

Gas di elettroni liberi

Introduzione

Metalli semplici: alcune proprietà comprensibili in un modello a elettroni liberi: gli e^- più debolmente legati (e^- di valenza) degli atomi costituenti il metallo si muovono liberamente nel volume occupato del metallo \Rightarrow **elettroni di conduzione**

- L'interpretazioni di alcune leggi (es. legge di Ohm, relazione tra conducibilità elettrica e termica) per i metalli NON richiede la M.Q., però ...
- ... **perchè gli e^- possono sgattaiolare tra tutti gli ioni del metallo, evitando di avere un cammino libero medio dell'ordine delle distanze interatomiche?** (Bloch).

Ai fini di qs. risposta sono importanti gli effetti:

- della periodicità del reticolo degli ioni (th. di Bloch)
- del principio di Pauli

Gas di elettroni liberi 1D

Anche nel modello più semplice (e^- liberi, cioè potenziale cristallino nullo) necessario tener presente la **quantizzazione** dei livelli. Consideriamo N e^- in una buca di potenziale infinita larga L ; considerandoli **indipendenti** e **non interagenti**, si ha per ognuno:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi_n}{dx^2} = \epsilon_n \psi_n$$

con ϵ_n energia di un e^- nello stato n -simo, e condizioni al contorno $\psi_n(L) = \psi_n(0) = 0 \Rightarrow$

$$\psi_n(x) = \frac{2^{1/2}}{L} \sin\left(\frac{2\pi}{L}x\right); \quad \epsilon_n = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{n}{2L}\right)^2.$$

Per il principio di Pauli: al più 2 e^- per ogni livello n (\uparrow , \downarrow), e quindi con N $e^- \Rightarrow$ si riempiono $n_F = \frac{N}{2}$ livelli.

- **energia di Fermi:** $\epsilon_F = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{N}{4L}\right)^2$
(=dell'ultimo livello occupato)
- **energia totale:** $E_0 = 2 \sum_{n=1}^{N/2} \epsilon_n = \dots \approx \frac{1}{3} N \epsilon_F$
(dello stato fondamentale)
- **densità degli stati:** $\mathcal{D}(\epsilon) = 2 \frac{dn}{d\epsilon} = \frac{4L}{h} \sqrt{\frac{m}{2\epsilon}}$
(= numero di stati elettronici per intervallo unitario di energia)
(fig. 4 cap. 7 Kittel)

Funzione di Fermi-Dirac

L'energia di Fermi, la densità di stati calcolate valgono allo zero assoluto: tutti gli stati sono completi fino a energia ϵ_F .

Effetto della temperatura: funzione di Fermi-Dirac:

$$f(\epsilon) = \frac{1}{\exp[(\epsilon - \mu)/k_B T] + 1}$$

probabilità che uno stato di energia ϵ in un gas di e^- ideale sia occupato.

- $\mu(T)$: **potenziale chimico**, con $\mu(T = 0) \equiv \epsilon_F$
- $f(\epsilon = \mu) = 1/2$ a q.que temperatura.

(fig. 5a cap. 7 Kittel)

Gas di elettroni liberi 3D

Consideriamo e^- liberi di muoversi in una scatola di spigolo L ; con le condizioni periodiche al contorno si ha:

$$\psi_{\mathbf{k}_n}(\mathbf{r}) = \left(\frac{1}{V}\right)^2 \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}),$$

con $k_x = 2\pi n_1/L$, $k_y = 2\pi n_2/L$, $k_z = 2\pi n_3/L$.

Estensione dal caso 1D: nello stato fondamentale di N e^- , i livelli occupati possono essere visti come punti all'interno di una sfera nello spazio \mathbf{k} (**sfera di Fermi**).

- **raggio:** $k_F = \left(\frac{3\pi^2 N}{V}\right)^{1/3}$
(dipende dalla densità)

- **energia di Fermi:** $\epsilon_F = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{3\pi^2 N}{V}\right)^{2/3}$

- **densità degli stati:** $\mathcal{D}(\epsilon) = \frac{2V}{(2\pi)^3} \int \frac{dS_\epsilon}{|\text{grad}_{\mathbf{K}}\epsilon|}$
con dS_ϵ l'elemento di area della superficie a energia costante ϵ nello spazio \mathbf{k} . Per gli e^- liberi si ha: $S_\epsilon = 4\pi k^2$ e $|\text{grad}_{\mathbf{K}}\epsilon| = \hbar^2 k/m$, da cui:

$$\mathcal{D}(\epsilon) = \frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2} \epsilon^{1/2}$$

(fig. 7 cap. 7 Kittel)

Capacità termica del gas di elettroni

- Sperimentalmente: la **capacità termica elettronica**

$$C_{el} = \frac{\partial E_{el}}{\partial T} \propto T \text{ a temperatura ambiente.}$$

- Secondo la Mecc. Stat. classica: N e^- liberi riscaldati a temperatura $T \Rightarrow$ capacità termica totale $\frac{3}{2}Nk_B T$. molto maggiore dei dati exp.

- Perché?

- Vedere densità degli stati elettronici a temperatura non nulla: NON TUTTI gli e^- acquistano un'energia $\sim k_B T$, ma SOLO quelli in prossimità della superficie di Fermi, e quindi una frazione pari a NT/T_F (con $T_F \equiv \epsilon_F/k_B$). Allora: $E_{el.} \sim NT/T_F k_B T$ e

$$C_{el} = \frac{\partial E_{el}}{\partial T} \sim Nk_B \cdot \frac{T}{T_F}$$

- Sperimentalmente: la capacità termica dei metalli a volume costante è somma di un **contributo elettronico** e di uno **reticolare**, per cui complessivamente:

$$C = \gamma T + AT^3$$

(γT dominante a basse T)

Conduttività elettrica e legge di Ohm - I

- Impulso dell'e⁻: $\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k}$
- Effetto del campo elettrico: $\mathbf{F} = \frac{d\mathbf{p}}{dt} = -e\mathbf{E}$, e quindi $\Delta\mathbf{k} = \mathbf{F}\Delta t/\hbar$, o, ammettendo che il **tempo medio di collisione** sia τ ($\sim 10^{-14}s$ a temp. ambiente nel Cu), l'incremento della velocità dell'e⁻ per effetto del campo nell'intervallo tra 2 collisioni successive (supponendo che una collisione tolga ogni memoria della velocità di trascinamento) è:

$$\Delta\mathbf{v} = \mathbf{F}\tau/m = -e\mathbf{E}\tau/m$$

- con n densità di elettroni, la densità di corrente elettrica dovuta al campo è:

$$\mathbf{j} = ne\Delta\mathbf{v} = ne^2\tau\mathbf{E}/m$$

- e ricordando la legge di Ohm: $\mathbf{j} = \sigma\mathbf{E}$ si ottiene:

$$\sigma = ne^2\tau/m$$

Conduttività elettrica e legge di Ohm - II

- **cammino libero medio** ℓ di un e^- di conduzione:

$$\ell = v_F \tau$$

con v_F velocità sulla superficie di Fermi (sono quelli gli e^- che interessano). ($\ell \sim 10^{-6}$ cm a temp. ambiente nel Cu)

- Effetto della temperatura: all'aumentare di $T \Rightarrow \sigma$ diminuisce, τ diminuisce, ℓ diminuisce.
- Resistività: $\rho = 1/\sigma$ contiene: $\rho = \rho_L + \rho_i$, dove ρ_L (*lattice*; agitazione termica del reticolo di ioni), ρ_i (*impurezze e imperfezioni del reticolo*; contributo dominante a basse T)

Conduktivität termica

Abbiamo visto la **capacità termica**; e la **conduttività**?
Per particelle classiche di velocità v , cammino libero medio ℓ e capacità termica C per volume unitario, si ha per la conduttività termica:

$$K = \frac{1}{3} C v \ell$$

Per il gas fermionico degli **elettroni** con densità n , usiamo:

$$C_{el} = \frac{1}{2} \pi^2 N k_B \cdot \frac{T}{T_F}; \quad \epsilon_F = \frac{1}{2} m v_F^2; \quad \ell = v_F \tau$$

e otteniamo:

$$K_{el} = \frac{\pi^2}{3} \cdot \frac{n k_B^2 T}{m v_F^2} \cdot v_F \ell = \frac{\pi^2 n k_B^2 T \tau}{3 m}$$

- A temperatura ambiente i metalli hanno conduttività termica 1 o 2 ordini di grandezza maggiore degli isolanti \Rightarrow gli e^- devono portare quasi tutta la corrente termica.
- metalli puri: contributo predominante è elettronico
- metalli con impurezze o leghe disordinate: anche il contributo fononico (reticolare) è importante

Conduktivität elektrische e termica

Empiricamente (già prima della scoperta dell'elettrone) per molti metalli:

$$\frac{K}{\sigma T} \sim \text{costante}$$

(legge di Wiedemann-Franz).

Si può ricavare:

$$\frac{K}{\sigma} = \frac{\pi^2 k_B^2 T n \tau / 3m}{ne^2 \tau / m} = \frac{\pi^2}{3} \left(\frac{k_B}{e} \right)^2 T$$

Conduttività elettrica dipendente dalla frequenza

Consideriamo elettroni di conduzione in un campo elettrico oscillante: $\mathbf{E}(t) = \mathcal{R}[\mathbf{E}(\omega)e^{-i\omega t}]$, soggetti a urti con frequenza media $1/\tau$, e statistica di Fermi (modello semi-classico).

L'eq. del moto (oscillatore smorzato) è:

$$m \frac{d\mathbf{v}}{dt} = -e\mathbf{E} - \frac{m\mathbf{v}}{\tau}$$

(\mathbf{v} costante da' la legge di Ohm).

Soluzioni della forma: $\mathbf{v}(t) = \mathcal{R}[\mathbf{v}(\omega)e^{-i\omega t}]$ danno:

$$\mathbf{v}(\omega) = -\frac{e\tau/m}{1 - i\omega\tau} \mathbf{E}(\omega); \quad \mathbf{j}(\omega) = -ne\mathbf{v}(\omega) = \sigma(\omega)\mathbf{E}(\omega)$$

(legge di Ohm generalizzata) con

$$\sigma(\omega) = \sigma_0 \frac{1 + i\omega\tau}{1 + (\omega\tau)^2}$$

dove $\sigma_0 = ne^2\tau/m$ (la conduttività statica).

Conduttività elettrica a alte freq.

Proprietà ottiche

Limite alte frequenze ($\omega\tau \gg 1$):

$$\sigma(\omega) \cong \frac{ne^2}{m\omega^2\tau} + i\frac{ne^2}{m\omega}$$

termine immaginario predominante, indipendente da τ .

In termini di costante dielettrica $\epsilon \equiv 1 + 4\pi P/E$ (...):

$$\epsilon(\omega) = 1 - \frac{4\pi ne^2/m}{\omega^2 + i\omega/\tau}$$

(costante dielettrica di un gas di elettroni liberi).

Per $\tau \rightarrow \infty$ (alte freq., \sim assenza di collisioni) la costante dielettrica è positiva e reale se:

$$\omega > \omega_p \equiv (4\pi ne^2/m)^{1/2}$$

frequenza di plasma, al di sopra della quale (tipicamente: freq. nell'UV) $\epsilon(\omega) = 0 \Rightarrow$ **trasparenza**