitali di un elettrone in un atomo

$\sum_{\vec{R}''}$ \rightarrow somma su tutti i nuclei.

Nell'approssimazione di strong coupling tutti i contributi sono piccoli eccetto per $\vec{R}'' \simeq \vec{R}'$.

Limitiamoci a considerare una sola banda, generata da un solo livello:

$$\psi_\alpha(\vec{x}) = \sum_{\vec{R}'} c_{\vec{R}'} \phi_\alpha(\vec{x} - \vec{R}') . \quad (3.23)$$

Ovviamente $\psi_\alpha(\vec{x})$ deve essere una funzione di Bloch e quindi deve valere

$$\psi_{\alpha, \vec{k}}(\vec{x} + \vec{R}) = \psi_{\alpha, \vec{k}}(\vec{x}) e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} ,$$

dove \vec{R} è un vettore del reticolo nello spazio diretto.

Analogamente si dovrà avere

$$\sum_{\vec{R}'} c_{\vec{R}'} \phi_\alpha(\vec{x} + \vec{R} - \vec{R}') = \sum_{\vec{R}'} c_{\vec{R}'} \phi_\alpha(\vec{x} - \vec{R}') e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} .$$

Ponendo $\vec{R}'' = \vec{R}' - \vec{R}$ si ottiene (si noti che sommare su \vec{R}' o su \vec{R}'' è la stessa cosa)

$$\sum_{\vec{R}''} c_{\vec{R}'' + \vec{R}} \phi_\alpha(\vec{x} - \vec{R}'') = \sum_{\vec{R}''} c_{\vec{R}''} \phi_\alpha(\vec{x} - \vec{R}'') e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}}$$

da cui segue

$$c_{\vec{R}'' + \vec{R}} = c_{\vec{R}''} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}}$$

o, per simmetria, scambiando \vec{R}'' con \vec{R}

$$c_{\vec{R} + \vec{R}''} = c_{\vec{R}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}''} .$$

Ora, poiché i membri di sinistra delle due equazioni di cui sopra sono identici, avremo

$$c_{\vec{R}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}''} = c_{\vec{R}''} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} \longrightarrow \frac{c_{\vec{R}}}{c_{\vec{R}''}} = \frac{e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}}}{e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}''}} . \quad (3.24)$$

Ponendo infine nell'equazione (3.24) $\vec{R} = 0$ e chiamando $c_{\vec{R}} = c_0 = c$, si ottiene

$$c_{\vec{R}'} = c e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}'}$$

e sostituendo nella (3.23)

$$\psi_{\alpha, \vec{k}}(\vec{x}) = c \sum_{\vec{R}'} \phi_{\alpha}(\vec{x} - \vec{R}') e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}'} , \quad (3.25)$$

cioè la più generale funzione d'onda di un elettrone che si muove in un cristallo con numero d'onda \vec{k} nell'approssimazione di strong coupling. La (3.25) è detta anche funzione d'onda di Wannier.

Normalizzazione

$$\int \psi_{\alpha, \vec{k}}^*(\vec{x}) \psi_{\alpha, \vec{k}}(\vec{x}) d\vec{x} = |c|^2 \sum_{\vec{R}'} \sum_{\vec{R}''} e^{i\vec{k} \cdot (\vec{R}' - \vec{R}'')} \int \phi_{\alpha}^*(\vec{x} - \vec{R}'') \phi_{\alpha}(\vec{x} - \vec{R}') d\vec{x} .$$

Le ϕ hanno un piccolo overlap, eccetto quando $\vec{R}' \simeq \vec{R}''$. In questo caso (che è un'approssimazione) si ottiene

$$\int \psi_{\alpha, \vec{k}}^*(\vec{x}) \psi_{\alpha, \vec{k}}(\vec{x}) d\vec{x} = |c|^2 \sum_{\vec{R}'} \int |\phi_{\alpha}(\vec{x} - \vec{R}')|^2 d\vec{x} \simeq |c|^2 \sum_{\vec{R}'} 1 = |c|^2 N = 1$$

da cui

$$c = \frac{1}{\sqrt{N}} .$$

Ovviamente la normalizzazione

$$\int \psi_{\alpha, \vec{k}}^*(\vec{x}) \psi_{\alpha', \vec{k}'}(\vec{x}) d\vec{x} \simeq \delta_{\alpha, \alpha'} \delta_{\vec{k}, \vec{k}'}$$

è solo approssimata. Infatti bisognerebbe scrivere

$$\begin{aligned} & \int \psi_{\alpha, \vec{k}}^*(\vec{x}) \psi_{\alpha', \vec{k}'}(\vec{x}) d\vec{x} = \\ & = \frac{1}{N} \sum_{\vec{R}'} \sum_{\vec{R}''} e^{-i\vec{k} \cdot \vec{R}'} e^{i\vec{k}' \cdot \vec{R}''} \int \phi_{\alpha}^*(\vec{x} - \vec{R}') \phi_{\alpha'}(\vec{x} - \vec{R}'') d\vec{x} \\ & \stackrel{\vec{y} = \vec{x} - \vec{R}'}{=} \frac{1}{N} \sum_{\vec{R}'} \sum_{\vec{R}''} e^{-i\vec{k} \cdot \vec{R}'} e^{i\vec{k}' \cdot \vec{R}''} \int \phi_{\alpha}^*(\vec{y}) \phi_{\alpha'}(\vec{y} + \vec{R}' - \vec{R}'') d\vec{y} \end{aligned}$$

e, con le notazioni

$$\vec{y} = \vec{x} \quad \vec{R}' - \vec{R}'' = \vec{R} ,$$

si può riscrivere la precedente relazione nella forma

$$\begin{aligned} \int \psi_{\alpha, \vec{k}}^*(\vec{x}) \psi_{\alpha', \vec{k}'}(\vec{x}) d\vec{x} &= \frac{1}{N} \sum_{\vec{R}} \sum_{\vec{R}''} e^{-i\vec{k} \cdot \vec{R}} e^{i(\vec{k}' - \vec{k}) \cdot \vec{R}''} \int \phi_{\alpha}^*(\vec{x}) \phi_{\alpha'}(\vec{x} + \vec{R}) d\vec{x} \\ &= \delta_{\vec{k}\vec{k}'} \sum_{\vec{R}} e^{-i\vec{k} \cdot \vec{R}} \int \phi_{\alpha}^*(\vec{x}) \phi_{\alpha'}(\vec{x} + \vec{R}) d\vec{x} \end{aligned}$$

poiché

$$\frac{1}{N} \sum_{\vec{R}''} e^{i(\vec{k}' - \vec{k}) \cdot \vec{R}''} = \delta_{\vec{k}\vec{k}'} .$$

Infine

$$\left(\psi_{\alpha, \vec{k}}, \psi_{\alpha', \vec{k}'} \right) = \delta_{\vec{k}\vec{k}'} (\delta_{\alpha\alpha'} + \text{correzioni}) ,$$

dove il termine $\delta_{\alpha\alpha'}$ corrisponde a $\vec{R} = 0$ e le correzioni nascono dai vari $\vec{R} \neq 0$.

Concludiamo quindi osservando che le $\psi_{\alpha, \vec{k}}$ formano un insieme *quasi-ortogonale*.

3.10 Energia di un elettrone in un cristallo nel modello di strong coupling

$$\begin{aligned} E_{\alpha\vec{k}} &= \langle \psi_{\alpha\vec{k}} | H | \psi_{\alpha\vec{k}} \rangle \\ &= \frac{1}{N} \sum_{\vec{R}'} \sum_{\vec{R}''} e^{-i\vec{k} \cdot (\vec{R}' - \vec{R}'')} \int d\vec{x} \phi_{\alpha}^*(\vec{x} - \vec{R}') H_{\vec{x}} \phi_{\alpha}(\vec{x} - \vec{R}'') \\ &\stackrel{\vec{x} - \vec{R}'' = \vec{y}}{=} \frac{1}{N} \sum_{\vec{R}'} \sum_{\vec{R}''} e^{-i\vec{k} \cdot (\vec{R}' - \vec{R}'')} \int d\vec{y} \phi_{\alpha}^*(\vec{y} + \vec{R}'' - \vec{R}') H_{\vec{y} + \vec{R}''} \phi_{\alpha}(\vec{y}) \end{aligned}$$

e, ponendo $\vec{R} = \vec{R}'' - \vec{R}'$ e $\vec{y} \rightarrow \vec{x}$,

$$\begin{aligned} &= \frac{1}{N} \sum_{\vec{R}'} \sum_{\vec{R}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} \int d\vec{x} \phi_{\alpha}^*(\vec{x} + \vec{R}) H_{\vec{x} + \vec{R} + \vec{R}'} \phi_{\alpha}(\vec{x}) \\ &= \sum_{\vec{R}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} \int d\vec{x} \phi_{\alpha}^*(\vec{x} + \vec{R}) H_{\vec{x} + \vec{R}} \phi_{\alpha}(\vec{x}) \end{aligned}$$

e, poiché $V(\vec{x}) = V(\vec{x} + \vec{R})$,

$$E_{\alpha\vec{k}} = \sum_{\vec{R}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}} \int d\vec{x} \phi_{\alpha}^*(\vec{x} + \vec{R}) H_{\vec{x}} \phi_{\alpha}(\vec{x}) = \sum_{\vec{R}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}} E_{\alpha}(\vec{R}) ,$$

che decresce rapidamente con \vec{R} .

Questa espressione è chiaramente invariante per traslazioni sul reticolo dello spazio reciproco; infatti

$$E_{\alpha,\vec{k}+\vec{K}} = \sum_{\vec{R}} e^{i(\vec{k}+\vec{K})\cdot\vec{R}} E_{\alpha}(\vec{R}) = E_{\alpha,\vec{k}} .$$

3.11 Applicazione al reticolo cubico (semplice)

Nel reticolo cubico semplice ogni atomo ha 6 primi vicini. Per un cubo di spigolo a questi sono situati in

$$\vec{R} = (\pm a, 0, 0) ; (0, \pm a, 0) ; (0, 0, \pm a) .$$

Quindi

$$\begin{aligned} E_{\alpha\vec{k}} &= \sum_{\vec{R}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}} E_{\alpha}(\vec{R}) \\ &= E_{\alpha}(0) + \sum_{\text{primi vicini}} E_{\alpha}(1) e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}} + \sum_{\text{secondi vicini}} E_{\alpha}(2) e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}} + \dots \end{aligned}$$

I termini successivi nello sviluppo sono piccoli. Limitandoci a considerare i primi vicini si ottiene

$$\begin{aligned} E_{\alpha\vec{k}} &\simeq E_{\alpha}(0) + E_{\alpha}(a) \sum_{\text{primi vicini}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}} \\ &= E_{\alpha}(0) + E_{\alpha}(a) 2 \left[\frac{e^{ik_x a} + e^{-ik_x a}}{2} + \frac{e^{ik_y a} + e^{-ik_y a}}{2} + \frac{e^{ik_z a} + e^{-ik_z a}}{2} \right] \\ &= E_{\alpha}(0) + 2E_{\alpha}(a) [\cos(k_x a) + \cos(k_y a) + \cos(k_z a)] . \end{aligned}$$

Questa relazione fornisce esplicitamente la dipendenza dell'energia della banda α da \vec{k} all'interno di una cella elementare (eventualmente primitiva) nel reticolo reciproco. Si ricordi tuttavia che l'energia è periodica.

Si noti inoltre che la cella reciproca è un cubo di spigolo $2\pi/a$.

Fissato α , E_α è l'autovalore della Hamiltoniana atomica H_a . Quando la distanza fra gli ioni cresce, allora

$$E_\alpha \longrightarrow E_\alpha(0) \simeq E_\alpha$$

e diventa valida l'approssimazione in cui si considerano solo i primi termini nello sviluppo.

In realtà $E_\alpha(0)$ è il valor medio dell'energia di banda.

Infatti si ha, includendo i primi vicini,

$$\begin{aligned} E_{\alpha,max} &= E_\alpha(0) + 6E_\alpha(a) && \text{(per } \vec{k} = 0) \\ E_{\alpha,min} &= E_\alpha(0) - 6E_\alpha(a) \\ &&& \text{(per } k_x = k_y = k_z = \pm\pi/a) \end{aligned}$$

Pertanto

$$E_{\alpha,max} - E_{\alpha,min} = 12E_\alpha(a) ,$$

che rappresenta la *larghezza* della banda dipendente dal passo del reticolo a e dal livello quantico α .

Se $ka \ll 1$ lo sviluppo fornisce

$$\begin{aligned} E_{\alpha\vec{k}} &= E_\alpha(0) + 2E_\alpha(a) \left\{ 3 - \frac{1}{2} [(k_x a)^2 + (k_y a)^2 + (k_z a)^2] + \dots \right\} \\ &\simeq E_\alpha(0) + 2E_\alpha(a) \left(3 - \frac{1}{2} k^2 a^2 \right) = E_{\alpha,max} - E_\alpha(a) a^2 k^2 . \end{aligned}$$

Le superfici isoenergetiche sono delle sfere. Notare che la concavità di $E_\alpha(\vec{k})$ dipende dal segno di $E_\alpha(a)$!

3.12 Dinamica degli elettroni in un campo esterno

Supponiamo ora che gli elettroni in un metallo cristallino siano soggetti ad un campo esterno. Allora l'equazione di Schrödinger diventa:

$$[H_0 + U(\vec{r})] \phi(\vec{r}, t) = i\hbar \frac{\partial \phi(\vec{r}, t)}{\partial t},$$

dove

$$H_0 = \frac{p^2}{2m} + V(\vec{r})$$

e $U(\vec{r})$ è il potenziale delle forze esterne.

Se $U(\vec{r})$ è debole lo stato dell'elettrone varierà dentro una banda compatibilmente con il principio di Pauli.

In altri termini l'elettrone sarà descritto da una funzione d'onda di Bloch $\phi_{\vec{k},\alpha}$ all'istante t e all'istante t' da $\phi_{\vec{k}',\alpha}$ (t è chiaramente l'istante in cui viene applicato il campo esterno).

Considerando un intervallo $t' - t = dt$, avremo una variazione infinitesima $\vec{k}' - \vec{k} = d\vec{k}$: ciò che ci proponiamo di fare è di connettere il campo esterno con $d\vec{k}/dt$.

All'uopo cominciamo col dimostrare il teorema di Feynman:

$$\langle \vec{v} \rangle_{\vec{k},\alpha} = \langle \phi_{\vec{k},\alpha} | \vec{v} | \phi_{\vec{k},\alpha} \rangle = \frac{1}{\hbar} \nabla_{\vec{k}} E^\alpha(\vec{k}).$$

Infatti, tralasciando per brevità l'indice di banda α , si ha

$$\begin{aligned} \nabla_{\vec{k}} \langle \phi_{\vec{k}} | H_0 | \phi_{\vec{k}} \rangle &= \nabla_{\vec{k}} \int d\vec{r} u_{\vec{k}}^*(\vec{r}) e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}} H_0 u_{\vec{k}}(\vec{r}) e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \\ &= \nabla_{\vec{k}} \int d\vec{r} u_{\vec{k}}^*(\vec{r}) e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}} \left[\frac{p^2}{2m} + V(\vec{r}) \right] u_{\vec{k}}(\vec{r}) e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \\ &= \nabla_{\vec{k}} \int d\vec{r} u_{\vec{k}}^*(\vec{r}) e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \left[-\frac{\hbar^2}{2m} (\nabla_{\vec{r}} + i\vec{k})^2 + V(\vec{r}) \right] u_{\vec{k}}(\vec{r}) \\ &= \int d\vec{r} \nabla_{\vec{k}} u_{\vec{k}}^*(\vec{r}) \left[E(\vec{k}) u_{\vec{k}}(\vec{r}) \right] + \int d\vec{r} u_{\vec{k}}^*(\vec{r}) E(\vec{k}) \nabla_{\vec{k}} u_{\vec{k}}(\vec{r}) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& + \int d\vec{r} u_{\vec{k}}^*(\vec{r}) \nabla_{\vec{k}} \left[-\frac{\hbar^2}{2m} (\nabla_{\vec{r}} + i\vec{k})^2 + V(\vec{r}) \right] u_{\vec{k}}(\vec{r}) \\
& \text{(nell'ultimo termine il gradiente agisce solo sulla [...])} \\
& = E(\vec{k}) \nabla_{\vec{k}} \int d\vec{r} u_{\vec{k}}^*(\vec{r}) u_{\vec{k}}(\vec{r}) + \int d\vec{r} u_{\vec{k}}^*(\vec{r}) \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \right) 2i (\nabla_{\vec{r}} + i\vec{k}) u_{\vec{k}}(\vec{r}) .
\end{aligned}$$

Ricordando ora la normalizzazione di $u_{\vec{k}}(\vec{r})$ (vedi eq.(3.19)) e che

$$(\nabla_{\vec{r}} + i\vec{k}) u_{\vec{k}}(\vec{r}) = e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}} \nabla_{\vec{r}} \phi_{\vec{k}}(\vec{r})$$

otteniamo

$$\begin{aligned}
\nabla_{\vec{k}} E(\vec{k}) & = -\frac{i\hbar^2}{m} \int d\vec{r} \phi_{\vec{k}}^*(\vec{r}) e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}} \nabla_{\vec{r}} \phi_{\vec{k}}(\vec{r}) \\
& = \hbar \int d\vec{r} \phi_{\vec{k}}^*(\vec{r}) \left(-\frac{i\hbar \nabla_{\vec{r}}}{m} \right) \phi_{\vec{k}}(\vec{r}) \\
& = \hbar \langle \frac{\vec{p}}{m} \rangle_{\vec{k}} = \hbar \langle \vec{v} \rangle_{\vec{k}} . \tag{3.26}
\end{aligned}$$

Quindi

$$\nabla_{\vec{k}} E(\vec{k}) = \hbar \langle \vec{v} \rangle_{\vec{k}} \quad \underline{\text{teorema di Feynman}}$$

N.B. Si noti che

$$\begin{aligned}
\nabla_{\vec{k}} (\nabla_{\vec{r}} + i\vec{k})^2 & = \left(\hat{i} \frac{\partial}{\partial k_x} + \hat{j} \frac{\partial}{\partial k_y} + \hat{k} \frac{\partial}{\partial k_z} \right) (\nabla_{\vec{r}}^2 - k^2 + 2i\vec{k} \cdot \nabla_{\vec{r}}) \\
& = -2k_x \hat{i} + 2i \nabla_x \hat{i} - 2k_y \hat{j} + 2i \nabla_y \hat{j} - 2k_z \hat{k} + 2i \nabla_z \hat{k} \\
& = 2i (\nabla_{\vec{r}} + i\vec{k}) .
\end{aligned}$$

Il teorema di Feynman è molto importante ed è tipico dei casi in cui un autostato dell'energia è anche specificato da un vettore di propagazione definito \vec{k} . Esso vale tutte le volte che $E(\vec{k})$ e \vec{k} sono fissati: la velocità \vec{v} è detta *velocità di gruppo* e caratterizza la propagazione di un pacchetto d'onda, così come la *velocità di fase* caratterizza la propagazione di un'onda piana.

Quindi segue l'interpretazione fisica di $\phi_{\vec{k}}$: un pacchetto d'onde con velocità di gruppo data da $\langle \vec{v} \rangle_{\vec{k}}$ (sovrapposizione di onde piane).

Ora occorre ricordare che per un gas di Fermi perfetto le superfici isoenergetiche sono definite come i punti dello spazio \vec{k} ad energia costante. Esse risultano ovviamente essere delle sfere concentriche:

$$E(\vec{k}) = \frac{(\hbar\vec{k})^2}{2m} = \text{costante.}$$

Per estensione nel caso di un cristallo, per ogni banda possiamo scrivere

$$E_{\alpha}(\vec{k}) = \text{costante,}$$

dove l'indice α indica la banda e tale equazione di nuovo definisce le superfici isoenergetiche.

La superficie di Fermi (che è unica), a temperatura zero, ha al suo interno tutti gli stati sono occupati con probabilità 1, mentre al suo esterno sono vuoti: essa cadrà in genere all'interno di una certa banda.

Come conseguenza di quanto sopra discusso, osserviamo innanzi tutto che in ogni banda c'è sempre degenerazione, poiché esistono tanti stati con la stessa energia (quelli che stanno sulle superfici sopra descritte). Inoltre $\nabla_{\vec{k}} E_{\alpha}(\vec{k})$ è per definizione un vettore perpendicolare alle superfici di energia costante (nello spazio \vec{k}) e quindi $\langle \vec{v} \rangle_{\vec{k}, m_s, \alpha}$ sarà anch'esso, per il teorema di Feynman, perpendicolare alle superfici con energia costante e sarà diretto nella direzione in cui E cresce.

Infine consideriamo la densità degli stati $g(\epsilon)$: numero di stati per intervallo infinitesimo di energia ϵ .

Per un gas perfetto fermionico essa è data, come abbiamo precedentemente visto, da

$$g(\epsilon) = (2s + 1) \frac{V}{(2\pi)^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \sqrt{\epsilon}, \quad (3.27)$$

mentre per un solido cristallino la (3.27) andrà bene per il continuo, ma non per gli stati legati, che dovranno riflettere la struttura a bande.

Avremo pertanto una situazione del tipo illustrato in Fig. 3.18.

Torniamo ora alla variazione di energia che subisce l'elettrone nella transizione

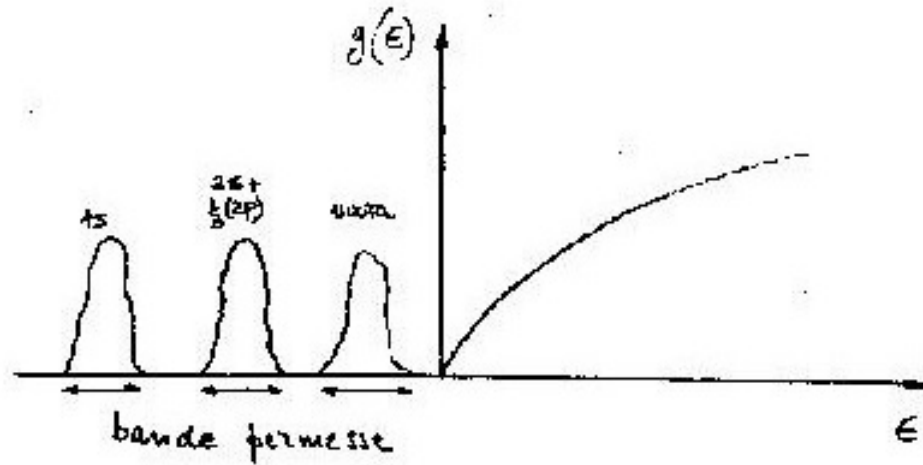


Figure 3.18: La struttura dello spettro del carbonio: le bande e il continuo.

$$\phi_{\vec{k},\alpha} \longrightarrow \phi_{\vec{k}+d\vec{k},\alpha} \quad (\alpha \text{ indica la banda}) .$$

Essa sarà data da

$$\delta E_{\alpha}(\vec{k}) = (\nabla_{\vec{k}} E_{\alpha}) \cdot d\vec{k} = \langle \vec{v} \rangle_{\vec{k},\alpha} \cdot \frac{d(\hbar\vec{k})}{dt} dt$$

e deve evidentemente uguagliare il lavoro fatto dal campo esterno, cioè deve essere

$$\delta E_{\alpha}(\vec{k}) = \vec{F} \cdot \langle d\vec{r} \rangle_{\vec{k},\alpha} = \vec{F} \cdot \langle \vec{v} \rangle_{\vec{k},\alpha} dt$$

da cui, eguagliando i secondi membri, segue che

$$\vec{F} = \frac{d(\hbar\vec{k})}{dt} = \hbar\dot{\vec{k}} . \quad (3.28)$$

Si tratta di un'equazione di tipo classico, che determina la traiettoria del vettore \vec{k} nello spazio reciproco. In questa approssimazione l'evoluzione del

sistema è descritta dall'evoluzione del numero quantico \vec{k} . Siccome lo stato di particella singola dell'elettrone all'interno di una banda è individuato da \vec{k} , se cambia \vec{k} cambia lo stato.

3.13 Massa efficace

La massa efficace rappresenta l'inerzia del sistema nel rispondere ad un campo esterno.

Scriveremo pertanto

$$\frac{d}{dt} \langle \vec{v} \rangle = \frac{1}{m^*} \vec{F} ,$$

che è ottenuta confondendo nella (3.28) l'impulso con il suo valor medio. Sviluppiamo ora il primo membro tenendo presente il teorema di Feynman e che il valor medio della velocità è preso in una banda. Avremo, per la componente i – esima, sfruttando la (3.28),

$$\frac{d}{dt} \langle v_i \rangle = \frac{1}{\hbar} \frac{d}{dt} \frac{\partial E}{\partial k_i} = \frac{1}{\hbar} \sum_j \frac{\partial}{\partial k_j} \left(\frac{\partial E}{\partial k_i} \right) \frac{dk_j}{dt} = \frac{1}{\hbar^2} \sum_j \frac{\partial^2 E}{\partial k_i \partial k_j} F_j ,$$

da cui segue, per confronto, che $1/m^*$ è un operatore tensoriale del secondo ordine (rango 2).

Scriveremo pertanto

$$\frac{d}{dt} \langle v_i \rangle = \sum_j \left(\frac{1}{m^*} \right)_{ij} F_j ,$$

con

$$m \left(\frac{1}{m^*} \right)_{ij} = \frac{m}{\hbar^2} \frac{\partial^2 E}{\partial k_i \partial k_j} .$$

La massa efficace dipende quindi dalla geometria tridimensionale delle bande di energia e in particolare dalla curvatura gaussiana delle superfici isoenergetiche.

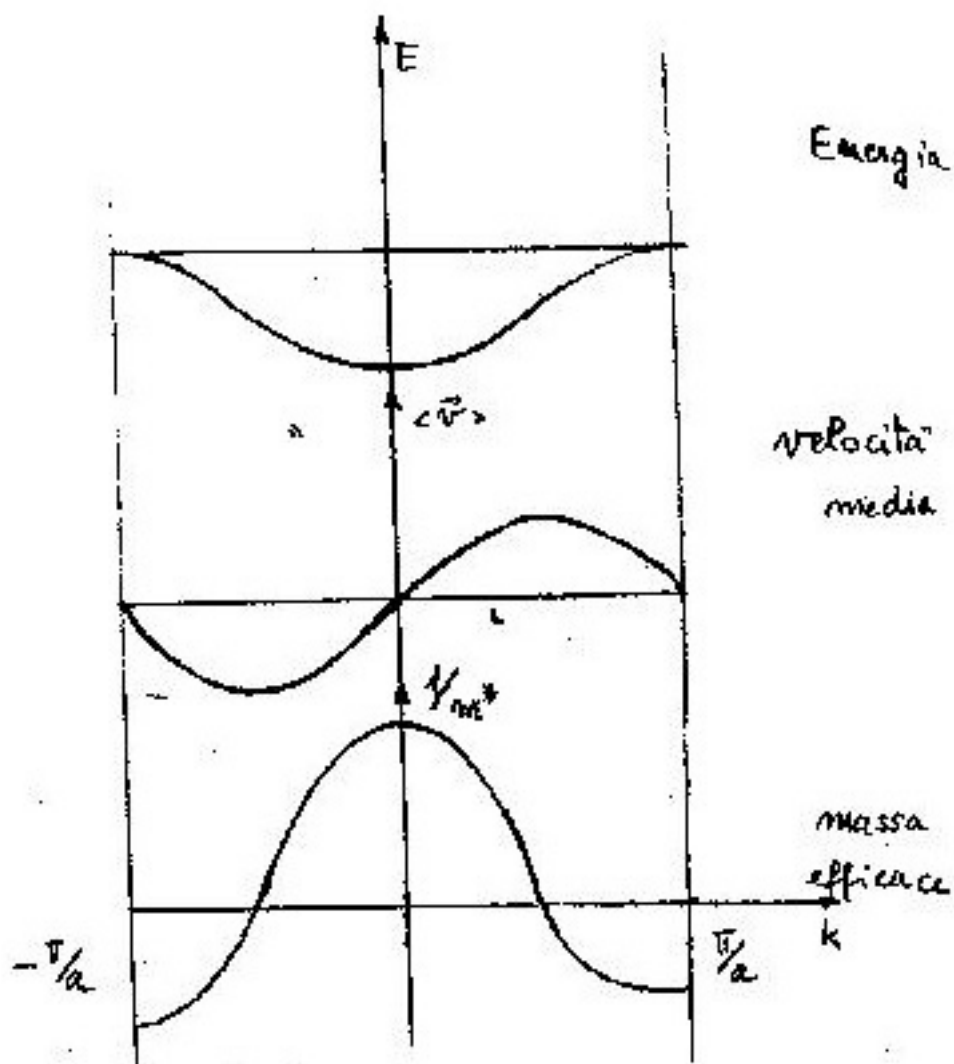


Figure 3.19: Andamento con k dell'energia, della velocità media e della massa efficace di un elettrone in un cristallo.

In figura 3.19 si mostrano gli andamenti qualitativi dell'energia, della velocità media e della massa efficace di un elettrone nella prima zona di Brillouin di una banda di un reticolo cubico.

Notare che la regione di minimo della banda corrisponde a masse efficaci positive, mentre quella di massimo a masse efficaci negative. Si osservino anche i punti in cui m^* diventa infinita (cioè dove $1/m^*$ si annulla).

L'uso della *massa efficace* è particolarmente vantaggioso nelle regioni energetiche delle bande considerate in cui l'energia è rappresentabile come una forma quadratica e cioè

$$E_\alpha(\vec{k}) = \frac{1}{2} \sum_{ij} a_{ij} k_i k_j + E_{\alpha,0} ,$$

che, con un'opportuna trasformazione di assi, si può ridurre a

$$E_\alpha(\vec{k}) = E_{\alpha,0} + \frac{1}{2} (a_x k_x^2 + a_y k_y^2 + a_z k_z^2) = E_{\alpha,0} + \frac{\hbar^2}{2} \left(\frac{k_x^2}{m_x^*} + \frac{k_y^2}{m_y^*} + \frac{k_z^2}{m_z^*} \right) ,$$

ovvero

$$\left(\frac{1}{m^*} \right)_{ij} = \frac{a_i}{\hbar^2} \delta_{ij} .$$

Si presentano in genere 3 casi: illustriamo i primi due riferendoci ai semiconduttori, la cui fisica discuteremo più avanti, e il terzo ai metalli. Allora l'energia è esprimibile tramite le componenti del vettore d'onda come

1. forma quadratica definita positiva: forza e accelerazione hanno lo stesso segno. Questo è il caso tipico dei semiconduttori a $T \neq 0$ per la banda di conduzione. Qui infatti gli elettroni occupano stati nell'intorno del minimo della banda. Comportamento naturale.
2. forma quadratica definita negativa: forza e accelerazione hanno comportamento opposto. Gli elettroni mostrano un comportamento non naturale. Ciò accade nei semiconduttori a $T \neq 0$ per gli elettroni che occupano stati nell'intorno del massimo assoluto della banda di valenza. In questo caso le componenti dell'accelerazione hanno segno opposto a quelle della forza!
3. forma quadratica non definita. Situazione tipica nei metalli per gli stati energetici prossimi alla superficie di Fermi nella regione cosiddetta del *collo*. Qui la distinzione fra particelle e buchi non è più conveniente.

3.14 Digressione sulle bande e sulla loro rappresentazione

Abbiamo visto le seguenti proprietà dell'energia:

1.

$$E_\alpha(\vec{k}) = E_\alpha(\vec{k} + \vec{K}) ,$$

dove \vec{K} rappresenta gli infiniti vettori del reticolo reciproco;

2.

$$E_\alpha(\vec{k}) = E_\alpha(-\vec{k}) \quad \text{invarianza per inversione temporale}$$

Ora in un cristallo con N celle elementari (eventualmente primitive), fissati α e \vec{k} è fissata l'energia $E_\alpha(\vec{k})$ e questa assume N valori quasi-discreti che formano la banda energetica degli stati monoelettronici. Questi stati riempiono la prima zona di Brillouin nello spazio reciproco che, nel caso del reticolo cubico, è compresa nell'intervallo di vettori d'onda

$$-\frac{\pi}{a} \leq k \leq \frac{\pi}{a} \quad \text{prima zona di Brillouin}$$

Equivalentemente possono riempire la seconda zona nel range

$$-\frac{2\pi}{a} \leq k \leq -\frac{\pi}{a} \quad \text{e} \quad \frac{\pi}{a} \leq k \leq \frac{2\pi}{a} \quad \text{seconda zona di Brillouin}$$

ma qui si verifica la stessa fisica, e così via.

Se si fa la scelta di limitarsi a studiare la prima zona di Brillouin, allora tutte le bande sono qui rappresentate a energia vieppiù crescente (si ricordi che la larghezza della banda cresce in genere con l'energia). In altre parole, nella prima zona di Brillouin, l'energia è una funzione polidroma del vettore d'onda \vec{k} .

Se invece si vuole evitare la polidromia, si può rappresentare la prima banda nella prima zona di Brillouin, la seconda banda nella seconda zona di Brillouin e così via, ottenendo la situazione rappresentata in fig. 3.20.

In tale figura è riportata l'energia degli stati monoelettronici in funzione del vettore d'onda nello spazio k allargato (a) e in funzione del vettore d'onda nello spazio k ridotto (b).

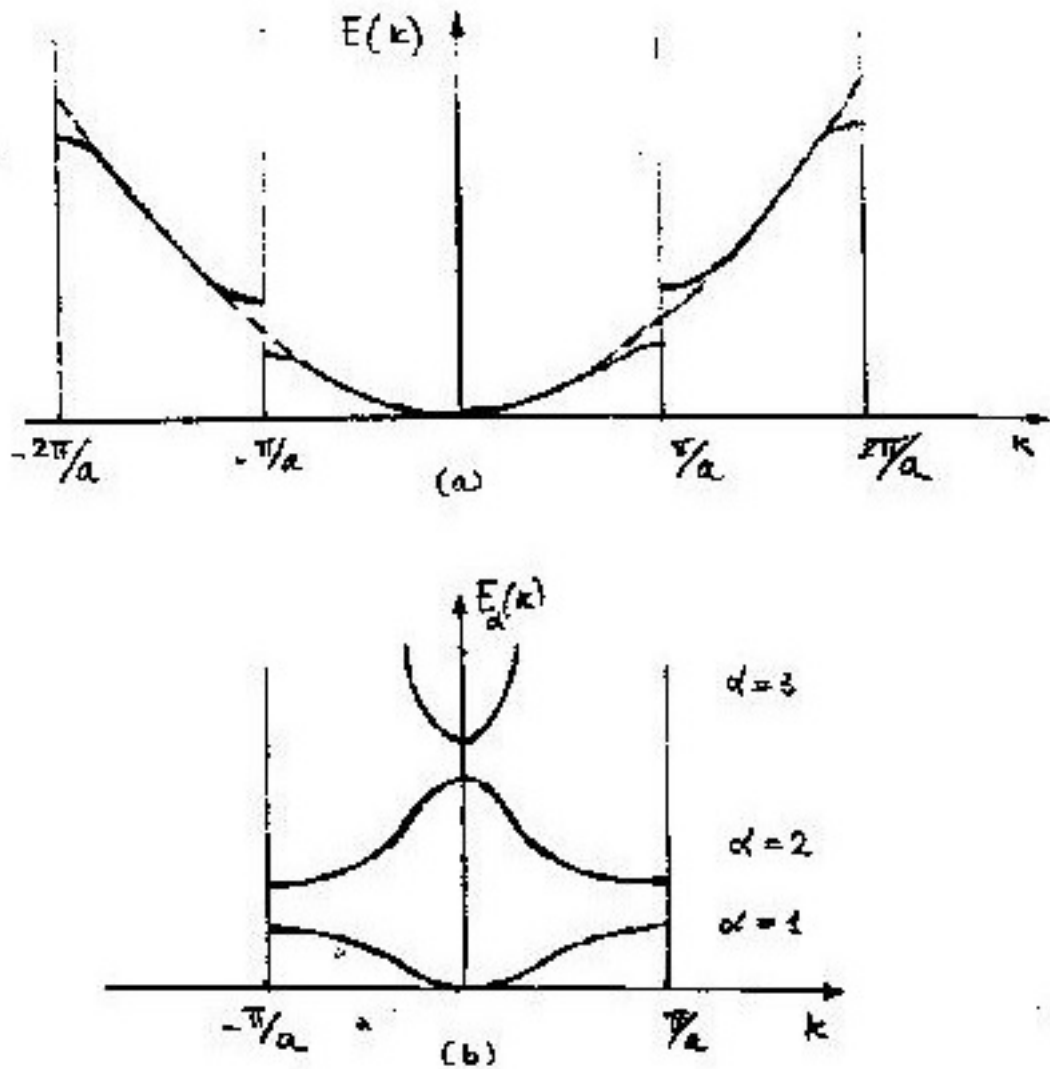


Figure 3.20: Le due possibili rappresentazioni equivalenti dello spettro di energia di un elettrone in un cristallo. Si noti, nella figura (a), la connessione fra lo spettro libero $E = k^2/2m$ (curva tratteggiata) e quello nel cristallo, dove le bande distorcono la parabola.

3.15 Classificazione dei solidi

Come già detto e come appare dalla figura di cui sopra, l'energia $E_\alpha(\vec{k})$ è una funzione quasi-continua di \vec{k} , che assume N valori nella prima zona di Brillouin (N sono le celle del cristallo). L'insieme di tutti i valori di $E_\alpha(\vec{k})$ per tutti i \vec{k} corrisponde alle bande di energia permesse. Come si è precedentemente discusso, queste bande sono separate da bande di energia proibite (occasionalmente le bande possono sovrapporsi).

A $T = 0$ gli elettroni occupano i livelli di particella singola più bassi: tutti gli stati sotto l'energia di Fermi sono occupati, al di sopra sono vuoti.

Le proprietà del cristallo sono individuate dalla

1. struttura delle bande
2. posizione della superficie di Fermi.

L'energia di Fermi è definita come

$$\epsilon_F = \lim_{T \rightarrow 0} \mu(T) .$$

Illustriamo la situazione con la figura 3.21 a $T = 0$.

- Supponiamo che il livello di Fermi ϵ_F sia situato all'interno di una banda di energia permessa. In questo caso ci sono livelli liberi vicino a ϵ_F e basta quindi un debole campo elettrico esterno \mathcal{E} perché gli elettroni transiscano negli stati liberi. Questa è la situazione tipica dei metalli. Nei metalli solo gli elettroni con energie prossime a ϵ_F partecipano alla conduzione. La banda dove questi elettroni si trovano prende pertanto il nome di *banda di conduzione*. La banda riempita più prossima alla banda di conduzione viene invece detta *banda di valenza*.

È importante osservare che tutti i solidi aventi un numero dispari di elettroni nella cella elementare sono metalli conduttori. Infatti i livelli energetici degli elettroni sono tutti doppiamente degeneri rispetto allo spin e di tutti gli stati della banda di conduzione solamente la metà è occupata se il numero degli elettroni è dispari.

I metalli alcalini quali il rame, l'argento, l'oro e l'alluminio sono di questo tipo.

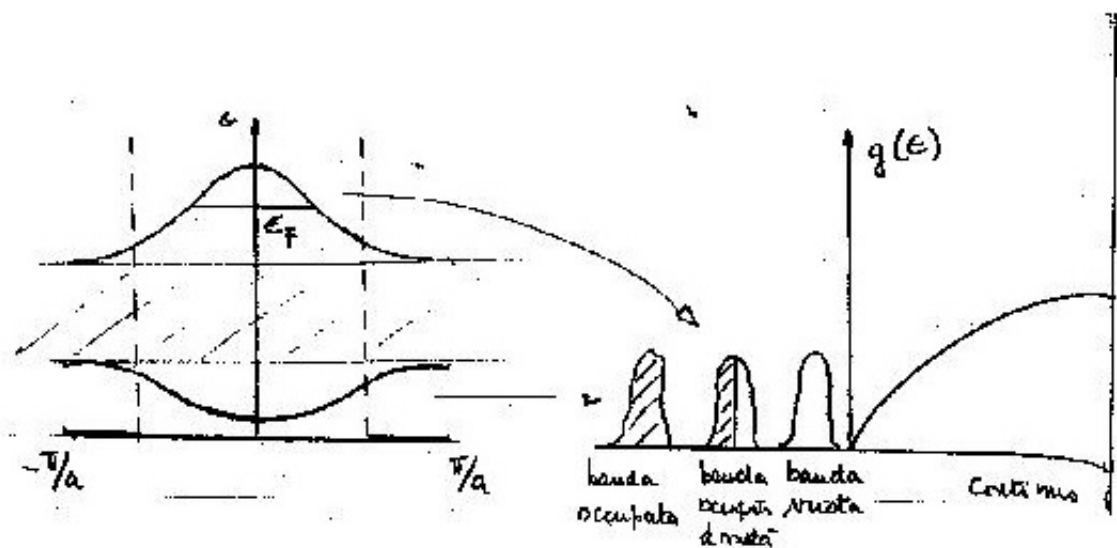


Figure 3.21: La superficie di Fermi.

Altro esempio è costituito dal ${}^6\text{Li}$ (3 elettroni). Questi elettroni riempiono una banda e mezza:

- 2 e^- nella banda 1s spin opposti
- 1 e^- nella banda 2s spin non saturato

Ovviamente possono esistere anche metalli con un numero pari di elettroni: è sufficiente che la superficie di Fermi si collochi in prossimità della metà della banda di conduzione.

- Supponiamo ora che la superficie di Fermi coincida con il limite superiore della banda di valenza e che la banda di conduzione sia separata da un bel *gap* di energia da quella di valenza. Essa allora diviene una banda proibita. Allo zero assoluto un tale solido sarà un isolante (*dielettrico*). Tuttavia occorre osservare che la larghezza della banda proibita dipende dal cristallo. Tipici valori sono:

diamante 5 – 6 eV

solfo di cadmio	2.5	eV
silicio	1.11	eV
germanio	0.72	eV

Quindi a temperature ordinarie (oltre che ovviamente a $T = 0$) il diamante resta un buon isolante.

- Consideriamo il germanio e il silicio, cioè i semiconduttori. In questo caso alla temperatura ordinaria un certo numero di elettroni passa da una banda piena ad una vuota. Dunque compaiono elettroni nella banda di conduzione e scompaiono elettroni nella banda di valenza: queste assenze di elettroni vengono chiamate *buche* e *lacune* (o *holes*).

Allora nei semiconduttori partecipano alla conduzione tanto gli elettroni quanto le lacune – è più conveniente infatti considerare il moto dei buchi (pochi) che non degli elettroni (molti). Quindi in cristalli molto puri di germanio e silicio avremo conduzione elettronica nella banda di conduzione e conduzione per lacune nella banda di valenza.

Come conseguenza la conducibilità elettrica nel germanio e nel silicio aumenta con la temperatura perché un numero sempre maggiore di elettroni viene a popolare la banda libera (*conduzione*) e a liberare stati nella banda piena (*valenza*).

I cristalli la cui conducibilità elettrica, nulla a $T = 0$, aumenta con T sono detti *semiconduttori*.

Chiaramente effetti netti non nulli su di un cristallo dovuti all'applicazione di un campo esterno si verificano solamente in presenza di *bande incomplete*.

Consideriamo la banda di valenza dei semiconduttori a $T \neq 0$: qui esistono stati elettronici non occupati, o solo parzialmente occupati, prossimi al massimo (o ai massimi) della banda. È il caso 2) precedentemente considerato, in cui la forma quadratica che definisce la massa efficace m^* è definita negativa. Qui ad avere comportamento non naturale sono gli elettroni, ma per contro le *lacune*, pensate come assenza di elettroni, hanno comportamento naturale e quindi opposto a quello degli elettroni. In particolare l'energia delle lacune cresce verso il basso se quella degli elettroni cresce verso l'alto. Avremo cioè

$$E_h = -E_{e^-} + \text{cost.} , \quad \vec{k}_h = -\vec{k}_{e^-} , \quad \langle \vec{v}_h \rangle = \langle \vec{v}_{e^-} \rangle , \quad m_h = -m_{e^-} .$$

Inoltre

$$dE_h = \vec{F}_h \cdot \langle \vec{v}_h \rangle dt = -dE_{e^-} = -\vec{F}_e \cdot \langle \vec{v}_h \rangle dt .$$

Dall'ultima equazione segue che

$$\vec{F}_h = -\vec{F}_e , \quad q_h = -q_{e^-} = +e .$$

Osserviamo ora che i semiconduttori hanno proprietà assai sensibili ad eventuali impurezze in essi contenute. Infatti un piccolo numero di atomi di altro tipo ne influenza le proprietà in due maniere diverse:

1. ponendo elettroni nella banda di conduzione;
2. creando lacune nella banda di valenza.

Conseguentemente:

1. se si introduce nel silicio un piccolo numero di atomi di arsenico questi, a temperatura ordinaria, hanno la proprietà di cedere elettroni e questi si sistemano nella banda di conduzione. Più la concentrazione di arsenico è elevata e più T è elevata, tanto maggiore sarà il numero di elettroni nella banda di conduzione. Gli atomi che danno elettroni vengono detti donatori. I semiconduttori contenenti queste impurezze sono detti di tipo n.
2. Se invece nel silicio si inserisce il boro, questo cattura gli elettroni nella banda di valenza (si pensi all'energetica di questa reazione). Gli atomi che portano via elettroni vengono detti accettori e i semiconduttori così drogati sono detti di tipo p.

N.B.

1. nei solidi i centri accettori e donatori non sono necessariamente dovuti ad atomi estranei, quali arsenico e boro, ma possono altresì essere dovuti ad atomi mancanti o a difetti del reticolo;
2. quando ci sono contemporaneamente lacune nella banda di valenza ed elettroni in quella di conduzione (quindi la conduzione è di duplice natura), allora si ha a che fare con un semimetallo.

3.16 Le bande dei semiconduttori

I semiconduttori di maggior interesse sono: il Silicio, il Germanio e l'Arseniuro di Gallio.

Per tutti e tre i cristalli il reticolo diretto è cubico a facce centrate e la base è biatomica, mentre il reticolo reciproco è cubico a corpo centrato e la relativa cella primitiva associata (di Wigner–Seitz) è un ottaedro.

La forma della funzione $E(\vec{k})$ per questi semiconduttori è piuttosto complessa per la presenza di diversi rami con valori nella stessa banda di energia: *si noti la novità della situazione. Prima polidromia significava molti valori dell'energia $E_\alpha(k)$ per una dato valore di k , ma ogni valore corrispondeva a una banda diversa, ora il concetto di polidromia si arricchisce: si possono anche avere diversi valori di $E_\alpha(k)$ con lo stesso α e lo stesso k !*

Dei vari rami di $E_\alpha(k)$, mostrati in Fig. 3.22, discutiamo anzitutto quelli relativi alla

- banda di valenza

Qui il comportamento dei 3 semiconduttori è analogo: si ha un solo punto di massimo assoluto E_V in $\vec{k} = 0$, ove confluiscono due rami di $E(\vec{k})$ localmente dotati di simmetria sferica. La simmetria sferica implica l'uguaglianza di m^* nelle tre direzioni degli assi

$$-m_h^* = m_x^* = m_y^* = m_z^* .$$

L'espressione analitica di $E(\vec{k})$ per ciascuno dei due rami confluenti nel punto di massimo è

$$E = E_V - \frac{\hbar^2 k^2}{2m_h^*} .$$

I due diversi valori di m_h^* , che corrispondono ai due rami di $E(\vec{k})$, si denotano con m_{lh}^* e con m_{hh}^* rispettivamente indicando lacune ($l \rightarrow$ holes) leggere ($l \rightarrow$ light) e pesanti ($h \rightarrow$ heavy).

- banda di conduzione

Qui per tutti e tre i semiconduttori c'è un solo ramo.

– Nell'Arseniuro di Gallio il minimo assoluto E_C si trova a $\vec{k} = 0$ e la funzione di energia ha simmetria sferica nel suo intorno:

$$E = E_C + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e^*} ,$$

dove m_e^* è il valore comune della massa efficace dell'elettrone nelle tre direzioni degli assi.

– Nel Silicio si hanno sei punti di minimo interni alla prima zona di Brillouin, collocati a due a due lungo gli assi k_x , k_y e k_z simmetricamente rispetto all'origine.

Le superfici $E = \text{costante}$ nell'intorno di tali punti sono ellissoidi di rotazione. Gli assi k_x , k_y e k_z sono assi di rotazione per le coppie di ellissoidi con centri su di essi.

– Nel Germanio i punti di minimo assoluto di $E(\vec{k})$ nella banda di conduzione coincidono con i punti di intersezione della superficie di contorno della prima zona di Brillouin con le diagonali del cubo in cui tale zona è inscritta. Anche in questo caso le superfici $E = \text{costante}$, nell'intorno di ciascuno di questi punti, sono ancora ellissoidi di rotazione.

In entrambi il Germanio e il Silicio, prendendo l'asse k_z coincidente con l'asse di simmetria degli ellissoidi di rotazione e gli assi k_x e k_y comunque (purché nel piano perpendicolare a k_z e passante per il centro dell'ellissoide), avremo

$$\begin{aligned} m_x^* &= m_y^* = m_t^* \\ m_z^* &= m_l^* , \end{aligned}$$

essendo m_t^* e m_l^* le masse efficaci trasversale e longitudinale rispettivamente.

L'energia per il ramo nella banda di conduzione di Germanio e Silicio sarà pertanto rappresentata dall'equazione

$$E = E_C + \frac{\hbar^2}{2} \left(\frac{k_x^2 + k_y^2}{m_t^*} + \frac{k_z^2}{m_l^*} \right) .$$

3.17 Lacune ed elettroni

1. Energia

$$E_h = -E_e$$

Se vogliamo creare una lacuna in una banda piena, dobbiamo togliere un elettrone e quindi fornirgli energia sufficiente per passare alla successiva banda permessa.

Come illustrato in fig. 3.23, per creare la lacuna (2) dobbiamo togliere un elettrone di energia E_2 e quindi fornirgli energia $E_3 - E_2$. Analogamente, per creare la lacuna (1), dobbiamo fornire all'elettrone energia $E_3 - E_1$. Dato che $E_3 - E_1 > E_3 - E_2$, l'energia delle lacune cresce nella direzione opposta rispetto a quella in cui cresce l'energia degli elettroni. Quindi

$$E_h = -E_e .$$

2. Vettore d'onda

$$\vec{k}_h = -\vec{k}_e$$

Consideriamo una banda completamente riempita da elettroni tranne lo stato ad energia maggiore (è infatti dallo stato ad energia maggiore che è più probabile che l'elettrone passi alla banda successiva). Cioè si ha la situazione illustrata in fig. 3.24.

Ora, se applichiamo un campo elettrico nella direzione dell'asse x , l'equazione del moto per gli elettroni è

$$\hbar \dot{\vec{k}} = \vec{F} = -e\vec{\mathcal{E}}$$

$$\hbar \dot{k}_x = -e\mathcal{E}_x$$

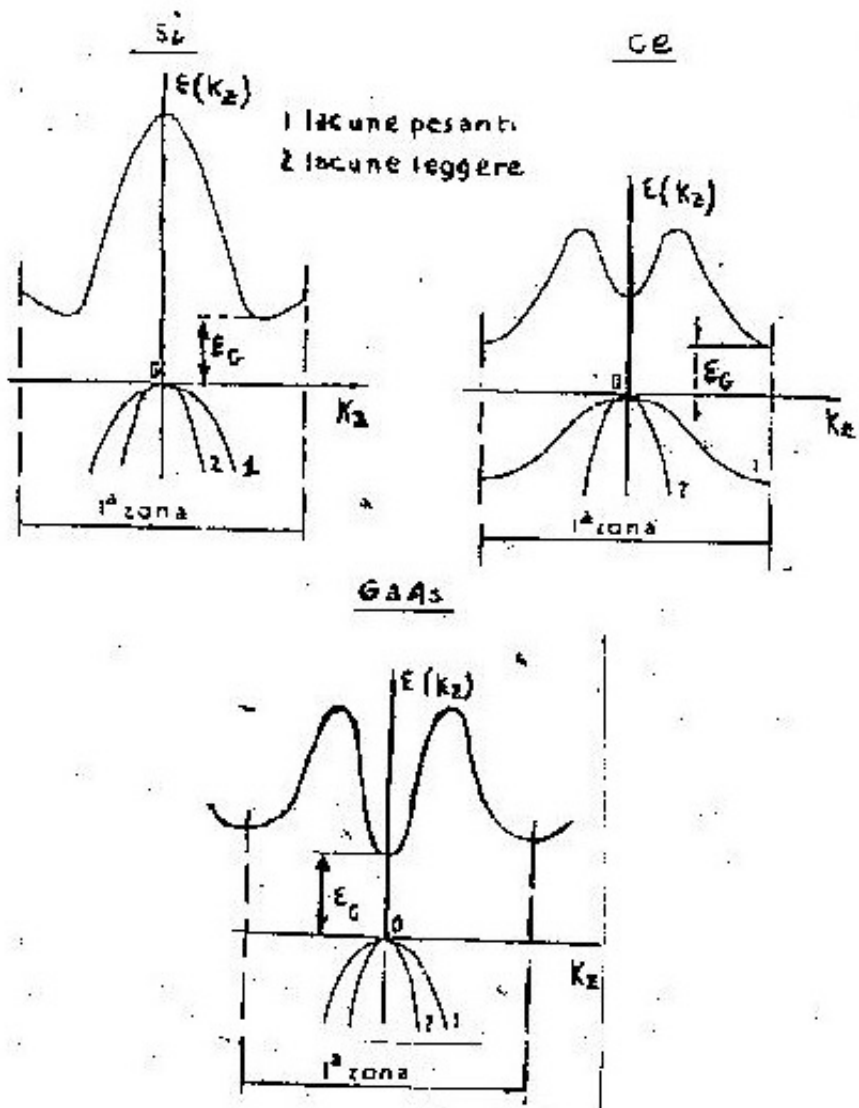


Figure 3.22: L'energia di un elettrone nei semiconduttori.

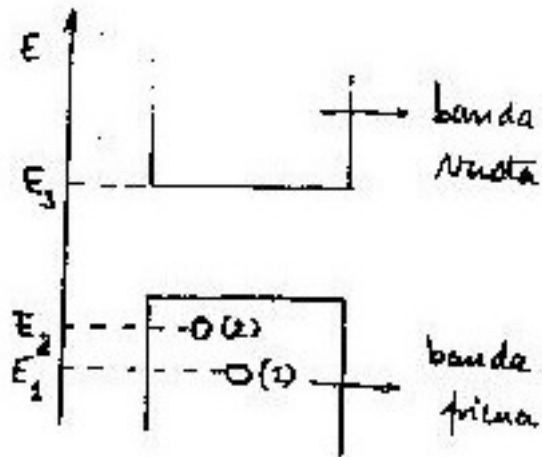


Figure 3.23: L'energia delle lacune.

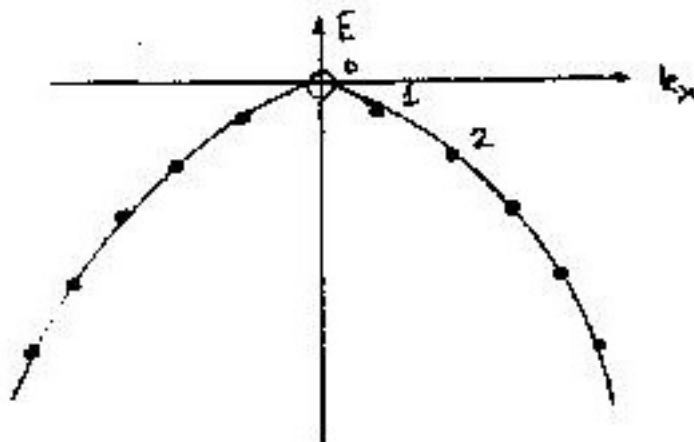


Figure 3.24: La conduzione tramite lacune.

Quindi, essendo $\dot{k}_x < 0$, gli elettroni si muovono nella direzione in cui k_x diminuisce. Ora gli elettroni del ramo di sinistra sono bloccati dal principio di Pauli, non avendo a disposizione stati con k_x minore, mentre l'elettrone nello stato 1 passa ad occupare lo stato vuoto in 0 e così l'elettrone nello stato 2 può passare nello stato lasciato vuoto da 1 e così via. In definitiva la lacuna si muove nella direzione in cui k_x aumenta. Quindi dalle considerazioni precedenti segue che

$$\vec{k}_h = -\vec{k}_e .$$

3. Velocità media

$$\langle \vec{v}_h \rangle = \langle \vec{v}_e \rangle \quad (3.29)$$

Per l'elettrone, dal teorema di Feynman, si ha

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

dove è stato messo l'indice e per ricordare che stiamo trattando elettroni. Analogamente per la lacuna si ha

$$\begin{aligned} \langle \vec{v}_h \rangle_{\vec{k}_h} &= \frac{1}{\hbar} \nabla_{\vec{k}_h} E_h(\vec{k}) = \frac{1}{\hbar} \nabla_{-\vec{k}_e} (-E_e(\vec{k})) = \\ &= \frac{1}{\hbar} (-\nabla_{\vec{k}_e}) (-E_e(\vec{k})) = \langle \vec{v}_e \rangle_{\vec{k}_e} ; \end{aligned} \quad (3.30)$$

quindi

$$\langle \vec{v}_h \rangle = \langle \vec{v}_e \rangle .$$

4. Carica elettrica

$$q_h = -q_e = e$$

La variazione di energia è uguale al lavoro compiuto dalla forza

$$dE_e = \vec{F}_e \langle \vec{v}_e \rangle dt$$

$$dE_h = \vec{F}_h \langle \vec{v}_h \rangle dt$$

Ma

$$dE_e = -dE_h$$

$$\langle \vec{v}_e \rangle = \langle \vec{v}_h \rangle$$

da cui

$$\vec{F}_h = -\vec{F}_e = -(-e\vec{\mathcal{E}}) \quad (3.31)$$

se consideriamo la forza esercitata sull'elettrone da un campo elettrico.

Quindi

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

cioè la lacuna ha carica positiva

$$q_h = e$$

5. Massa efficace

$$m_h^* = -m_e^*$$

Dalle equazioni del moto

$$\frac{d}{dt}\langle \vec{v}_e \rangle = \frac{1}{m_e^*} \vec{F}_e$$

$$\frac{d}{dt}\langle \vec{v}_h \rangle = \frac{1}{m_h^*} \vec{F}_h$$

tenendo conto delle Eq.(3.29-3.31) segue per la massa efficace la relazione

$$\frac{1}{m_h^*} = -\frac{1}{m_e^*} .$$

Quindi nei casi in cui gli elettroni hanno comportamento innaturale, avendo massa efficace negativa, le lacune hanno comportamento naturale, proprio perché $m_h^* = -m_e^*$.

3.18 Densità di corrente elettrica

La densità di corrente elettrica è così definita

$$\begin{aligned} \vec{J} &= \langle \psi | \sum_i -e\vec{v}_i | \psi \rangle \frac{1}{V} \\ &= -\frac{e}{V} \sum_n \sum_{\vec{k}, m_s} \langle \phi_{n, \vec{k}, m_s} | \vec{v} | \phi_{n, \vec{k}, m_s} \rangle , \end{aligned}$$

dove V è il volume del cristallo, la sommatoria è su tutti gli elettroni, \vec{v}_i è la loro velocità, ψ rappresenta la funzione d'onda complessiva del sistema degli elettroni.

La seconda eguaglianza è vera se ψ è il prodotto antisimmetrizzato di funzioni d'onda di elettroni singoli (funzioni di Bloch).

Il contributo \vec{J}_n di ogni banda alla corrente è quindi

$$\vec{J}_n = -\frac{e}{V} 2 \sum_{\vec{k}} \langle \vec{v} \rangle_{\vec{k}} .$$

In assenza di campo elettrico esterno, tanto che le bande siano totalmente oppure parzialmente occupate, risulta

$$\vec{J} = 0 .$$

Infatti, essendo $E(\vec{k}) = E(-\vec{k})$ e $|\phi_{\vec{k}}| = |\phi_{-\vec{k}}|$, gli stati \vec{k} e $-\vec{k}$ risultano egualmente occupati e poiché

$$\langle \vec{v} \rangle_{\vec{k}} = \frac{1}{\hbar} \nabla_{\vec{k}} E(\vec{k}) = -\frac{1}{\hbar} \nabla_{-\vec{k}} E(-\vec{k}) = -\langle \vec{v} \rangle_{-\vec{k}} ,$$

ne segue che

$$\sum_{\vec{k}} \langle \vec{v} \rangle_{\vec{k}} = 0 .$$

Sotto l'azione di un campo elettrico costante $\vec{\mathcal{E}}$ ogni vettore \vec{k} relativo ad uno stato occupato si modifica nel tempo dt di una quantità costante $d\vec{k} = -\frac{e}{\hbar} \vec{\mathcal{E}} dt$.

Si ha pertanto una traslazione rigida del volume della zona di Brillouin relativa agli stati occupati (vedi Fig. 3.25).

Data la periodicità della funzione d'onda dell'elettrone e degli autovallori dell'energia nello spazio reciproco le zone 1 e 2 della figura 3.25 sono perfettamente equivalenti.

Lo stato del sistema, come pure la sua energia, non viene modificato e pertanto otteniamo il risultato

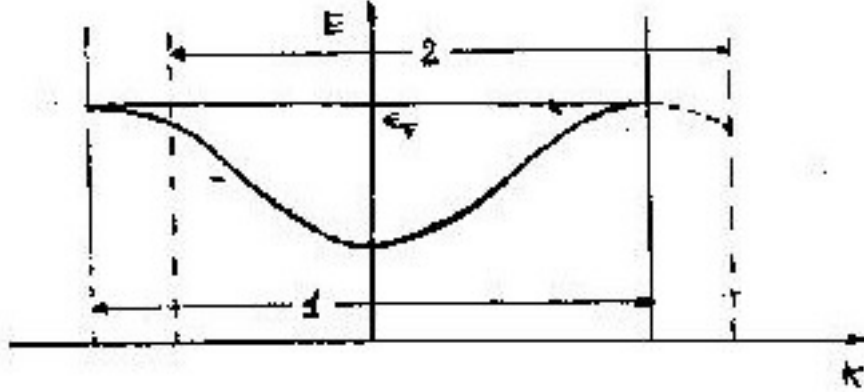


Figure 3.25: L'azione di un campo elettrico su di un cristallo con banda completa.

$$\sum_{\vec{k}(BZ)} \langle \vec{v} \rangle_{\vec{k}+d\vec{k}} = \sum_{\vec{k}(BZ)} \langle \vec{v} \rangle_{\vec{k}} = 0$$

per bande complete.

Per una banda *incompleta* il campo elettrico esterno applicato $\vec{\mathcal{E}}$ determina uno sbilanciamento della banda nel senso che ci sarà un certo numero di stati \vec{k} (quelli della zona 2 della figura 3.26) cui non corrispondono stati occupati $-\vec{k}$.

N.B. La banda è solo parzialmente occupata, come si vede in figura 3.26 dalla posizione della superficie di Fermi (tratteggiato 1).

In tali condizioni

$$\sum'_{\vec{k}} \langle \vec{v} \rangle_{\vec{k}+d\vec{k}} \neq \sum'_{\vec{k}} \langle \vec{v} \rangle_{\vec{k}} = 0, \quad (3.32)$$

dove \sum' si riferisce agli stati occupati nella prima zona di Brillouin. Vi è pertanto un contributo alla corrente da tutte e sole le bande parzialmente occupate.

Inoltre vale la seguente relazione

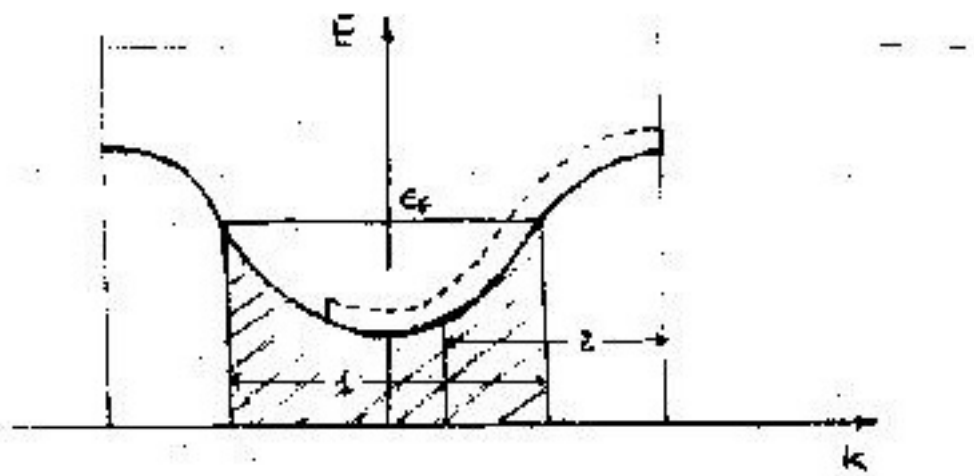


Figure 3.26: Lo sbilanciamento in una banda incompleta di un cristallo dovuto all'azione di un campo elettrico esterno.

$$-e \sum_{\vec{k}}'' \langle \vec{v} \rangle_{\vec{k}+d\vec{k}} = -e \sum_{\vec{k}(BZ)} \langle \vec{v} \rangle_{\vec{k}+d\vec{k}} + e \sum_{\vec{k}(BZ)}' \langle \vec{v} \rangle_{\vec{k}+d\vec{k}} = e \sum_{\vec{k}}' \langle \vec{v} \rangle_{\vec{k}+d\vec{k}} ,$$

dove \sum'' si riferisce agli stati non occupati nella zona di Brillouin.

Questo è equivalente a considerare la corrente come dovuta tanto ad elettroni (di carica $-e$) che a lacune (di carica $+e$).

È tuttavia fondamentale osservare che in intervalli di tempo dt diversi \vec{J} si modifica. Infatti ad un certo punto \vec{J} si annulla per poi invertirsi: questo è dovuto al fatto che, pur essendo il campo elettrico applicato $\vec{\mathcal{E}}$ costante, l'elettrone è soggetto ad accelerazioni e decelerazioni in conseguenza del cambiamento del valore e del segno della massa efficace precedentemente discusso.

Pertanto il campo elettrico $\vec{\mathcal{E}}$ compie lavoro positivo e negativo ed in un periodo il lavoro è esattamente nullo

$$\int_0^\tau \vec{F} \cdot \langle \vec{v} \rangle dt = \int_{E(-\pi/a)}^{E(\pi/a)} dE = E(\pi/a) - E(-\pi/a) = 0 .$$

In media la corrente è nulla perché tale è quella di ogni singolo elettrone:

$$\frac{1}{\tau} \int_0^\tau \langle \vec{v} \rangle_{\vec{k}} dt = \frac{1}{\tau} \frac{1}{\hbar} \int_{-\pi/a}^{\pi/a} \frac{dE}{d\vec{k}} \frac{dt}{d\vec{k}} d\vec{k} = -\frac{1}{\tau} \frac{1}{e\vec{\mathcal{E}}} \int_{E(-\pi/a)}^{E(\pi/a)} dE = 0 .$$

Solo in presenza di fenomeni dissipativi (processi irreversibili) di rilassamento si può instaurare una corrente stazionaria. Infatti in presenza di imperfezioni nel cristallo (difetti reticolari o impurità) o permettendo agli ioni di oscillare, l'elettrone, oltre ad interagire con il campo elettrico esterno $\vec{\mathcal{E}}$, interagisce anche con le impurità, i difetti (dislocazioni) o i fononi. Questi processi sono puramente statistici, per cui ad essi si applica lo stesso metodo utilizzato nella fisica del decadimento nucleare radioattivo.

Richiamo sul decadimento nucleare radioattivo

Il numero di nuclei che decadono ad un dato istante è proporzionale al numero di nuclei esistenti (la vita umana non segue questa legge!). Si ha quindi

$$\frac{1}{N(t)} \frac{dN(t)}{dt} = -\frac{1}{\tau} \quad \frac{dN(t)}{dt} < 0 ;$$

τ è il tempo di decadimento (o di rilassamento)

$$N(t) = N_0 e^{-t/\tau} .$$

La vita media di un nucleo è

$$\langle t \rangle = \frac{\int_0^\infty N(t) t dt}{\int_0^\infty N(t) dt} = \tau .$$

Analogamente nel caso di un elettrone in un metallo si trova

$$\vec{k} - \vec{k}_0 = \vec{A} e^{-t/\tau}$$

(\vec{k}_0 è il valore iniziale del vettore d'onda dell'elettrone), da cui

$$\frac{d\vec{k}}{dt} = \vec{A} e^{-t/\tau} \left(-\frac{1}{\tau} \right) = -\frac{\vec{k} - \vec{k}_0}{\tau} .$$

Questa legge si riferisce soltanto al decadimento degli elettroni dallo stato \vec{k} allo stato \vec{k}_0 che occupavano inizialmente. Infatti per $t \rightarrow \infty$ fornisce appunto $\vec{k} = \vec{k}_0$. D'altra parte in presenza della forza $-e\vec{\mathcal{E}}$ l'equazione del moto è

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

Complessivamente avremo allora, combinando le due equazioni di cui sopra,

$$\frac{d\vec{k}}{dt} = -\frac{e}{\hbar}\vec{\mathcal{E}} - \frac{\vec{k} - \vec{k}_0}{\tau} = \frac{1}{\tau} \left[-(\vec{k} - \vec{k}_0) - \frac{e\vec{\mathcal{E}}\tau}{\hbar} \right]$$

da cui segue (\vec{k}_0 e $e\vec{\mathcal{E}}\tau/\hbar$ sono ovviamente indipendenti dal tempo)

$$\frac{d}{dt} \left(\vec{k} - \vec{k}_0 + \frac{e\vec{\mathcal{E}}\tau}{\hbar} \right) = -\frac{1}{\tau} \left(\vec{k} - \vec{k}_0 + \frac{e\vec{\mathcal{E}}\tau}{\hbar} \right)$$

e pertanto

$$\vec{k} - \vec{k}_0 + \frac{e\tau\vec{\mathcal{E}}}{\hbar} = \vec{A}e^{-t/\tau} .$$

Poiché per $t = 0$ dobbiamo avere $\vec{k} = \vec{k}_0$, allora $\vec{A} = \frac{e\tau\vec{\mathcal{E}}}{\hbar}$.
Finalmente abbiamo dunque

$$\vec{k}(t) - \vec{k}_0 = -e\frac{\tau\vec{\mathcal{E}}}{\hbar} (1 - e^{-t/\tau})$$

e pertanto

$$\Delta\vec{k} = -e\frac{\tau\vec{\mathcal{E}}}{\hbar} (1 - e^{-t/\tau}) ,$$

che è illustrato in Fig. 3.27 .

N.B. Si osservi che $|\Delta\vec{k}|$ è indipendente dal valore di \vec{k} . Tipicamente (ovviamente dipende dal campo elettrico)

$$\frac{|\Delta\vec{k}|}{k_F} \leq 10^{-6} .$$

Ricordiamo ora che è

$$\begin{aligned} \vec{J} &= \sum_{\text{stati occupati}} \left(-\frac{e}{V} \right) \langle \vec{v} \rangle_{\vec{k}+(\Delta\vec{k})_{t \rightarrow \infty}} \\ &= \sum_{\text{BZ}} \left(-\frac{e}{V} \right) \langle \vec{v} \rangle_{\vec{k}+(\Delta\vec{k})_{\infty}} \\ &+ \sum_{\text{stati non occupati}} \left(\frac{e}{V} \right) \langle \vec{v} \rangle_{\vec{k}+(\Delta\vec{k})_{\infty}} , \end{aligned}$$

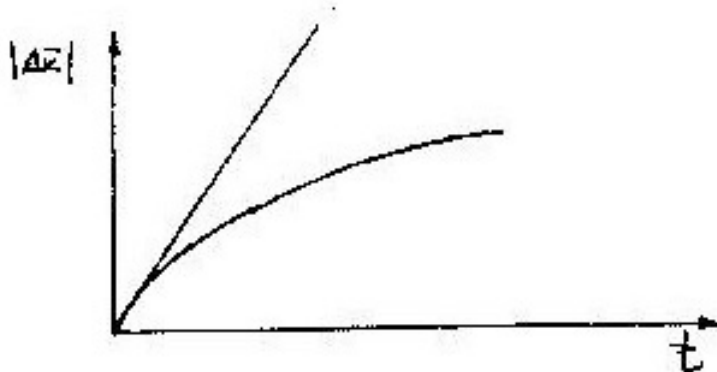


Figure 3.27: La variazione di $|\Delta \vec{k}|$ (vedi testo) con il tempo.

dove il primo termine nell'ultimo membro è ovviamente nullo. Questa formula mostra l'aspetto duale della corrente elettrica: la prima espressione si riferisce alla conduzione per elettroni, la seconda alla conduzione per lacune, che hanno carica opposta. Se sviluppiamo tenendo conto che $|\Delta \vec{k}|_\infty$ è piccolo, otteniamo

$$\begin{aligned} \vec{J} &= \sum_{m_s} \sum_{\vec{k}} \left(-\frac{e}{V} \right) \langle \vec{v} \rangle_{\vec{k} + (\Delta \vec{k})_\infty} \\ &= \sum_{m_s} \sum_{\vec{k}} \left[-\frac{e}{V} \langle \vec{v} \rangle_{\vec{k}} - \frac{e}{V} \sum_j \frac{\partial \langle \vec{v} \rangle}{\partial k_j} (\Delta \vec{k})_j + \dots \right], \end{aligned}$$

dove il primo termine si annulla, dato che esprime la velocità media in assenza di campo elettrico. Quindi, poiché $(\Delta \vec{k})_\infty = -e\tau \vec{\mathcal{E}}/\hbar$, otteniamo

$$\vec{J} = \sum_{m_s} \sum_{\vec{k}} \sum_j \frac{\partial \langle \vec{v} \rangle}{\partial k_j} \frac{e\tau \mathcal{E}_j}{\hbar} \frac{e}{V}$$

$$= \sum_j \left(\frac{e^2 \tau}{V \hbar} \sum_{m_s} \sum_{k_j} \frac{\partial \langle \vec{v} \rangle}{\partial k_j} \right) \mathcal{E}_j$$

e quindi

$$J_i = \sum_j \sigma_{ij} \mathcal{E}_j, \quad (3.33)$$

dove la conducibilità elettrica è

$$\sigma_{ij} = \left(\frac{e^2 \tau}{V \hbar} \sum_{m_s} \sum_{k_j} \frac{\partial \langle \vec{v} \rangle}{\partial k_j} \right).$$

Infine la (3.33), in un mezzo isotropo, diventa

$$\vec{J} = \sigma \vec{\mathcal{E}} \quad \text{legge di Ohm.}$$

Consideriamo ora il caso in cui esiste una sfera di Fermi e siamo nel continuo. Allora avremo

$$\vec{J} = -\frac{e^2 \tau}{V \hbar} \sum_{m_s} \int_{V_F} d\vec{k} \frac{V}{(2\pi)^3} \sum_j \frac{\partial \langle \vec{v} \rangle}{\partial k_j} \mathcal{E}_j,$$

dove V_F è il volume della sfera di Fermi.

N.B. Si ricorda che l'energia massima per gli elettroni è ϵ_F (energia di Fermi) e che la superficie di Fermi è fissata dall'equazione

$$E_n(\vec{k}) = \epsilon_F$$

(osservare la dipendenza dalla banda!).

Per calcolare l'integrale usiamo il teorema di Green e orientiamo la normale alla superficie di Fermi nel senso delle energie crescenti. Allora otteniamo

$$\vec{J} = -\frac{e^2 \tau}{4\pi^3 \hbar} \int_{S_F} dS \langle \vec{v} \rangle \vec{\mathcal{E}} \cdot \hat{n}$$

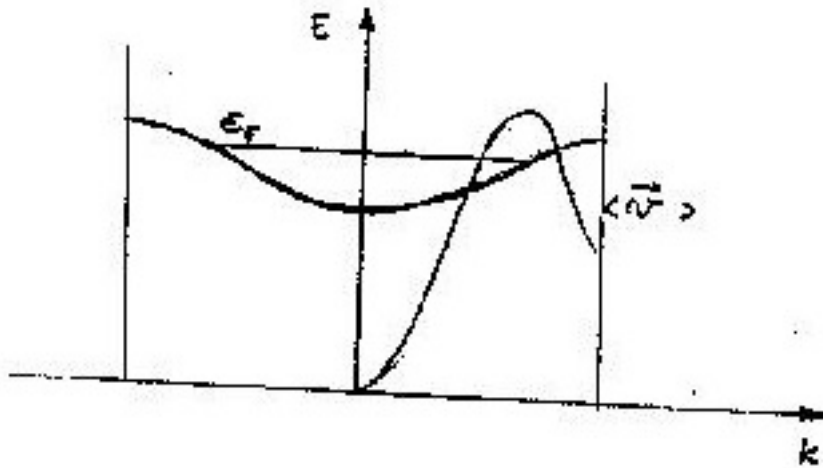


Figure 3.28: I metalli conduttori: la velocità media dell'elettrone è massima in prossimità della superficie di Fermi.

(con S_F superficie di Fermi) oppure, in componenti,

$$J_i = -\frac{e^2\tau}{4\pi^3\hbar} \int_{S_F} dS \langle v_i \rangle \sum_{j=1}^3 \mathcal{E}_j n_j = \sum_{j=1}^3 \sigma_{ij} \mathcal{E}_j .$$

Da questa formula appare che ai fini della densità di corrente conta solo la superficie di Fermi perché, passando al continuo, abbiamo un $\Delta\vec{k}$ infinitesimo: cioè è attiva solo una pellicola di stati nell'intorno della superficie di Fermi.

Sulla superficie di Fermi si ha la massima velocità degli elettroni quando il riempimento è tale che ϵ_F stia a metà di una banda permessa e questo si verifica sempre nei metalli conduttori, dove la situazione è quella mostrata in Fig. 3.28.

Per converso un metallo con banda di conduzione molto riempita non è un buon conduttore.

3.19 Teorema dell'Hamiltoniana equivalente

Ritorniamo al problema di risolvere l'equazione

$$[H_0 + U(\vec{r})] \psi(\vec{r}, t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\vec{r}, t) ,$$

$U(\vec{r})$ essendo il campo esterno e $H_0 = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{\vec{r}}^2 + V(\vec{r})$.

Ricordiamo che $V(\vec{r}) = V(\vec{r} + \vec{g})$, essendo \vec{g} un qualunque vettore del reticolo diretto.

Effettuiamo ora lo sviluppo

$$\psi(\vec{r}, t) = \sum_{\vec{k}, n, m_s} c_{\vec{k}, n}(t) \phi_{n, \vec{k}, m_s}(\vec{r}) e^{-i \frac{E_n(\vec{k}) t}{\hbar}} .$$

L'ipotesi di campo esterno debole permette di considerare separatamente i contributi delle singole bande, cioè di considerare nello sviluppo solo i termini appartenenti ad una determinata banda di energia permessa, ben disgiunta dalle altre bande, i.e.

$$\psi(\vec{r}, t) = \sum_{\vec{k}(BZ)} c_{\vec{k}}(t) \phi_{\vec{k}, m_s}(\vec{r}) e^{-i \frac{E(\vec{k}) t}{\hbar}} . \quad (3.34)$$

Dalle proprietà di E nello spazio reciproco segue che

$$E(\vec{k}) = \sum_{\vec{l}} E_{\vec{l}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{l}} = E(\vec{k} + \vec{g}) ,$$

dove non solo \vec{g} , ma anche gli \vec{l} appartengono al reticolo diretto.

Ora dalla proprietà dell'operatore di traslazione

$$e^{\vec{a} \cdot \nabla} f(\vec{r}) = f(\vec{r} + \vec{a})$$

segue che (si omette lo spin per brevità)

$$\begin{aligned}
E(-i\nabla)\phi_{\vec{k}}(\vec{r}) &= \sum_{\vec{l}} E_{\vec{l}} e^{i\vec{l}\cdot\nabla} \phi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{l}} E_{\vec{l}} \phi_{\vec{k}}(\vec{l} + \vec{r}) \\
&= \sum_{\vec{l}} E_{\vec{l}} \phi_{\vec{k}}(\vec{r}) e^{i\vec{k}\cdot\vec{l}} = E(\vec{k})\phi_{\vec{k}}(\vec{r}) .
\end{aligned}$$

Quindi otteniamo l'importante relazione

$$E(-i\nabla)\phi_{\vec{k}}(\vec{r}) = H_0\phi_{\vec{k}}(\vec{r}) .$$

Utilizzando questa relazione e lo sviluppo (3.34) otteniamo

$$\begin{aligned}
H\psi(\vec{r}, t) &= \sum_{\vec{k}} c_{\vec{k}}(t) [H_0 + U(\vec{r})] \phi_{\vec{k}}(\vec{r}) e^{-iEt/\hbar} \\
&= \sum_{\vec{k}} c_{\vec{k}}(t) [E(-i\nabla) + U(\vec{r})] \phi_{\vec{k}}(\vec{r}) e^{-iEt/\hbar} \\
&= [E(-i\nabla) + U(\vec{r})] \psi(\vec{r}, t) .
\end{aligned}$$

Quindi per il pacchetto d'onde considerato l'equazione temporale di Schrödinger diviene

$$[E(-i\nabla) + U(\vec{r})] \psi(\vec{r}, t) = i\hbar \frac{\partial \psi(\vec{r}, t)}{\partial t} . \quad (3.35)$$

Questa è l'equazione che descrive il comportamento dinamico degli elettroni nella banda di energia $E(\vec{k})$ sotto l'azione del campo esterno $U(\vec{r})$. In questa equazione non compare più esplicitamente il campo reticolare; l'elettrone si comporta come se il suo operatore energia cinetica fosse

$$E(-i\nabla) \quad \text{anziché} \quad -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 .$$

Nella (3.35) il ruolo di variabili canonicamente coniugate è giocato da

$$\vec{r} \quad \text{e} \quad \hbar\vec{k} = -i\hbar\nabla ,$$

che soddisfano all'algebra

$$-\frac{i}{\hbar} [r_\alpha, \hbar k_\beta] = \delta_{\alpha\beta} .$$

Inoltre

$$\hbar \dot{\vec{k}} = \frac{i}{\hbar} [H, \hbar \vec{k}] = -\nabla U(\vec{r}) = \vec{F}$$

e

$$\dot{\vec{r}} = \vec{v} = \frac{i}{\hbar} [H, \vec{r}] = \frac{1}{\hbar} \nabla_{\vec{k}} E(\vec{k}) .$$

Nel caso in cui il campo esterno vari lentamente nel cristallo, le soluzioni dell'equazione di Schrödinger saranno rappresentate da pacchetti d'onda piuttosto localizzati nello spazio reciproco, cioè alla sovrapposizione (3.34) contribuiranno significativamente soltanto i termini nell'intorno di un certo valore di \vec{k} . In queste condizioni il "moto" del pacchetto d'onda nello spazio reciproco segue approssimativamente la legge classica

$$\vec{F} = \frac{d}{dt} (\hbar \vec{k}) ,$$

che diviene rigorosa nel limite ipotetico in cui il pacchetto d'onde coincide con la soluzione imperturbata $\phi_{\vec{k}}(\vec{r})$. Nello spazio delle coordinate il moto del pacchetto d'onde non sarà in ogni caso localizzato e avrà senso solo considerare grandezze medie

$$\langle \psi | \vec{v} | \psi \rangle = \sum_{\vec{k}} \langle \psi | \vec{k} \rangle \langle \vec{k} | \vec{v} | \vec{k} \rangle \langle \vec{k} | \psi \rangle = \sum_{\vec{k}} |c_{\vec{k}}(t)|^2 \frac{1}{\hbar} \nabla_{\vec{k}} E(\vec{k}) ,$$

essendo

$$\langle \phi_{\vec{k}} | \vec{v} | \phi_{\vec{k}'} \rangle = \langle \vec{k} | \vec{v} | \vec{k}' \rangle = \delta_{\vec{k}, \vec{k}'} \frac{1}{\hbar} \nabla_{\vec{k}} E(\vec{k}) .$$

Questo risultato tende al teorema di Feynman nel limite

$$\psi(\vec{r}, t) \longrightarrow \phi_{\vec{k}}(\vec{r}) .$$

3.20 Trattazione dei semiconduttori drogati con la teoria precedente

Nei semiconduttori drogati si sostituiscono alcuni atomi di Germanio con elementi pentavalenti (As, N, P ...) o trivalenti (Bo, Al, In ...). Questa sostituzione può essere fatta senza danneggiare la struttura di legame del reticolo.

- L'Arsenico ha 5 elettroni periferici: di questi 4 sono in grado di riprodurre i legami covalenti con il Germanio, mentre uno resta legato allo ione As^+ dalla forza di *attrazione coulombiana* (*debole perché schermata* dagli atomi di Ge circostante).

A temperature basse questa forza localizza l'elettrone attorno allo ione As; a temperature ordinarie l'eccitazione termica svincola l'elettrone *rendendolo libero nella banda di conduzione senza che compaia alcuna lacuna nella banda di valenza*.

Quindi gli atomi pentavalenti, quando drogano il cristallo in modo "sostituzionale", agiscono da donatori.

Il semiconduttore così drogato si dice di tipo n.

- Analogamente inserendo l'Indio, che ha solo 3 elettroni periferici, si possono stabilire solo 3 dei 4 legami covalenti con gli atomi di Ge vicini; il quarto si stabilisce con l'apparizione di una lacuna, che si comporta come una carica positiva legata allo ione In^- dalla forza coulombiana.

Gli atomi trivalenti inseriti nel cristallo si chiamano accettori e procurano *lacune disponibili nella banda di valenza* non appena aumenta la temperatura, senza che corrispondenti elettroni compaiano nella banda di conduzione.

Questi sono i semiconduttori di tipo p.

Il punto fondamentale è che i processi su descritti avvengono mediante l'introduzione nella *banda proibita* di nuovi livelli.

Infatti in un cristallo di Germanio drogato l'Hamiltoniana dell'elettrone è

$$H = H_0 + U(\vec{r}) ,$$

dove H_0 è l'Hamiltoniana nel cristallo puro, mentre

$$U(\vec{r}) = -\frac{e^2}{\epsilon r}$$

è il potenziale di interazione fra elettroni e ione As^+ , essendo ϵ la costante dielettrica del mezzo.

Ora al sommo della banda di valenza (lacune) l'energia è

$$E(\vec{k}) = E_V - \frac{\hbar^2}{2m_h^*} \vec{k}^2 ,$$

mentre al fondo della banda di conduzione (elettroni) l'energia è

$$E(\vec{k}) = E_C + \frac{\hbar^2}{2m_e^*} \vec{k}^2 .$$

Le equazioni agli autovalori corrispondenti (si ricordi il teorema dell'Hamiltoniana equivalente) sono allora

$$\begin{aligned} \left(-\frac{\hbar^2}{2m_h^*} \nabla^2 + \frac{e^2}{\epsilon r} \right) \psi(\vec{r}) &= -(E - E_V) \psi(\vec{r}) \quad \text{lacuna} \\ \left(-\frac{\hbar^2}{2m_e^*} \nabla^2 - \frac{e^2}{\epsilon r} \right) \psi(\vec{r}) &= (E - E_C) \psi(\vec{r}) \quad \text{particella} \end{aligned}$$

che sono chiaramente equazioni di tipo atomo di idrogeno.

Nella seconda equazione (banda di conduzione) il potenziale è attrattivo e compaiono stati legati sistemati al di sotto della banda di conduzione secondo la legge

$$E_n = E_C - \frac{m_e^* e^4}{2\epsilon^2 \hbar^2} \frac{1}{n^2} \quad (E_n - E_C < 0)$$

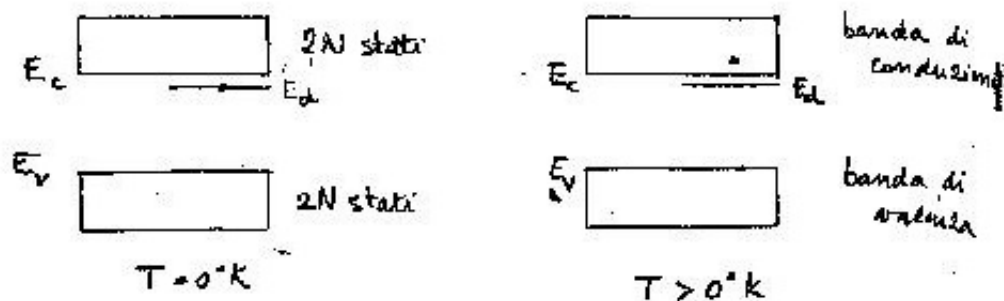


Figure 3.29: Le bande nei semiconduttori drogati di tipo n.

Assumendo $m_e^* \simeq 0.2m_e$ e $\epsilon = 16$ si ottiene, per il livello fondamentale degli stati di impurezza

$$E_C - E_d = 1.06 \times 10^{-2} eV \quad (n = 1) ,$$

cioè il livello giace nella zona proibita appena al di sotto della banda di conduzione (vedi Fig. 3.29).

Notare che il raggio di Bohr è aumentato di un fattore $m_e \epsilon / m_e^* \sim 80$.

Questa dimensione dell'orbita giustifica l'uso della Hamiltoniana equivalente per descrivere una perturbazione come $U(\vec{r}) = -e^2/(\epsilon r)$, che in realtà varia rapidamente nelle vicinanze di $r = 0$.

Il passaggio dell'elettrone dal livello di impurezza alla banda di conduzione è analogo al fenomeno della ionizzazione: in entrambi i casi si passa da uno stato in cui l'elettrone è localizzato ad uno in cui non è localizzato.

Con N_d atomi donatori da ogni orbitale di impurezza si generano N_d orbitali praticamente degeneri: solo il livello fondamentale si considera distinto dalla banda di conduzione.

Il caso dei semiconduttori di tipo *p* si tratta alla stessa maniera e si trovano livelli di impurezza per lacune che giacciono nella banda proibita appena al di sopra della banda di valenza (*livelli di impurezza accettori*), la cui energia è data da

$$-E_n = -E_V - \frac{m_h^* e^4}{2\epsilon^2 \hbar^2} \frac{1}{n^2}$$

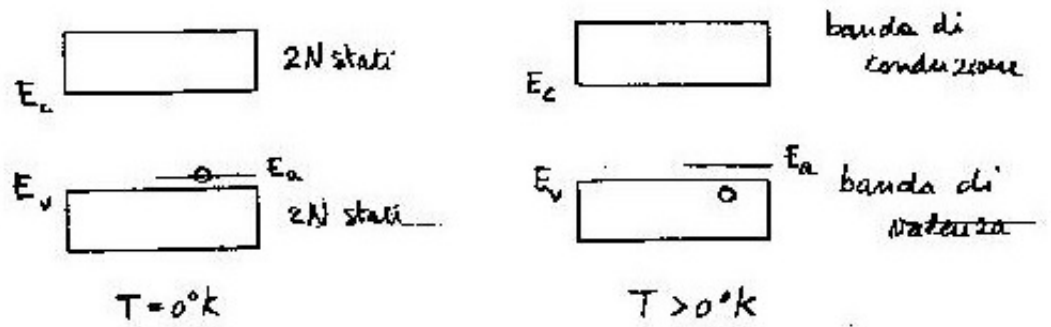


Figure 3.30: Le bande nei semiconduttori drogati di tipo p.

ed è mostrata in Fig. 3.30.

Come già osservato nel caso del *Si*, *Ge*, *GaAs* ed analoghi in cui esistono due rami della funzione di energia confluenti nel punto estremo superiore della banda di valenza, si hanno due possibili sistemi atomici per lacune leggere e lacune pesanti. Anche qui esiste una sola stretta banda di impurezza (quella fondamentale) con $4N_a$ stati.

Chapter 4

Dinamica reticolare

La dinamica reticolare studia il moto dei nuclei atomici all'interno di un cristallo.

E' possibile separare il moto nucleare da quello degli elettroni utilizzando l'approssimazione adiabatica di Born–Oppenheimer: le funzioni d'onda elettroniche vengono ricavate supponendo i nuclei fissi.

Inoltre spesso si separa il moto di ioni a struttura elettronica particolarmente stabile da quello degli elettroni di legame, considerando gli ioni stessi (anziché i nuclei) come punti materiali privi di struttura interna.

Poiché i nuclei (o gli ioni) sono caratterizzati da funzioni d'onda molto localizzate intorno a punti fissi, il risultato è la struttura reticolare del cristallo.

Per i gas inerti la dinamica cristallina si riduce a quella reticolare. Per tutti gli altri solidi occorre distinguere tra i due contributi: uno dovuto al moto reticolare e uno dovuto al moto degli elettroni.

Il modo più semplice di affrontare la dinamica reticolare è quello di studiare il moto di atomi o ioni nell'intorno della loro posizione di equilibrio, considerando solo termini armonici dell'energia potenziale (approssimazione armonica). Il sistema si presenta, in questa approssimazione, come un insieme di oscillatori armonici accoppiati.

4.1 Oscillatori accoppiati

Consideriamo un sistema di N punti materiali, non soggetti a vincoli: il numero di gradi di libertà del sistema è $3N$. Sono quindi necessarie $3N$

coordinate lagrangiane per descrivere completamente il sistema.

Siano $\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N$ i vettori che individuano le posizioni degli N punti materiali rispetto a un'origine arbitraria. L'energia cinetica del sistema è

$$T = \frac{1}{2} \sum_{l=1}^N m_l \dot{\vec{r}}_l^2, \quad \vec{r}_l \equiv \vec{r}_l(t)$$

Supponiamo che le interazioni fra gli N punti materiali dipendano solo dalle loro posizioni. L'energia potenziale del sistema sarà allora:

$$V = V(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N).$$

Esprimiamo ora T e V in termini delle componenti cartesiane dei vettori $\vec{r}_l = (x_l, y_l, z_l)$. L'energia cinetica diventa:

$$T = \frac{1}{2} \sum_{l=1}^N m_l (\dot{x}_l^2 + \dot{y}_l^2 + \dot{z}_l^2) = \frac{1}{2} \sum_{k=1}^{3N} m_k \dot{X}_k^2,$$

dove le nuove coordinate X_k individuano, al variare di k da 1 a $3N$, tutti i gradi di libertà del sistema e dove assumeremo $m_1 = m_2 = m_3, m_4 = m_5 = m_6, \dots$.

L'energia potenziale è

$$V = V(X_1, X_2, \dots, X_{3N}) = V(\{X_k\}).$$

Sia $\{X_k^{(0)}\} = (X_1^{(0)}, X_2^{(0)}, \dots, X_{3N}^{(0)})$ una posizione di equilibrio stabile del sistema, corrispondente a un minimo di V :

$$\left. \frac{\partial V(\{X_k\})}{\partial X_l} \right|_{\{X_k^{(0)}\}} = 0, \quad \forall l = 1, \dots, 3N. \quad (4.1)$$

Poiché ci interessa studiare le oscillazioni del sistema intorno alla posizione di equilibrio, sviluppiamo V in serie di Taylor nell'intorno di $\{X_k^{(0)}\}$:

$$\begin{aligned}
V(\{X_k\}) &= V(\{X_k^{(0)}\}) + \sum_{l=1}^{3N} \frac{\partial V(\{X_k\})}{\partial X_l} \Big|_{\{X_k^{(0)}\}} (X_l - X_l^{(0)}) \\
&+ \frac{1}{2} \sum_{l,l'=1}^{3N} \frac{\partial^2 V(\{X_k\})}{\partial X_l \partial X_{l'}} \Big|_{\{X_k^{(0)}\}} (X_l - X_l^{(0)})(X_{l'} - X_{l'}^{(0)}) + \dots
\end{aligned} \tag{4.2}$$

Poiché l'ampiezza delle vibrazioni degli atomi a temperatura ambiente è dell'ordine di 0.1 \AA , mentre la distanza interatomica è $\sim 1 \text{ \AA}$, è ragionevole limitarsi a considerare piccole oscillazioni (approssimazione armonica); la (4.2) diventa così:

$$V(\{X_k\}) = V_0 + \frac{1}{2} \sum_{l,l'=1}^{3N} \frac{\partial^2 V(\{X_k\})}{\partial X_l \partial X_{l'}} \Big|_{\{X_k^{(0)}\}} (X_l - X_l^{(0)})(X_{l'} - X_{l'}^{(0)}) ,$$

dove si è posto

$$V_0 = V(\{X_k^{(0)}\})$$

e si è sfruttata la (4.1). Poiché l'energia potenziale è definita a meno di una costante, possiamo porre $V_0 = 0$.

Introduciamo ora le coordinate lagrangiane

$$q_l = \sqrt{m_l}(X_l - X_l^{(0)}) \quad , \quad l = 1, \dots, 3N .$$

T e V , espresse in termini delle q_l , diventano ($\dot{q}_l = \sqrt{m_l}\dot{X}_l$):

$$\begin{aligned}
T &= \frac{1}{2} \sum_{l=1}^{3N} \dot{q}_l^2 \\
V &= \frac{1}{2} \sum_{l,l'=1}^{3N} D_{ll'} q_l q_{l'} ,
\end{aligned}$$

dove D è una matrice quadrata, detta matrice dinamica del sistema, di dimensione $3N$. I suoi elementi sono le derivate seconde dell'energia potenziale rispetto alle coordinate lagrangiane q_l , calcolate all'equilibrio:

$$D_{ll'} = \left. \frac{\partial^2 V(\{q_k\})}{\partial q_l \partial q_{l'}} \right|_{\{q_k=0\}} .$$

La matrice dinamica è simmetrica ($D_{ll'} = D_{l'l}$) e reale ($D_{ll'}^* = D_{ll'}$), se V è reale. Quindi D è hermitiana:

$$D^\dagger = D .$$

La matrice D è responsabile dell'accoppiamento dei gradi di libertà del sistema. Nel caso in cui i punti materiali oscillassero indipendentemente l'uno dall'altro, cioè

$$V = \sum_{k=1}^{3N} \frac{1}{2} m_k \omega_k^2 X_k^2 ,$$

la matrice dinamica sarebbe diagonale:

$$\left. \frac{\partial^2 V(\{X_k\})}{\partial X_l \partial X_{l'}} \right|_{\{X_k^{(0)}\}} = m_l \omega_l^2 \delta_{ll'} \longrightarrow D_{ll'} = \omega_l^2 \delta_{ll'}$$

e i suoi elementi diagonali sarebbero i quadrati delle frequenze dei singoli oscillatori.

Scriviamo ora le equazioni di Lagrange del sistema

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial \mathcal{L}(q, \dot{q})}{\partial \dot{q}_l} - \frac{\partial \mathcal{L}(q, \dot{q})}{\partial q_l} = 0 , \quad (4.3)$$

dove $\mathcal{L} = T - V$ è la Lagrangiana del sistema

$$\mathcal{L}(q, \dot{q}) = \frac{1}{2} \sum_{l=1}^{3N} \dot{q}_l^2 - \frac{1}{2} \sum_{l,l'=1}^{3N} D_{ll'} q_l q_{l'} .$$

Valgono le relazioni

$$\begin{aligned}
\frac{\partial \mathcal{L}(q, \dot{q})}{\partial \dot{q}_l} &= \frac{\partial T(\dot{q})}{\partial \dot{q}_l} = \frac{\partial}{\partial \dot{q}_l} \left(\frac{1}{2} \sum_{k=1}^{3N} \dot{q}_k^2 \right) = \dot{q}_l \\
\frac{\partial \mathcal{L}(q, \dot{q})}{\partial q_l} &= -\frac{\partial V(q)}{\partial q_l} = -\frac{\partial}{\partial q_l} \left(\frac{1}{2} \sum_{k,k'=1}^{3N} D_{kk'} q_k q_{k'} \right) \\
&= -\frac{1}{2} \sum_{k,k'=1}^{3N} D_{kk'} (\delta_{lk} q_{k'} + q_k \delta_{lk'}) = -\frac{1}{2} \left(\sum_{k'=1}^{3N} D_{lk'} q_{k'} + \sum_{k=1}^{3N} D_{kl} q_k \right) \\
&= -\sum_{l'=1}^{3N} D_{ll'} q_{l'} .
\end{aligned}$$

Sostituendo queste relazioni nelle (4.3) si ottiene

$$\ddot{q}_l(t) + \sum_{l'=1}^{3N} D_{ll'} q_{l'}(t) = 0 . \quad (4.4)$$

Le (4.4) sono le equazioni del moto di $3N$ oscillatori accoppiati: sono $3N$ equazioni differenziali del second'ordine accoppiate nelle coordinate lagrangiane $q_l = q_l(t)$.

Vediamo ora come queste equazioni possano essere separate in $3N$ equazioni disaccoppiate (in *modi normali*).

Consideriamo il vettore $|q(t)\rangle$ di componenti q_l nella base ortonormale completa $\{|l\rangle\}$:

$$\begin{aligned}
|q(t)\rangle &= \sum_{l=1}^{3N} q_l(t) |l\rangle \\
q_l(t) &= \langle l|q(t)\rangle .
\end{aligned}$$

Gli elementi di matrice di D nella base $\{|l\rangle\}$ sono:

$$D_{ll'} = \langle l|D|l'\rangle .$$

Moltiplicando la matrice D a destra per il vettore $|q(t)\rangle$ e a sinistra per un vettore di base $\langle l|$ si ottiene

$$\langle l|D|q(t)\rangle = \langle l|D\left(\sum_{l'=1}^{3N} q_{l'}(t)|l'\rangle\right) = \sum_{l'=1}^{3N} D_{ll'}q_{l'}(t) .$$

Le equazioni del moto (4.4) si possono quindi riscrivere nella forma seguente:

$$\langle l|\ddot{q}(t)\rangle + \langle l|D|q(t)\rangle = 0 . \quad (4.5)$$

Moltiplicando ora la (4.5) a sinistra per il ket $|l\rangle$, sommando su l e usando la relazione di completezza

$$\sum_{l=1}^{3N} |l\rangle\langle l| = 1 , \quad (4.6)$$

si ottiene

$$\sum_{l=1}^{3N} |l\rangle\langle l|\ddot{q}(t)\rangle + \sum_{l=1}^{3N} |l\rangle\langle l|D|q(t)\rangle = 0 ,$$

ovvero

$$|\ddot{q}(t)\rangle + D|q(t)\rangle = 0 .$$

Quest'ultima equazione può ancora essere riscritta nella forma

$$\left(\mathbf{1}\frac{d^2}{dt^2} + D\right)|q(t)\rangle = 0 . \quad (4.7)$$

L'equazione (4.7) è l'equazione del moto del sistema scritta in forma vettoriale. Proiettandola sulla base $\{|l\rangle\}$ si riottengono le $3N$ equazioni scalari accoppiate (4.4).

L'equazione (4.7) è formalmente analoga, per un sistema discreto, all'equazione delle onde per un sistema continuo:

$$\left(\frac{1}{v^2}\frac{\partial^2}{\partial t^2} - \Delta\right)\phi(\vec{r}, t) = 0 .$$

Cerchiamo ora una soluzione delle (4.4) della forma

$$q_l(t) = f(t)A_l \quad , \quad l = 1 \dots 3N \quad , \quad (4.8)$$

in cui cioè la dipendenza dal tempo sia fattorizzata nella funzione $f(t)$ e sia la stessa per ogni coordinata lagrangiana. Le equazioni del moto (4.4) diventano in questo caso

$$f''(t)A_l + f(t) \sum_{l'=1}^{3N} D_{ll'} A_{l'} = 0 \quad .$$

Dividendo ora per $f(t)A_l$ (supposto diverso da zero) si ottiene:

$$\frac{f''(t)}{f(t)} = -\frac{1}{A_l} \sum_{l'=1}^{3N} D_{ll'} A_{l'} \quad . \quad (4.9)$$

Poiché il primo membro della (4.9) dipende da t mentre il secondo non ne dipende, ambo i membri della (4.9) devono essere uguali a una costante, che indicheremo con $-\omega^2$:

$$\frac{f''(t)}{f(t)} = -\omega^2 \quad (4.10)$$

$$\frac{1}{A_l} \sum_{l'=1}^{3N} D_{ll'} A_{l'} = \omega^2 \quad . \quad (4.11)$$

La (4.10) è l'equazione dell'oscillatore armonico semplice

$$f''(t) + \omega^2 f(t) = 0 \quad ,$$

che ha soluzione generale

$$f(t) = a \cos(\omega t + \phi) \quad , \quad (4.12)$$

con a e ϕ costanti arbitrarie, da fissare in base alle condizioni iniziali.

Se $\omega^2 > 0$ (ω reale), $f(t)$ è una funzione che oscilla con frequenza ω .

Se $\omega^2 < 0$ (ω immaginaria), la soluzione $f(t)$ decade esponenzialmente nel tempo: ciò significa che il punto di equilibrio intorno a cui abbiamo

sviluppato l'energia potenziale è instabile. Pertanto scartiamo la soluzione $\omega^2 < 0$.

Sostituendo ora la (4.12) nelle (4.8) si ottiene:

$$q_l(t) = a_l \cos(\omega t + \phi) \quad (a_l = aA_l) \quad (4.13)$$

e queste, inserite nelle (4.4), forniscono il sistema di equazioni stazionarie:

$$\sum_{l'=1}^{3N} (D_{ll'} - \omega^2 \delta_{ll'}) a_{l'} = 0 . \quad (4.14)$$

Le (4.14) sono $3N$ equazioni algebriche lineari nelle $3N$ incognite a_l . Affinché esistano soluzioni non banali occorre che il determinante dei coefficienti sia nullo:

$$\det(D - \omega^2) = 0 \quad \text{equazione secolare.} \quad (4.15)$$

Si è così ricondotto il problema di N oscillatori accoppiati alla soluzione di una equazione agli autovalori per l'operatore D . La (4.15) è un'equazione di grado $3N$ in ω^2 , che ammette $3N$ soluzioni ω_α^2 ($\alpha = 1, 2, \dots, 3N$), non necessariamente distinte (può esserci degenerazione).

Poiché la matrice D è hermitiana, i suoi autovalori ω_α^2 sono reali. Come si è già detto, consideriamo solo le soluzioni $\omega_\alpha^2 > 0$, corrispondenti a oscillazioni intorno a un punto di equilibrio stabile.

Le frequenze ω_α sono dette frequenze proprie (o caratteristiche, o di risonanza) del sistema, o frequenze dei modi normali di vibrazione.

Poiché l'equazione (4.15) fornisce solo i valori dei quadrati ω_α^2 , le frequenze proprie $\omega_\alpha = \pm\sqrt{\omega_\alpha^2}$ potranno essere positive o negative. Fissiamo $\omega_\alpha = +\sqrt{\omega_\alpha^2}$; l'altra determinazione, $\omega_\alpha = -\sqrt{\omega_\alpha^2}$, corrisponde semplicemente a una diversa scelta della fase iniziale ϕ , perché cambiare il segno di ω equivale a cambiare il segno di ϕ :

$$\cos(-\omega t + \phi) = \cos(\omega t - \phi) .$$

Le costanti a_l , ovvero le componenti degli autovettori di D , si trovano sostituendo gli autovalori ω_α così determinati nelle (4.14)

$$\sum_{l'=1}^{3N} (D_{ll'} - \omega_\alpha^2 \delta_{ll'}) a_{l'}^{(\alpha)} = 0 . \quad (4.16)$$

e risolvendo il sistema.

Per ogni modo normale ω_α le

$$q_l^{(\alpha)}(t) = a_l^{(\alpha)} \cos(\omega_\alpha t + \phi_\alpha) , \quad l = 1, \dots, N \quad (4.17)$$

costituiscono una soluzione particolare del sistema (4.4), la cui soluzione generale sarà una sovrapposizione dei $3N$ modi normali di vibrazione:

$$q_l(t) = \sum_{\alpha=1}^{3N} c_\alpha q_l^{(\alpha)}(t) . \quad (4.18)$$

Le coordinate

$$q_\alpha(t) = c_\alpha \cos(\omega_\alpha t + \phi_\alpha) . \quad (4.19)$$

si chiamano coordinate lagrangiane normali; ognuna di esse obbedisce all'equazione del moto

$$\ddot{q}_\alpha(t) + \omega_\alpha^2 q_\alpha(t) = 0 , \quad \alpha = 1 \dots 3N \quad (4.20)$$

e oscilla con frequenza ω_α definita. Si noti tuttavia che le coordinate q_l sono sovrapposizioni di q_α e pertanto non oscillano indipendentemente.

Le (4.20) sono $3N$ equazioni disaccoppiate: in termini di coordinate normali il sistema è quindi un insieme di $3N$ oscillatori armonici indipendenti, ciascuno dei quali oscilla con frequenza propria ω_α . La separazione degli oscillatori accoppiati in modi normali corrisponde quindi al cambiamento di base $\{|l\rangle\} \rightarrow \{|\alpha\rangle\}$.

Il vettore astratto $|q(t)\rangle$ si può scrivere, nelle due basi $\{|\alpha\rangle\}$ e $\{|l\rangle\}$, come

$$\begin{aligned} |q(t)\rangle &= \sum_{\alpha=1}^{3N} q_\alpha(t) |\alpha\rangle \\ |q(t)\rangle &= \sum_{l=1}^{3N} q_l(t) |l\rangle . \end{aligned}$$

Le q_l sono le coordinate lagrangiane nello spazio delle configurazioni, le q_α sono le coordinate normali. Le relazioni fra di esse sono:

$$\begin{aligned} q_\alpha(t) &= \sum_{l=1}^{3N} \langle \alpha | l \rangle q_l(t) \\ q_l(t) &= \sum_{\alpha=1}^{3N} \langle l | \alpha \rangle q_\alpha(t) . \end{aligned}$$

La trasformazione unitaria $\langle l|\alpha \rangle$ determina il passaggio dalle coordinate lagrangiane nello spazio delle configurazioni alle coordinate normali.

Vediamo ora come si trasforma la Lagrangiana del sistema passando dalle q_l alle q_α .

In termini delle q_l la Lagrangiana è

$$\mathcal{L}(q_l, \dot{q}_l) = \frac{1}{2} \sum_{l=1}^{3N} \dot{q}_l^2 - \frac{1}{2} \sum_{l,l'=1}^{3N} D_{ll'} q_l q_{l'} .$$

In termini del vettore astratto $|q(t)\rangle$, \mathcal{L} può essere scritta come

$$\mathcal{L} = \frac{1}{2} \langle \dot{q}(t)|\dot{q}(t)\rangle - \frac{1}{2} \langle q(t)|D|q(t)\rangle . \quad (4.21)$$

Quest'ultima espressione è indipendente dalla base. Inserendo nelle (4.21) la relazione di completezza della base $\{|\alpha\rangle\}$ si ottiene

$$\mathcal{L} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^{3N} \langle \dot{q}(t)|\alpha\rangle \langle \alpha|\dot{q}(t)\rangle - \frac{1}{2} \sum_{\alpha,\alpha'=1}^{3N} \langle q(t)|\alpha\rangle \langle \alpha|D|\alpha'\rangle \langle \alpha'|q(t)\rangle .$$

Ora, D è diagonale nella base $\{|\alpha\rangle\}$

$$\langle \alpha|D|\alpha'\rangle = \delta_{\alpha\alpha'} \omega_\alpha^2$$

e pertanto

$$\mathcal{L} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^{3N} \dot{q}_\alpha^2 - \frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^{3N} \omega_\alpha^2 q_\alpha^2 .$$

La Lagrangiana in coordinate normali è la somma sui $3N$ gradi di libertà normali del sistema di $3N$ Lagrangiane indipendenti di oscillatore armonico unidimensionale, \mathcal{L}_α :

$$\begin{aligned} \mathcal{L} &= \sum_{\alpha=1}^{3N} \mathcal{L}_\alpha \\ \mathcal{L}_\alpha &= \frac{1}{2} \dot{q}_\alpha^2 - \frac{1}{2} \omega_\alpha^2 q_\alpha^2 . \end{aligned}$$

Un sistema di N punti materiali interagenti è quindi equivalente, in approssimazione armonica, ad un insieme di $3N$ oscillatori indipendenti.

L'Hamiltoniana del sistema è

$$H = \sum_{\alpha=1}^{3N} p_{\alpha} \dot{q}_{\alpha} - \mathcal{L} ,$$

con

$$p_{\alpha} = \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{q}_{\alpha}} = \dot{q}_{\alpha} .$$

Quindi

$$\begin{aligned} H(p, q) &= \sum_{\alpha=1}^{3N} p_{\alpha}^2 - \frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^{3N} (p_{\alpha}^2 - \omega_{\alpha}^2 q_{\alpha}^2) \\ &= \sum_{\alpha=1}^{3N} \left(\frac{1}{2} p_{\alpha}^2 + \frac{1}{2} \omega_{\alpha}^2 q_{\alpha}^2 \right) . \end{aligned}$$

L'Hamiltoniana in coordinate normali è quindi, come la Lagrangiana, somma di $3N$ Hamiltoniane indipendenti di oscillatore armonico:

$$\begin{aligned} H &= \sum_{\alpha=1}^{3N} H_{\alpha} \\ H_{\alpha} &= \frac{1}{2} p_{\alpha}^2 + \frac{1}{2} \omega_{\alpha}^2 q_{\alpha}^2 . \end{aligned}$$

4.2 Oscillatori accoppiati in meccanica quantistica: fononi

Si è visto che, nella base delle coordinate normali q_{α} , l'Hamiltoniana di un sistema di N oscillatori armonici accoppiati è data dalla somma di $3N$ Hamiltoniane di oscillatore armonico lineare, ciascuna caratterizzata da una frequenza propria ω_{α} .

Per studiare il sistema quantistico imponiamo la regola di quantizzazione canonica sulle variabili dinamiche q_α e p_α :

$$\begin{aligned} \{q_\alpha, p_\beta\} &\longrightarrow \frac{1}{i\hbar} [q_\alpha, p_\beta] = \delta_{\alpha\beta} & (4.22) \\ \text{parentesi di Poisson} &\longrightarrow \text{commutatore} \end{aligned}$$

Introduciamo poi, per ognuno dei $3N$ oscillatori armonici, gli operatori di creazione e distruzione a_α^\dagger , a_α , legati a q_α e p_α dalle relazioni

$$\begin{aligned} a_\alpha^\dagger &= \frac{-i}{\sqrt{2\hbar\omega_\alpha}}(p_\alpha + i\omega_\alpha q_\alpha) \\ a_\alpha &= \frac{i}{\sqrt{2\hbar\omega_\alpha}}(p_\alpha - i\omega_\alpha q_\alpha) . \end{aligned} \quad (4.23)$$

Dalle (4.22) seguono le regole di commutazione per a_α e a_α^\dagger

$$\begin{aligned} [a_\alpha, a_\beta^\dagger] &= \frac{1}{2\hbar} \frac{1}{\sqrt{\omega_\alpha\omega_\beta}} (i\omega_\beta [p_\alpha, q_\beta] - i\omega_\alpha [q_\alpha, p_\beta]) \\ &= \frac{1}{2\hbar} \frac{1}{\sqrt{\omega_\alpha\omega_\beta}} (\hbar\omega_\beta\delta_{\alpha\beta} + \hbar\omega_\alpha\delta_{\alpha\beta}) = \delta_{\alpha\beta} \end{aligned}$$

e

$$[a_\alpha, a_\beta] = 0 , \quad [a_\alpha^\dagger, a_\beta^\dagger] = 0 .$$

Dalle definizioni (4.23) seguono le relazioni inverse

$$\begin{aligned} q_\alpha &= \sqrt{\frac{\hbar}{2\omega_\alpha}} (a_\alpha^\dagger + a_\alpha) \\ p_\alpha &= i\sqrt{\frac{\hbar\omega_\alpha}{2}} (a_\alpha^\dagger - a_\alpha) . \end{aligned}$$

Possiamo ora esprimere l'hamiltoniana H_α in termini di operatori di creazione e distruzione nel modo seguente

$$H_\alpha = \frac{1}{2}p_\alpha^2 + \frac{1}{2}\omega_\alpha^2 q_\alpha^2$$

$$\begin{aligned}
&= -\frac{1}{2} \frac{\hbar\omega_\alpha}{2} (a_\alpha^\dagger - a_\alpha) (a_\alpha^\dagger - a_\alpha) + \frac{1}{2} \omega_\alpha^2 \frac{\hbar}{2\omega_\alpha} (a_\alpha^\dagger + a_\alpha) (a_\alpha^\dagger + a_\alpha) \\
&= -\frac{1}{4} \hbar\omega_\alpha [(a_\alpha^\dagger - a_\alpha) (a_\alpha^\dagger - a_\alpha) - (a_\alpha^\dagger + a_\alpha) (a_\alpha^\dagger + a_\alpha)] \\
&= \frac{1}{2} \hbar\omega_\alpha (a_\alpha^\dagger a_\alpha + a_\alpha a_\alpha^\dagger) .
\end{aligned}$$

Poiché $[a_\alpha, a_\alpha^\dagger] = 1$ si ha

$$H_\alpha = \frac{1}{2} \hbar\omega_\alpha + \hbar\omega_\alpha a_\alpha^\dagger a_\alpha$$

e quindi

$$H = \sum_{\alpha=1}^{3N} \left(\frac{1}{2} + a_\alpha^\dagger a_\alpha \right) \hbar\omega_\alpha .$$

Gli autovalori e le autofunzioni di ciascuna H_α si possono ottenere introducendo l'operatore numero di occupazione

$$N_\alpha = a_\alpha^\dagger a_\alpha ,$$

che ha come autovalori i numeri interi positivi

$$N_\alpha |n_\alpha \rangle = n_\alpha |n_\alpha \rangle , \quad n_\alpha = 0, 1, 2, \dots .$$

Gli autovettori $|n_\alpha \rangle$ sono espressi da

$$|n_\alpha \rangle = \frac{1}{\sqrt{n_\alpha!}} (a_\alpha^\dagger)^{n_\alpha} |0 \rangle ,$$

dove $|0 \rangle$ è lo stato con numero di occupazione $n_\alpha = 0$.

Gli autovettori $|n_\alpha \rangle$ sono ortonormali

$$\langle n_\alpha | n'_\alpha \rangle = \delta_{n_\alpha n'_\alpha} .$$

L'azione di a_α e a_α^\dagger sugli stati $|n_\alpha\rangle$ è

$$\begin{aligned} a_\alpha^\dagger |n_\alpha\rangle &= \sqrt{n_\alpha + 1} |n_\alpha + 1\rangle \\ a_\alpha |n_\alpha\rangle &= \sqrt{n_\alpha} |n_\alpha - 1\rangle . \end{aligned}$$

Poiché l'Hamiltoniana

$$H_\alpha = \left(\frac{1}{2} + N_\alpha \right) \hbar\omega_\alpha$$

commuta con l'operatore numero, gli autostati di N_α sono anche autostati di H_α :

$$H_\alpha |n_\alpha\rangle = \varepsilon_{n_\alpha} |n_\alpha\rangle ,$$

con autovalori

$$\varepsilon_{n_\alpha} = \left(\frac{1}{2} + n_\alpha \right) \hbar\omega_\alpha .$$

Lo stato $|0\rangle$ ($n_\alpha = 0$) è pertanto lo stato fondamentale dell'oscillatore α e ha energia

$$\varepsilon_0^{(\alpha)} = \frac{1}{2} \hbar\omega_\alpha .$$

Ad ogni livello eccitato ε_{n_α} sono associati n_α quanti di eccitazione, ciascuno dei quali porta un'energia $\hbar\omega_\alpha$. Il quanto di eccitazione si comporta come un bosone, perché su ciascun livello si può sistemare un numero arbitrario ($n_\alpha = 1, 2, \dots$) di quanti.

Consideriamo ora lo spettro di $3N$ oscillatori.

Lo stato fondamentale avrà energia

$$E_0 = \sum_{\alpha=1}^{3N} \frac{1}{2} \hbar\omega_\alpha$$

e sarà caratterizzato da numeri di occupazione $n_\alpha = 0, \forall \alpha = 1 \dots 3N$.

Gli stati eccitati sono caratterizzati ciascuno da un set di numeri di occupazione

$$\{n_\alpha^{(n)}\} = \{n_1^{(n)}, n_2^{(n)}, \dots, n_{3N}^{(n)}\}$$

(diversi valori di (n) corrispondono a diverse occupazioni dei livelli).

Le energie di eccitazione del sistema sono quindi

$$E_{(n)} = \sum_{\alpha=1}^{3N} n_\alpha^{(n)} \hbar \omega_\alpha + E_0 \quad (4.24)$$

e gli autostati $|(n)\rangle$, tali che

$$H|(n)\rangle = E_{(n)}|(n)\rangle,$$

sono

$$|(n)\rangle = |n_1^{(n)}, n_2^{(n)}, \dots, n_{3N}^{(n)}\rangle = \prod_{\alpha=1}^{3N} \frac{1}{\sqrt{n_\alpha!}} (a_\alpha^\dagger)^{n_\alpha} |0\rangle = \prod_{\alpha=1}^{3N} |n_\alpha^{(n)}\rangle$$

e formano un insieme ortonormale

$$\langle (n)|(n')\rangle = \prod_{\alpha=1}^{3N} \prod_{\alpha'=1}^{3N} \langle n_\alpha | n_{\alpha'} \rangle = \prod_{\alpha, \alpha'=1}^{3N} \delta_{n_\alpha, n_{\alpha'}} = \delta_{(n)(n')}.$$

I quanti associati agli stati eccitati (4.24) sono detti *fononi*.

Come i fotoni sono i quanti del campo elettromagnetico, così i fononi sono i quanti del campo di vibrazioni elastiche di un sistema materiale.

I fononi sono bosoni e il loro numero non è conservato: essi infatti possono essere creati e distrutti nell'interazione tra i costituenti del sistema o nell'interazione con i campi esterni.

Le oscillazioni armoniche del sistema corrispondono a fononi liberi, quelle anarmoniche a fononi interagenti.

4.3 Oscillazioni reticolari

Applichiamo ora i risultati ottenuti per un sistema di oscillatori armonici accoppiati allo studio della dinamica reticolare.

Consideriamo un reticolo con

$$\begin{aligned} N &= \text{numero di celle} \\ n &= \text{numero di ioni (o atomi) per cella.} \end{aligned}$$

La posizione di ciascun atomo è caratterizzata da due coordinate:

$$\begin{aligned} \vec{R} & \text{ fissa il punto reticolare associato alla cella} \\ & \text{ a cui l'atomo appartiene (rispetto all'origine } O) \\ \vec{r}_{m,\vec{R}} & \text{ fissa la posizione dell'atomo } m \text{ (} m=1,2,\dots, n) \\ & \text{ rispetto a } \vec{R} \end{aligned}$$

N.B. $\vec{r}_{m,\vec{R}}$ dipende da \vec{R} perché gli atomi nelle varie celle possono oscillare in modo diverso. Solo nella configurazione di equilibrio si ha

$$\vec{r}_{m,\vec{R}}^{(0)} = \vec{r}_m^{(0)} \quad \text{indipendente da } \vec{R}.$$

Il vettore che individua la posizione dell'atomo m della cella \vec{R} rispetto all'origine sarà quindi

$$\vec{X}_{m,\vec{R}} = \vec{r}_{m,\vec{R}} + \vec{R}.$$

Per usare una notazione più compatta introduciamo un unico indice l :

$$l = \{i, m, \vec{R}\} \quad i = 1, 2, 3; \quad m = 1, 2, \dots, n; \quad \vec{R} = \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_N.$$

Ogni atomo è così individuato da una coordinata X_l . L'indice l può assumere $3nN$ valori, tanti quanti sono i gradi di libertà del sistema.

Per risolvere il problema secondo lo schema illustrato precedentemente occorrerebbe quindi diagonalizzare una matrice D di dimensione $(3nN) \times (3nN)$, dove N è dell'ordine del numero di Avogadro (10^{23}).

Tuttavia l'invarianza per traslazioni reticolari dei cristalli semplifica enormemente il problema, riducendo a $3n$ il numero di gradi di libertà accoppiati (cioè al numero di gradi di libertà di una singola cella). Infatti in un cristallo

la matrice dinamica D è *invariante per traslazioni reticolari*. Di conseguenza i suoi autostati devono godere della stessa proprietà di invarianza.

Si è visto che per un sistema di punti materiali la diagonalizzazione della matrice D corrisponde al cambiamento di base

$$q_l \longrightarrow q_\alpha ,$$

cioè al passaggio dalle coordinate lagrangiane nello spazio delle configurazioni alle coordinate lagrangiane normali.

Nel caso di oscillazioni reticolari occorre passare dalla base $|\vec{R}, \sigma \rangle$ (dove $\sigma = \{i, m\}$ indica le coordinate interne alla cella) ad una base di coordinate normali che diagonalizzi D . Questa nuova base dovrà diagonalizzare simultaneamente anche tutti gli operatori di traslazione reticolare $T(\vec{R})$.

Sia $T(\vec{R})$ un operatore di traslazione reticolare. Allora

$$T(\vec{R})|\vec{R}', \sigma \rangle = |\vec{R}' - \vec{R}, \sigma \rangle .$$

Gli autostati di $T(\vec{R})$ sono (per un teorema analogo al teorema di Bloch, ma in questo caso applicato al moto reticolare)

$$T(\vec{R})|(\vec{k}), \lambda \rangle = e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}}|(\vec{k}), \lambda \rangle ,$$

dove (\vec{k}) simbolizza il pacchetto d'onda autostato di $T(\vec{R})$ e \vec{k} è definito nella prima zona di Brillouin (\vec{k} può assumere N valori). Inoltre λ è un ulteriore numero quantico che può assumere $3n$ valori.

Gli elementi di matrice di D nello spazio delle configurazioni $\{l\}$, sfruttando l'unitarietà dell'operatore T , risultano essere

$$\begin{aligned} D_{ll'} &= D_{\vec{R}\sigma, \vec{R}'\sigma'} = \langle \vec{R}\sigma | D | \vec{R}'\sigma' \rangle \\ &= \langle \vec{R}\sigma | T^\dagger(\vec{R}') T(\vec{R}') D T^\dagger(\vec{R}') T(\vec{R}') | \vec{R}'\sigma' \rangle \\ &= \langle \vec{R} - \vec{R}', \sigma | T(\vec{R}') D T^\dagger(\vec{R}') | \vec{0}, \sigma' \rangle . \end{aligned}$$

Ora, poiché D e $T(\vec{R}')$ commutano

$$[D, T(\vec{R}')] = 0 ,$$

si ha

$$D_{ll'} = \langle \vec{R} - \vec{R}', \sigma | D | \vec{0}, \sigma' \rangle = D_{\sigma\sigma'}(\vec{R} - \vec{R}') . \quad (4.25)$$

La (4.25) mostra esplicitamente l'invarianza di D per traslazioni reticolari.

La forma delle soluzioni nella rappresentazione delle configurazioni si ottiene proiettando gli autostati $|(\vec{k}), \lambda \rangle$ sulla base $|\vec{R}, \sigma \rangle$:

$$\langle \vec{R}, \sigma | (\vec{k}), \lambda \rangle = \langle \vec{R}, \sigma | T^\dagger(\vec{R}) T(\vec{R}) | (\vec{k}), \lambda \rangle .$$

Ma

$$\begin{aligned} T(\vec{R}) |\vec{R}, \sigma \rangle &= |\vec{0}, \sigma \rangle \\ T(\vec{R}) |(\vec{k}), \lambda \rangle &= e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} |(\vec{k}), \lambda \rangle \end{aligned}$$

e quindi

$$\langle \vec{R}, \sigma | (\vec{k}), \lambda \rangle = e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} \langle \vec{0}, \sigma | (\vec{k}), \lambda \rangle .$$

Ponendo ora

$$v_\sigma^{(\lambda)}(\vec{k}) = \langle \vec{0}, \sigma | (\vec{k}), \lambda \rangle$$

si ottiene

$$\langle \vec{R}, \sigma | (\vec{k}), \lambda \rangle = e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} v_\sigma^{(\lambda)} \quad \text{“funzioni di Bloch”} . \quad (4.26)$$

Cercheremo quindi soluzioni dell'equazione agli autovalori

$$D|q \rangle = \omega^2 |q \rangle \quad (4.27)$$

che abbiano la forma (4.26). In componenti la (4.27) è

$$\sum_{l'=1}^{3nN} D_{ll'} q_{l'} = \omega^2 q_l , \quad l = 1, \dots, 3nN \longrightarrow 3nN \text{ equazioni accoppiate.}$$

Utilizzando la (4.25) questo sistema diventa:

$$\sum_{\sigma', \vec{R}'} D_{\sigma\sigma'}(\vec{R} - \vec{R}') q_{\sigma', \vec{R}'} = \omega^2 q_{\sigma, \vec{R}}. \quad (4.28)$$

Le autofunzioni $q_{\sigma, \vec{R}}$ devono essere periodiche: deve esistere cioè un vettore d'onda \vec{k} nello spazio reciproco tale che

$$q_{\sigma, \vec{R} + \vec{R}'} = e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}'} q_{\sigma, \vec{R}}.$$

Possiamo quindi scrivere ($\vec{R}' = 0$)

$$q_{\sigma, \vec{R}} = e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} q_{\sigma, \vec{0}}, \quad (4.29)$$

dove $q_{\sigma, \vec{0}}$ indica la posizione di una qualsiasi cella del reticolo, scelta come origine per il vettore reticolare \vec{R} . Per indicare esplicitamente che stiamo considerando un determinato \vec{k} , riscriviamo la (4.29) come

$$q_{\sigma, \vec{R}}(\vec{k}) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} v_{\sigma}(\vec{k}).$$

Il sistema (4.28) diventa infine

$$\begin{aligned} \sum_{\sigma', \vec{R}'} D_{\sigma\sigma'}(\vec{R} - \vec{R}') e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}'} v_{\sigma'}(\vec{k}) &= \omega^2 e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} v_{\sigma}(\vec{k}) \\ \sum_{\sigma', \vec{R}'} D_{\sigma\sigma'}(\vec{R} - \vec{R}') e^{-i\vec{k} \cdot (\vec{R} - \vec{R}')} v_{\sigma'}(\vec{k}) &= \omega^2 v_{\sigma}(\vec{k}). \end{aligned}$$

Con la sostituzione $\vec{R} \rightarrow \vec{R}' + \vec{R}$ otteniamo

$$\sum_{\sigma', \vec{R}} D_{\sigma\sigma'}(\vec{R}) e^{-i\vec{k} \cdot \vec{R}} v_{\sigma'}(\vec{k}) = \omega^2 v_{\sigma}(\vec{k}),$$

dove il termine

$$\sum_{\vec{R}} D_{\sigma\sigma'}(\vec{R}) e^{-i\vec{k} \cdot \vec{R}} = D_{\sigma\sigma'}(\vec{k})$$

è la trasformata di Fourier di $D_{\sigma\sigma'}(\vec{R})$. Le equazioni del moto diventano così

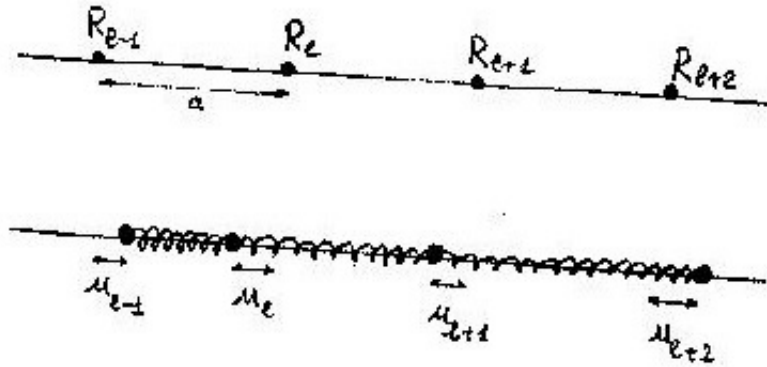


Figure 4.1: La catena lineare monoatomica.

anche che le interazioni siano di tipo elastico

$$F = -Kx$$

e che la costante elastica K sia la stessa per tutte le coppie di atomi (fig. 4.1).

Per aggirare la difficoltà legata al fatto che agli estremi della catena le masse sono fisse, e quindi in condizioni diverse da tutte le altre, si impongono le condizioni di periodicità (di Born e Von Karman)

$$x_1 = x_N, \quad (N \gg 1), \quad (4.30)$$

che corrispondono a “chiudere” la catena.

Indichiamo con R_l la posizione di equilibrio dell'atomo l -esimo della catena, con u_l lo spostamento longitudinale dalla posizione di equilibrio e con a il passo reticolare ($R_l = la$):

$$x_l(t) = la + u_l(t). \quad (4.31)$$

La forza F_l agente sull'atomo l -esimo è quindi

$$\begin{aligned} F_l &= -K[x_l(t) - x_{l-1}(t)] - K[x_l(t) - x_{l+1}(t)] \\ &= -K[la + u_l(t) - (l-1)a - u_{l-1}(t)] - K[la + u_l(t) - (l+1)a - u_{l+1}(t)] \\ &= -K[2u_l(t) - u_{l-1}(t) - u_{l+1}(t)] \end{aligned} \quad (4.32)$$

e l'equazione del moto $F_l = m\ddot{u}_l$ si lascia scrivere nel modo seguente

$$m\ddot{u}_l(t) + K[2u_l(t) - u_{l-1}(t) - u_{l+1}(t)] = 0 .$$

In termini delle coordinate lagrangiane

$$q_l(t) = \sqrt{m}u_l(t)$$

l'equazione del moto per l'atomo l diventa

$$\ddot{q}_l(t) + \frac{K}{m}[2q_l(t) - q_{l-1}(t) - q_{l+1}(t)] = 0 . \quad (4.33)$$

Le (4.33) sono N equazioni differenziale accoppiate, con $N =$ numero di atomi della catena ($N \simeq 10^{23}$) e possono essere riscritte in forma vettoriale

$$\left(\mathbf{1} \frac{d^2}{dt^2} + D \right) |q(t)\rangle = 0 , \quad (4.34)$$

dove

$$|q(t)\rangle = \begin{pmatrix} q_1(t) \\ q_2(t) \\ \vdots \\ \vdots \\ q_l(t) \\ \vdots \\ \vdots \\ q_N(t) \end{pmatrix}$$

e

$$D_{ll'} = \frac{K}{m} (2\delta_{l,l'} - \delta_{l,l'+1} - \delta_{l,l'-1}) . \quad (4.35)$$

I $D_{ll'}$ sono gli elementi della matrice dinamica D nella base delle coordinate lagrangiane q_l . Dalla diagonalizzazione di D si ricavano i modi normali di vibrazione del cristallo.

Da quanto visto nella trattazione generale le soluzioni $q_l(t)$ del sistema del moto (4.33) possono essere scritte nella forma

$$q_l(t) = \sum_{\alpha=1}^N a_l^{(\alpha)} q_\alpha(t),$$

dove le $q_\alpha(t)$ sono le coordinate lagrangiane normali

$$q_\alpha(t) = c_\alpha \cos(\omega_\alpha t + \phi_\alpha)$$

e le $a_l^{(\alpha)}$ sono le componenti degli autovettori di D :

$$\sum_{l'=1}^N D_{ll'} a_\alpha^{(l')} = \omega_\alpha^2 a_\alpha^{(l)} . \quad (4.36)$$

La matrice D ha dimensione N . Il sistema (4.36) è quindi un sistema di N equazioni algebriche accoppiate. Tuttavia l'invarianza del cristallo per traslazioni reticolari ci permette di scrivere le componenti a_l (omettiamo l'indice α che identifica il modo normale)

$$a_l = v(k) e^{ikR_l} \quad (\text{"teorema di Bloch" per gli ioni del reticolo}) \quad (4.37)$$

dove $R_l = la$.

La funzione $v(k)$ non dipende dalla cella l , ma solo dai gradi di libertà interni della singola cella. La dipendenza dalla cella è nella funzione periodica e^{ikR_l} .

Se ora sostituiamo le espressioni (4.35) e (4.37) nell'equazione (4.36) otteniamo

$$\frac{K}{m} \sum_{l'} (2\delta_{l,l'} - \delta_{l,l'+1} - \delta_{l,l'-1}) v(k) e^{ikl'a} = \omega^2 v(k) e^{ikla}$$

$$\frac{K}{m} (2e^{ikla} - e^{ik(l-1)a} - e^{ik(l+1)a}) = \omega^2 e^{ikla} ,$$

da cui si ricava

$$\omega^2 = \frac{K}{m} (2 - e^{-ika} - e^{ika}) ,$$

(si noti che l'indice l è scomparso) ovvero

$$\omega^2(k) = \frac{2K}{m} [1 - \cos(ka)] = \frac{4K}{m} \sin^2 \left(\frac{ka}{2} \right) .$$

Come si vede c'è un solo modo normale di vibrazione, perché uno è il grado di libertà interno ad ogni cella.

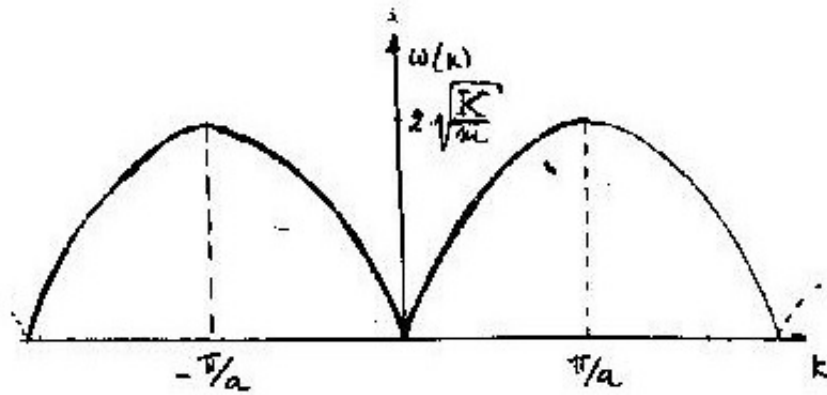


Figure 4.2: La frequenza propria della catena lineare monoatomica nella prima zona di Brillouin.

Se scegliamo la soluzione $\omega > 0$ (la soluzione $\omega < 0$ corrisponde semplicemente a una diversa scelta della fase ϕ) otteniamo

$$\omega = 2\sqrt{\frac{K}{m}} \left| \sin\left(\frac{ka}{2}\right) \right|$$

che è la relazione di dispersione per un cristallo monoatomico unidimensionale.

Esaminiamo l'andamento di $\omega(k)$ nella prima zona di Brillouin, $-\pi/a \leq k \leq \pi/a$ (fig. 4.2). Osserviamo che

$$k = 0 \rightarrow \omega = 0$$

$$k = \pm\pi/a \rightarrow \omega = 2\sqrt{\frac{K}{m}}$$

$$k \sim 0 \rightarrow \omega \sim |k|a\sqrt{\frac{K}{m}} \quad \text{funzione lineare}$$

$$\omega(k) = \omega(-k) \quad \text{funzione pari}$$

$$\omega(k) = \omega(k + 2\pi n/a) \quad \text{funzione periodica nel reticolo reciproco}$$

Definiamo la velocità di gruppo v_g come

$$v_g = \frac{d\omega}{dk}.$$

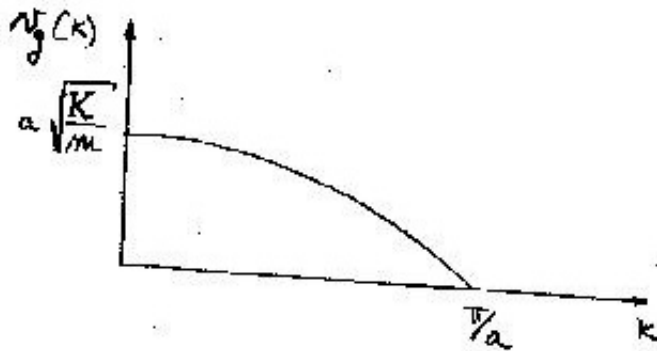


Figure 4.3: La velocità di gruppo in funzione di k .

Essa rappresenta la velocità di trasmissione dell'energia nel mezzo. In un mezzo uniforme (come *non* è un cristallo) la velocità di gruppo è costante. Nel cristallo invece (cfr. fig. 4.3)

$$v_g = a\sqrt{\frac{K}{m}} \cos\left(\frac{ka}{2}\right) \quad \text{velocità di gruppo}$$

Per k piccoli è

$$v_g \stackrel{k \rightarrow 0}{\simeq} a\sqrt{\frac{K}{m}}.$$

Per k prossimi agli estremi della zona di Brillouin la velocità di gruppo tende a zero

$$v_g \stackrel{k \rightarrow \pm\pi/a}{\simeq} 0.$$

Qui le vibrazioni reticolari non si propagano e danno luogo a onde stazionarie.

4.3.2 Esempio: catena lineare biatomica

Consideriamo un cristallo unidimensionale la cui cella elementare contenga 2 atomi ($n = 2$), di masse m_1 e m_2 (supponiamo, per fissare le idee, che

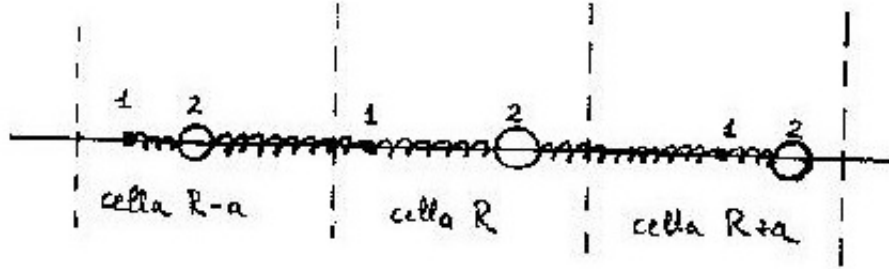


Figure 4.4: La catena lineare biatomica.

$m_1 < m_2$). L'indice σ associato ai gradi di libertà interni alla cella può quindi assumere 2 valori ($\sigma = 1, 2$).

Come nel caso della catena monoatomica, supponiamo che le forze tra gli atomi siano elastiche

$$F = -Kk \quad K = \text{costante di Hooke}$$

e che ogni atomo interagisca solo con i primi vicini, come illustrato in fig. 4.4

Indichiamo con $u_{\sigma,R}$ lo spostamento dell'atomo σ della cella R dalla posizione di equilibrio. Le forze che agiscono sui due atomi della cella R sono pertanto

$$\begin{aligned} F_{1,R} &= -K [(u_{1,R} - u_{2,R}) + (u_{1,R} - u_{2,R-a})] \\ F_{2,R} &= -K [(u_{2,R} - u_{1,R}) + (u_{2,R} - u_{1,R+a})] . \end{aligned} \quad (4.38)$$

Dalle (4.38) possiamo ricavare le equazioni del moto:

$$\begin{aligned} m_1 \ddot{u}_{1,R} + K (2u_{1,R} - u_{2,R} - u_{2,R-a}) &= 0 \\ m_2 \ddot{u}_{2,R} + K (2u_{2,R} - u_{1,R} - u_{1,R+a}) &= 0 . \end{aligned} \quad (4.39)$$

Introducendo le coordinate lagrangiane

$$q_{\sigma,R} = \sqrt{m_{\sigma}} u_{\sigma,R} \quad (4.40)$$

queste diventano

$$\begin{aligned} \ddot{q}_{1,R} + K \left(2 \frac{q_{1,R}}{m_1} - \frac{q_{2,R}}{\sqrt{m_1 m_2}} - \frac{q_{2,R-a}}{\sqrt{m_1 m_2}} \right) &= 0 \\ \ddot{q}_{2,R} + K \left(2 \frac{q_{2,R}}{m_2} - \frac{q_{1,R}}{\sqrt{m_1 m_2}} - \frac{q_{1,R+a}}{\sqrt{m_1 m_2}} \right) &= 0 . \end{aligned} \quad (4.41)$$

Le (4.41) sono $2N$ equazioni differenziali accoppiate, essendo N il numero di celle del cristallo. Esse possono essere riscritte nella forma

$$\sum_l \left(\delta_{ll'} \frac{d^2}{dt^2} + D_{ll'} \right) q_{l'}(t) = 0, \quad l = \{R, \sigma\}$$

o, in forma vettoriale,

$$\left(\frac{d^2}{dt^2} + D \right) |q(t)\rangle = 0.$$

Come è stato visto nella trattazione generale, le soluzioni di questa equazione vettoriale possono essere scritte nella forma

$$q_{\sigma,R}(t) = a_{\sigma,R} \cos(\omega t + \phi). \quad (4.42)$$

Queste, sostituite nelle equazioni del moto (4.41), forniscono

$$\begin{aligned} -\omega^2 a_{1,R} + K \left(2 \frac{a_{1,R}}{m_1} - \frac{a_{2,R}}{\sqrt{m_1 m_2}} - \frac{a_{2,R-a}}{\sqrt{m_1 m_2}} \right) &= 0 \\ -\omega^2 a_{2,R} + K \left(2 \frac{a_{2,R}}{m_2} - \frac{a_{1,R}}{\sqrt{m_1 m_2}} - \frac{a_{1,R+a}}{\sqrt{m_1 m_2}} \right) &= 0 \end{aligned} \quad (4.43)$$

con $R = 1, \dots, N$. Dobbiamo quindi risolvere $2N$ equazioni algebriche accoppiate nelle incognite $a_{\sigma,R}$.

Sfruttiamo ora l'invarianza del cristallo per traslazioni reticolari e scriviamo le soluzioni $a_{\sigma,R}$ nella forma

$$a_{\sigma,R} = v_{\sigma}(k) e^{ikR}.$$

Sostituendo nelle (4.43) otteniamo

$$\begin{aligned} -\omega^2 v_1(k) e^{ikR} + K \left[2 \frac{v_1(k)}{m_1} e^{ikR} - \frac{v_2(k)}{\sqrt{m_1 m_2}} e^{ikR} - \frac{v_2(k)}{\sqrt{m_1 m_2}} e^{ik(R-a)} \right] &= 0 \\ -\omega^2 v_2(k) e^{ikR} + K \left[2 \frac{v_2(k)}{m_2} e^{ikR} - \frac{v_1(k)}{\sqrt{m_1 m_2}} e^{ikR} - \frac{v_1(k)}{\sqrt{m_1 m_2}} e^{ik(R+a)} \right] &= 0 \end{aligned}$$

ovvero

$$\begin{aligned} \frac{2K}{m_1} v_1(k) - \frac{K}{\sqrt{m_1 m_2}} (1 + e^{-ika}) v_2(k) &= \omega^2 v_1(k) \\ -\frac{K}{\sqrt{m_1 m_2}} (1 + e^{ika}) v_1(k) + \frac{2K}{m_2} v_2(k) &= \omega^2 v_2(k). \end{aligned} \quad (4.44)$$

Se indichiamo ora con $\vec{v}(k)$ il vettore

$$\vec{v}(k) = \begin{pmatrix} v_1(k) \\ v_2(k) \end{pmatrix}$$

le equazioni (4.44) potranno essere riscritte in forma vettoriale come segue

$$D(k)\vec{v} = \omega^2\vec{v},$$

dove $D(k)$ è

$$D(k) = K \begin{pmatrix} \frac{2}{m_1} & -\frac{1+e^{-ika}}{\sqrt{m_1 m_2}} \\ -\frac{1+e^{ika}}{\sqrt{m_1 m_2}} & \frac{2}{m_2} \end{pmatrix}. \quad (4.45)$$

Come ci aspettavamo, la matrice $D(k)$ ha dimensione 2, pari al numero di gradi di libertà interni di una singola cella.

Si vede quindi come il sistema di $2N$ equazioni accoppiate si sia separato in N (uno per ogni k) sistemi di 2 equazioni.

Gli autovalori $\omega^2(k)$ di $D(k)$ sono le frequenze proprie del sistema e i suoi autovettori $v(k)$ sono i modi normali di vibrazione del cristallo.

Per trovare gli autovalori occorre risolvere l'equazione secolare

$$\det(D - \omega^2 \mathbf{1}_2) = 0$$

ovvero

$$\begin{vmatrix} \frac{2K}{m_1} - \omega^2 & -K \frac{1+e^{-ika}}{\sqrt{m_1 m_2}} \\ -K \frac{1+e^{ika}}{\sqrt{m_1 m_2}} & \frac{2K}{m_2} - \omega^2 \end{vmatrix} = 0$$

da cui

$$\begin{aligned} \left(\frac{2K}{m_1} - \omega^2\right) \left(\frac{2K}{m_2} - \omega^2\right) - \frac{K^2}{m_1 m_2} (1 + e^{-ika})(1 + e^{ika}) &= 0 \\ \omega^4 - 2K \left(\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}\right) \omega^2 + \frac{4K^2}{m_1 m_2} \left(1 - \frac{1 + e^{-ika}}{2} \cdot \frac{1 + e^{ika}}{2}\right) &= 0 \end{aligned}$$

Ora

$$\begin{aligned} \left(1 - \frac{1 + e^{-ika}}{2} \cdot \frac{1 + e^{ika}}{2}\right) &= \\ = 1 - e^{-ika/2} \cos\left(\frac{ka}{2}\right) e^{ika/2} \cos\left(\frac{ka}{2}\right) &= \sin^2\left(\frac{ka}{2}\right) \end{aligned} \quad (4.46)$$

e quindi l'equazione per ω diventa

$$\omega^4 - 2K \left(\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \right) \omega^2 + \frac{4K^2}{m_1 m_2} \sin^2 \left(\frac{ka}{2} \right) = 0 ,$$

che ha soluzioni

$$\omega_{\pm}^2 = K \left(\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \right) \pm K \sqrt{\left(\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \right)^2 - \frac{4}{m_1 m_2} \sin^2 \left(\frac{ka}{2} \right)} .$$

Introducendo la massa ridotta

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$$

e la massa totale $M = m_1 + m_2$ si ottiene infine la relazione di dispersione

$$\omega_{\pm}^2(k) = \frac{K}{\mu} \left[1 \pm \sqrt{1 - 4 \frac{\mu}{M} \sin^2 \left(\frac{ka}{2} \right)} \right]$$

per un cristallo biatomico unidimensionale.

ω_+ e ω_- sono le frequenze proprie del sistema e vengono rispettivamente chiamate

$$\text{branca ottica} \longrightarrow \omega_+$$

e

$$\text{branca acustica} \longrightarrow \omega_- .$$

Studiamo qualitativamente l'andamento di queste relazioni di dispersione nella prima zona di Brillouin (si ricordi che $m_1 < m_2$), illustrate in fig. 4.5. Osserviamo che

$$\begin{aligned} k = 0 &\longrightarrow \omega_+^2 = \frac{2K}{\mu} , \omega_-^2 = 0 \\ k = \pm\pi/a &\longrightarrow \omega_{\pm}^2 = \frac{K}{\mu} \left(1 \pm \frac{m_2 - m_1}{m_2 + m_1} \right) \longrightarrow \omega_+^2 = \frac{2K}{m_1} , \omega_-^2 = \frac{2K}{m_2} \\ k \sim 0 &\longrightarrow \omega_-^2 \sim \frac{1}{2} \frac{Ka^2}{M} k^2 \quad \text{funzione lineare} \\ \omega(k) &= \omega(-k) \quad \text{funzione pari} \\ \omega(k) &= \omega(k + 2\pi n/a) \quad \text{funzione periodica nel reticolo reciproco} \end{aligned}$$

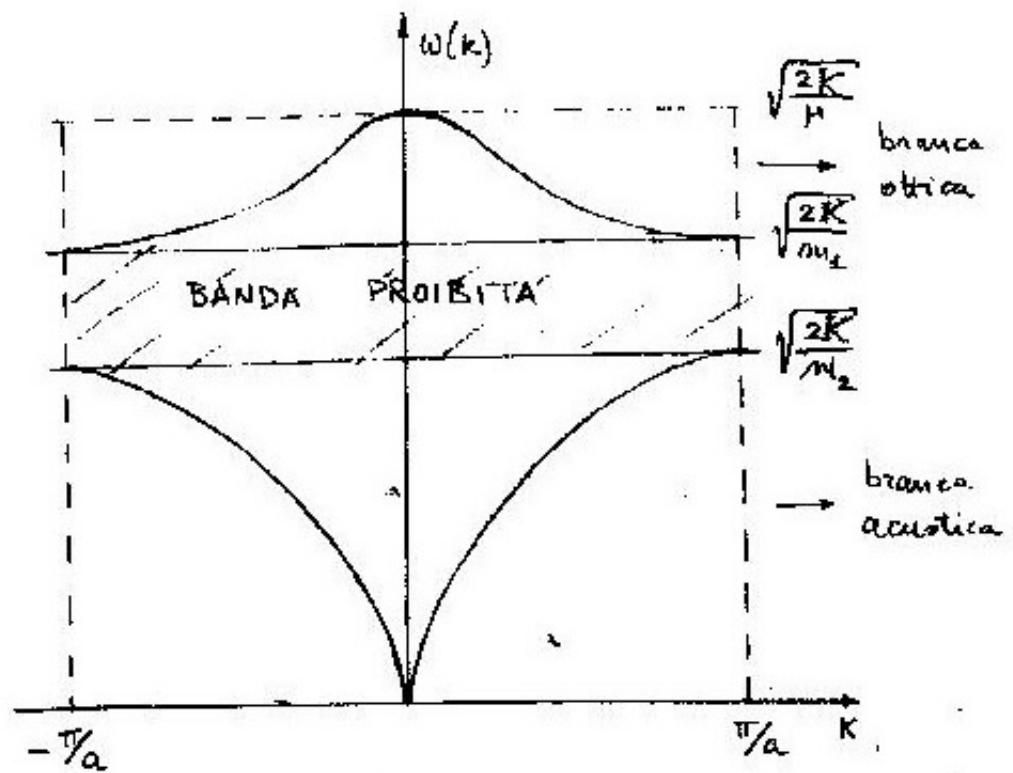


Figure 4.5: La frequenza propria della catena lineare biatomica: branca ottica e branca acustica.

N.B. Nella zona

$$\sqrt{\frac{2K}{m_2}} < \omega(k) < \sqrt{\frac{2K}{m_1}}$$

non esistono soluzioni di tipo ondulatorio. Questa è una caratteristica tipica delle onde elastiche in reticoli biatomici: c'è un *intervallo proibito*, o *gap di frequenze*, la cui ampiezza dipende dalla differenza tra le masse dei due atomi costituenti la cella.

I quanti associati ai due modi di vibrazione ω_+ e ω_- si chiamano rispettivamente fononi ottici e fononi acustici.

Determiniamo ora gli autovettori v^+ e v^- della matrice dinamica D . Il sistema (4.44), che riscriviamo come

$$\begin{aligned} \left(\frac{2K}{m_1} - \omega_{\pm}^2\right) v_1(k) - \frac{K}{\sqrt{m_1 m_2}} (1 + e^{-ika}) v_2(k) &= 0 \\ -\frac{K}{\sqrt{m_1 m_2}} (1 + e^{ika}) v_1(k) + \left(\frac{2K}{m_2} - \omega_{\pm}^2\right) v_2(k) &= 0, \end{aligned} \quad (4.47)$$

è un sistema omogeneo, che fissa il rapporto tra le due componenti $v_1^{\pm}(k)$ e $v_2^{\pm}(k)$:

$$\frac{v_1^{\pm}}{v_2^{\pm}} = \frac{K}{\sqrt{m_1 m_2}} \frac{1 + e^{-ika}}{\frac{2K}{m_1} - \omega_{\pm}^2} \quad \text{se} \quad \omega_{\pm}^2 \neq \frac{2K}{m_1}.$$

Esaminiamo l'andamento delle soluzioni $v_{1,2}^{\pm}(k)$.

Per $k = 0$, $\omega_{\pm}^2 = 2K/\mu$ e dalle (4.47) si ottiene

$$\begin{aligned} 2K \left(\frac{1}{m_1} - \frac{1}{\mu}\right) v_1^+(0) - \frac{2K}{\sqrt{m_1 m_2}} v_2^+(0) &= 0 \\ -\frac{2K}{\sqrt{m_1 m_2}} v_1^+(0) + 2K \left(\frac{1}{m_2} - \frac{1}{\mu}\right) v_2^+(0) &= 0. \end{aligned}$$

Ora, poiché

$$\begin{aligned} \frac{1}{m_1} - \frac{1}{\mu} &= -\frac{1}{m_2} \\ \frac{1}{m_2} - \frac{1}{\mu} &= -\frac{1}{m_1} \end{aligned}$$

si ha

$$\begin{aligned}\frac{1}{m_2}v_1^+(0) + \frac{1}{\sqrt{m_1m_2}}v_2^+(0) &= 0 \\ \frac{1}{\sqrt{m_1m_2}}v_1^+(0) + \frac{1}{m_1}v_2^+(0) &= 0\end{aligned}$$

da cui

$$v_1^+(0) = -\sqrt{\frac{m_2}{m_1}}v_2^+(0) \quad (4.48)$$

con $v_2^+(0)$ arbitrario .

L'autovettore $v^+(0)$ sarà pertanto

$$v^+(0) = C^+(0) \begin{pmatrix} -\sqrt{\frac{m_2}{m_1}} \\ 1 \end{pmatrix},$$

con $C^+(0)$ costante di normalizzazione.

Analogamente, la soluzione $v^-(0)$ sarà ($\omega_-^2(0) = 0$):

$$\begin{aligned}\frac{2K}{m_1}v_1^-(0) - \frac{2K}{\sqrt{m_1m_2}}v_2^-(0) &= 0 \\ -\frac{2K}{\sqrt{m_1m_2}}v_1^-(0) + \frac{2K}{m_2}v_2^-(0) &= 0\end{aligned}$$

da cui

$$v_1^-(0) = \sqrt{\frac{m_1}{m_2}}v_2^-(0) \quad (4.49)$$

con $v_2^-(0)$ arbitrario, e quindi

$$v^-(0) = C^-(0) \begin{pmatrix} \sqrt{\frac{m_1}{m_2}} \\ 1 \end{pmatrix},$$

con $C^-(0)$ costante di normalizzazione.

Possiamo allora illustrare per $k = 0$ il modo acustico ($v_1^-/v_2^- > 0$), nella figura 4.6 e il modo ottico ($v_1^+/v_2^+ < 0$) nella figura 4.7

Agli estremi della prima zona di Brillouin, corrispondenti a $k = \pm\pi/a$ ($1 + e^{\pm ika} = 0$), si ottengono un modo ottico:

$$\begin{aligned}v_1^+ \text{ arbitrario} \quad , \quad v_2^+ &= 0 \\ v^+ \left(\pm \frac{\pi}{a} \right) &= C^+ \left(\pm \frac{\pi}{a} \right) \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}\end{aligned}$$



Figure 4.6: Vibrazioni di un cristallo lineare biatomico a $k = 0$. Modo acustico.

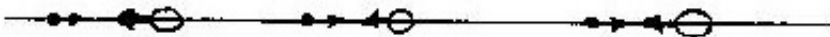


Figure 4.7: Vibrazioni di un cristallo lineare biatomico a $k = 0$. Modo ottico.

di frequenza propria $\omega_+ = \sqrt{2K/m_1}$ e uno acustico:

$$v_1^- = 0 \quad , \quad v_2^- \text{ arbitrario}$$

$$v^- \left(\pm \frac{\pi}{a} \right) = C^- \left(\pm \frac{\pi}{a} \right) \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$$

di frequenza propria $\omega_- = \sqrt{2K/m_2}$.

$$v^+ \left(\pm \frac{\pi}{a} \right) = C^+ \left(\pm \frac{\pi}{a} \right) \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \text{ e } v^- \left(\pm \frac{\pi}{a} \right) = C^- \left(\pm \frac{\pi}{a} \right) \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$$

Nel modo acustico (fig. 4.8)

$v_1^- = 0$: l'atomo 1 non vibra.

Nel modo ottico (fig. 4.9)

$v_2^+ = 0$: l'atomo 2 non vibra.



Figure 4.8: Vibrazioni di un cristallo lineare biatomico agli estremi della prima zona di Brillouin. Modo acustico.



Figure 4.9: Vibrazioni di un cristallo lineare biatomico agli estremi della prima zona di Brillouin. Modo ottico.

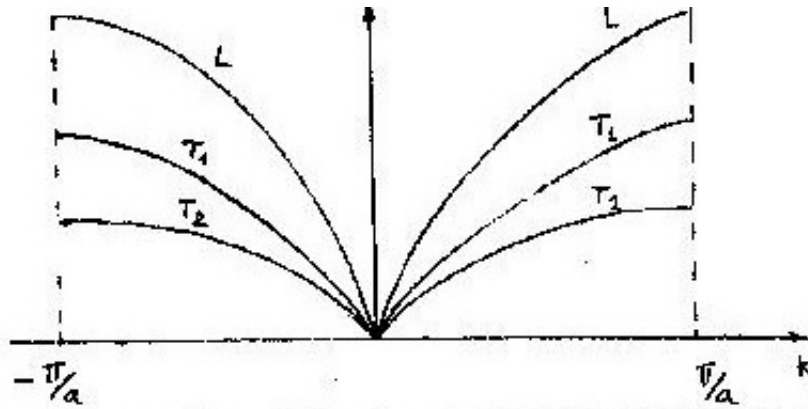


Figure 4.10: Curve di dispersione longitudinali e trasverse di un cristallo biatomico.

Finora abbiamo considerato solo le vibrazioni longitudinali del reticolo. Nello spazio tridimensionale gli atomi della catena possono vibrare anche nelle due direzioni trasversali T_1 e T_2 . Si avranno in questo caso 3 curve di dispersione, illustrate in fig. 4.10, corrispondenti ai tre stati di polarizzazione dell'onda elastica.

Nel modo longitudinale L l'oscillazione è parallela a \vec{k} .

Nei modi trasversali T_1 e T_2 l'oscillazione è ortogonale a \vec{k} .

In un mezzo omogeneo e isotropo le due curve di dispersione per i modi trasversali coincidono e le curve di dispersione sono delle rette:

$$v_{L,T} = \frac{\omega_{L,T}}{k} = \text{costante} \longrightarrow \omega_{L,T} = kv_{L,T} .$$

I sistemi anisotropi, come i cristalli, sono invece mezzi dispersivi, nei quali

la velocità di propagazione delle onde dipende da \vec{k} secondo la relazione

$$\vec{v}(\vec{k}) = \nabla_{\vec{k}}\omega(\vec{k}) .$$

Chapter 5

Appendici

5.1 Appendice 1: Digressione sui massimi e minimi vincolati

Esaminiamo i massimi e minimi della funzione di due variabili $f(x, y)$ quando il punto (x, y) è vincolato ad appartenere a una linea data:

1. Se la linea è nota parametricamente: $x = x(t), y = y(t)$, ci si riduce subito a un problema ad una sola variabile, studiando

$$F(t) = f[x(t), y(t)]$$

e si trova ovviamente la condizione

$$\frac{dF}{dt} = \frac{\partial f}{\partial x} \frac{dx}{dt} + \frac{\partial f}{\partial y} \frac{dy}{dt} = \nabla f \cdot \vec{\tau} = 0 \quad (5.1)$$

poiché il vettore di componenti $\frac{\partial f}{\partial x}$ e $\frac{\partial f}{\partial y}$ è ∇f , mentre il vettore di componenti $\frac{dx}{dt}$ e $\frac{dy}{dt}$ è tangente alla curva data parametricamente. Quindi, mentre nel problema di massimi e minimi liberi deve essere

$$\nabla f = 0$$

quando ci sono vincoli ∇f deve essere ortogonale al vincolo, cioè

$$\nabla f \cdot \vec{\tau} = 0$$

Esempio.

Determinare i punti che hanno massima e minima distanza dall'origine e stanno sul cerchio

$$\begin{cases} x(t) = r \cos t + a \\ y(t) = r \sin t + b \end{cases} \quad (5.2)$$

La funzione da estremare è la distanza dall'origine,

$$f(x, y) = x^2 + y^2 ;$$

quindi, incorporando il vincolo,

$$F(t) = (r \cos t + a)^2 + (r \sin t + b)^2 = r^2 + 2r(a \cos t + b \sin t) + a^2 + b^2$$

$$\frac{dF}{dt} = 0 = -2r(a \sin t - b \cos t) \longrightarrow a \sin t = b \cos t$$

Allora dalle equazioni del vincolo

$$\begin{cases} b x = r b \cos t + a b \\ a y = r a \sin t + a b \end{cases} \quad (5.3)$$

si deduce che i massimi e minimi condizionati stanno sulla retta

$$y = \frac{b}{a} x .$$

Per determinare le coordinate dei massimi e minimi, si risolve il sistema

$$\begin{cases} (x - a)^2 + (y - b)^2 = r^2 \\ y = \frac{b}{a} x \end{cases} \quad (5.4)$$

ottenendo

$$\begin{cases} x = a \left(1 \pm \frac{r}{\sqrt{a^2 + b^2}} \right) \\ y = b \left(1 \pm \frac{r}{\sqrt{a^2 + b^2}} \right) \end{cases} , \quad (5.5)$$

ma per il significato di ortogonalità della (5.1) il risultato poteva venire ottenuto immediatamente senza bisogno di calcoli (cfr. Fig.5.1).

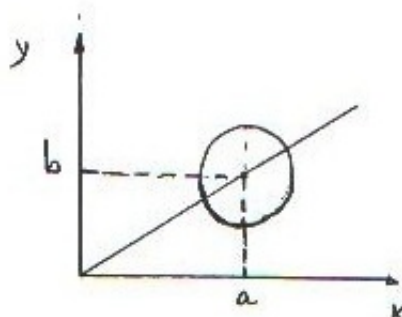


Figure 5.1:

2. Se la linea (il vincolo) è dato tramite un'equazione implicita $g(x, y) = 0$, allora è noto che il vettore di componenti

$$\frac{\partial g}{\partial x}, \frac{\partial g}{\partial y}$$

è perpendicolare alla curva $g(x, y) = 0$ e si indica con ∇g . Quindi per le considerazioni precedenti deve essere

$$\nabla f = \lambda \nabla g$$

cioè i due vettori *devono* essere paralleli; il parametro λ si chiama *moltiplicatore di Lagrange*.

Esempio.

Determinare la minima distanza del punto (x_0, y_0) dalla retta

$$ax + by + c = 0 . \tag{5.6}$$

La funzione da estremare è $f(x, y) = (x - x_0)^2 + (y - y_0)^2$, il vincolo è $ax + by + c = g(x, y) = 0$. Allora

$$\begin{cases} \frac{\partial f}{\partial x} - \lambda \frac{\partial g}{\partial x} = 2(x - x_0) - \lambda a = 0 \\ \frac{\partial f}{\partial y} - \lambda \frac{\partial g}{\partial y} = 2(y - y_0) - \lambda b = 0 \end{cases} \tag{5.7}$$

da cui segue

$$\begin{cases} \lambda = \frac{2(x - x_0)}{a} \\ \lambda = \frac{2(y - y_0)}{b} \end{cases} \quad (5.8)$$

Ergo, eliminando λ , si ottiene

$$b(x - x_0) - a(y - y_0) = 0$$

che è l'equazione della normale alla retta (5.6) passante per il punto (x_0, y_0) .

Ricavando invece x e y dalla (5.8) la minima distanza risulta essere

$$f(x_0, y_0) = \left(\frac{\lambda}{2}\right)^2 (a^2 + b^2) . \quad (5.9)$$

Dall'equazione del vincolo

$$a^2 \frac{\lambda}{2} + ax_0 + b^2 \frac{\lambda}{2} + by_0 + c = 0$$

si può quindi ottenere il parametro λ ,

$$\frac{\lambda}{2} = -\frac{1}{a^2 + b^2}(ax_0 + by_0 + c) ,$$

che sostituito in (5.9) porge per la distanza

$$f(x_0, y_0) = \frac{1}{a^2 + b^2}(ax_0 + by_0 + c)^2 .$$

5.2 Appendice 2: Spin e momento angolare

L'algebra dello spin è analoga a quella del momento angolare orbitale $\vec{L} = \vec{r} \times \vec{p}$ che qui ricordiamo:

$$[\vec{L}^2, L_i] = 0 \quad [L_i, L_j] = i\hbar\epsilon_{i,j,k}L_k \quad (5.10)$$

dove il tensore di rango 3 completamente antisimmetrico di Ricci è definito così

$\epsilon_{ijk} = 0$ se due indici sono uguali
 $\epsilon_{ijk} = 1$ se i, j, k è una permutazione pari di 1, 2, 3
 $\epsilon_{ijk} = -1$ se i, j, k è una permutazione dispari di 1, 2, 3
 Per cui, ad esempio,

$$[L_1, L_2] = i\hbar\epsilon_{123}L_3 = i\hbar L_3$$

$$[L_1, L_3] = i\hbar\epsilon_{132}L_2 = -i\hbar L_2 .$$

Come segue dall'algebra, si possono diagonalizzare simultaneamente \vec{L}^2 e uno dei rimanenti operatori (in genere si sceglie \vec{L}^2 e $L_3 = L_z$). Si trova allora che gli stati dipendono da due numeri quantici e cioè l (legato a \vec{L}^2) e m_l (legato a L_z) e si indicano con $|l, m_l\rangle$. Le corrispondenti equazioni agli autovalori sono pertanto

$$\vec{L}^2|l, m_l\rangle = \hbar^2 l(l+1)|l, m_l\rangle$$

$$L_z|l, m_l\rangle = \hbar m_l|l, m_l\rangle$$

dove $l = 0, 1, 2, \dots$, e inoltre $-l \leq m_l \leq l$ ovvero $m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \pm l$. Il fatto che l possa assumere solo valori interi discende dalle particolari condizioni al contorno imposte sulle autofunzioni dell'operatore $\vec{L} = \vec{r} \times \vec{p}$. Se però, in modo puramente formale, un generico operatore \vec{J} soddisfa l'algebra (5.10) e cioè

$$[\vec{J}^2, J_i] = 0, \quad [J_i, J_j] = i\hbar\epsilon_{i,j,k}J_k \quad (5.11)$$

allora \vec{J}^2 e J_z si diagonalizzano simultaneamente, cioè

$$\vec{J}^2|j, m_j\rangle = \hbar^2 j(j+1)|j, m_j\rangle$$

$$J_z|j, m_j\rangle = \hbar m_j|j, m_j\rangle$$

ed i possibili valori che j e m_j possono assumere risultano essere

$$\begin{aligned}
 j &= 0, \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}, 2, \dots \\
 -j &\leq m_j \leq j
 \end{aligned} \quad (5.12)$$

Quindi vale il seguente schema per il momento angolare di una particella:
 se è orbitale, allora j è intero;
 se è di spin, allora j è intero o semintero;
 se è di spin + orbita, allora j è intero o semintero.

In quest'ultimo caso bisogna imparare a comporre i momenti angolari. Equivalentemente scriveremo

$$\begin{aligned}\vec{L} &\rightarrow l \text{ intero} \\ \vec{S} &\rightarrow s \text{ intero o semintero} \\ \vec{J} = \vec{L} + \vec{S} &\rightarrow j \text{ intero o semintero}\end{aligned}\quad (5.13)$$

Per quanto concerne lo spin delle particelle elementari più comuni, ricordiamo che per l'elettrone, il positrone, il protone e il neutrone si ha $s = 1/2$, per il fotone $s = 1$, per i sistemi composti lo spin è intero o semintero (nel caso dei nuclei dipende dal loro numero di massa A).

Come si è già detto la dimensione dello spazio di Hilbert associato allo spin è $2s + 1$. Un esempio semplice è quello di particelle con spin $s = \frac{1}{2}$, in cui lo spazio di Hilbert ha dimensione 2. Gli operatori \vec{S}^2 , S_x , S_y , S_z saranno allora rappresentati da matrici di dimensioni $(2s + 1)(2s + 1) = 2 \times 2$. Gli stati della base sono

$$\left|\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right\rangle = |+\rangle \quad \left|\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\right\rangle = |-\rangle$$

e valgono le equazioni agli autovalori

$$\begin{aligned}\vec{S}^2|+\rangle &= \hbar^2 \frac{1}{2} \left(\frac{1}{2} + 1\right) |+\rangle \\ \vec{S}^2|-\rangle &= \hbar^2 \frac{1}{2} \left(\frac{1}{2} + 1\right) |-\rangle \\ S_z|+\rangle &= \frac{1}{2}\hbar|+\rangle, \quad S_x|+\rangle = \frac{\hbar}{2}|-\rangle, \quad S_y|+\rangle = \frac{\hbar}{2}i|-\rangle \\ S_z|-\rangle &= -\frac{1}{2}\hbar|-\rangle, \quad S_x|-\rangle = \frac{\hbar}{2}|+\rangle, \quad S_y|-\rangle = -\frac{\hbar}{2}i|+\rangle.\end{aligned}\quad (5.14)$$

Ora per una particella con spin possiamo parlare di polarizzazione. Per esempio, consideriamo i fotoni, i quanti del campo elettromagnetico; essi sono caratterizzati da un impulso $\vec{p} = \hbar\vec{k}$, da una energia $E = \hbar\omega$ e dallo spin $s = 1$. Conseguentemente l'onda ad essi associata è caratterizzata da \vec{k} , ω , ma anche dalla polarizzazione $\vec{\eta}$ che è legata allo spin. Dato che per i fotoni $s = 1$, ci si attenderebbero 3 possibili stati di polarizzazione: in realtà ce ne sono solo 2 a causa dell'esistenza di un vincolo.

Vogliamo ancora osservare che anche le proprietà tensoriali della funzione d'onda ψ riflettono lo spin e cioè

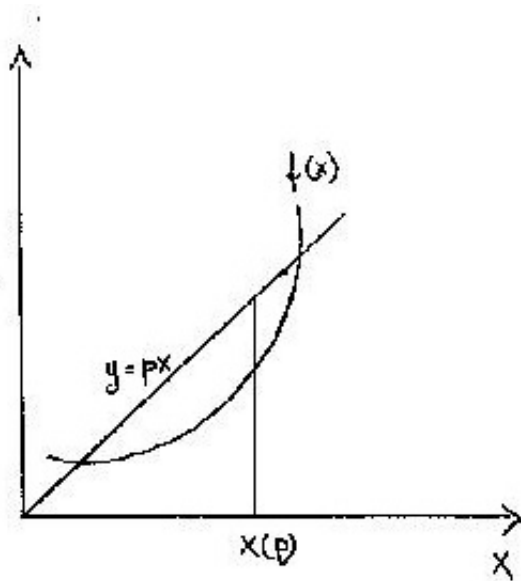


Figure 5.2:

se ψ è uno scalare $\rightarrow s = 0$
 se ψ è un vettore $\rightarrow s = 1$
 se ψ è uno spinore $\rightarrow s = \frac{1}{2}$

5.3 Appendice 3: Trasformazioni di Legendre

Sono un algoritmo matematico che permette di passare da funzioni definite su uno spazio lineare a funzioni definite sullo spazio duale. Si possono introdurre queste trasformazioni mediante un approccio geometrico o mediante un approccio analitico.

Approccio geometrico

Sia $f(x)$ una funzione convessa ($f''(x) > 0$). Consideriamo ora $p \in \mathcal{R}$ e costruiamo la retta $y = px$, come illustrato in fig. 5.2 Sia $x(p)$ il punto in cui la distanza verticale tra la retta e la curva $f(x)$ è massima.

Ovvero, definita $F(x, p) = px - f(x)$, $x(p)$ è il punto in cui $\frac{\partial F}{\partial x} = 0$ a

p fissato. La funzione $g(p) = F(x(p), p)$ viene quindi detta trasformata di Legendre di $f(x)$.

Esempi

•

$$f(x) = x^2 \quad F(x, p) = px - x^2$$

$$\frac{\partial F}{\partial x} = 0 \rightarrow p = 2x \quad x(p) = \frac{p}{2}$$

$$g(p) = \frac{p^2}{2} - \frac{p^2}{4} = \frac{p^2}{4}$$

•

$$f(x) = x + 1 \quad 1 < x < 4 \quad F(x, p) = px - x - 1$$

Ricordando che $x(p)$ è il punto in cui la funzione $F(x, p)$ è massima nell'intervallo $1 < x < 4$, si ha

$$\begin{array}{ll} \text{per } 0 < p < 1 & x(p) = 1 & g(p) = p - 2 \\ \text{per } p > 1 & x(p) = 4 & g(p) = 4p - 5 \end{array}$$

Confrontando quindi il grafico di $f(x)$ con quello di $g(p)$ (fig. 5.3), si nota che la retta $y = x + 1$, per valori di x nell'intervallo $(1, 4)$, viene mandata dalla trasformazione di Legendre in una spezzata definita in $0 \leq p \leq \infty$.

Approccio analitico

Data la funzione $f(x)$ (per semplicità affrontiamo il caso di dipendenza da una sola variabile, ma la trattazione si può generalizzare a funzioni di più variabili), sia $df = u dx$ il suo differenziale, dove ovviamente $u = \frac{df}{dx}$. Definiamo ora $g = f - ux$, il cui differenziale è $dg = df - u dx - x du$, ovvero $dg = u dx - u dx - x du = -x du$. Quindi, dato che $x = -\frac{dg}{du}$, le variabili x e u hanno invertito il loro ruolo (a meno di un segno): siamo passati dalla descrizione in termini della variabile x data dalla funzione $f(x)$ alla descrizione in termini della variabile u data dalla funzione $g(u)$. f e g sono dette funzioni generatrici della trasformazione di Legendre e x e u sono dette variabili coniugate.

Esempio

La trasformata di Legendre è usata in molti campi della fisica. In meccanica

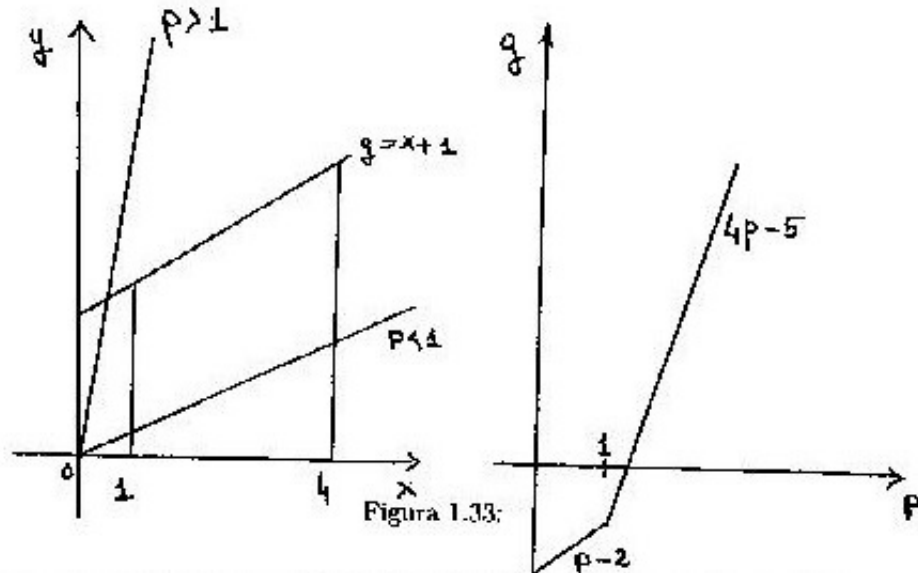


Figure 5.3:

statistica l'entropia S/k e il logaritmo della funzione di partizione $\ln Z$ sono collegate tra loro da una trasformazione di Legendre. Dato che $\ln Z$ è funzione dei β_i ,

$$d(\ln Z) = \sum_i \frac{\partial(\ln Z)}{\partial \beta_i} d\beta_i ;$$

seguendo l'approccio analitico, definiamo la trasformata di Legendre di $\ln Z$, e cioè

$$\frac{S}{k} = \ln Z - \sum_i \beta_i \frac{\partial(\ln Z)}{\partial \beta_i} .$$

Il differenziale risulta

$$d\frac{S}{k} = d(\ln Z) - \sum_i \beta_i d\left(\frac{\partial(\ln Z)}{\partial \beta_i}\right) - \sum_i \frac{\partial(\ln Z)}{\partial \beta_i} d\beta_i = - \sum_i \beta_i d\left(\frac{\partial(\ln Z)}{\partial \beta_i}\right)$$

Ponendo $-\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta_i} = \langle F_i \rangle$, si riottiene la ben nota formula

$$\frac{S}{k} = \ln Z + \sum_i \beta_i \langle F_i \rangle .$$

$$\frac{\partial(S/k)}{\partial \langle F_i \rangle} = \beta_i \quad \text{e} \quad -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta_i} = \langle F_i \rangle$$

costituiscono l'insieme delle relazioni di coniugazione tra le due variabili β_i ed $\langle F_i \rangle$.