Struttura della Materia

Appunti (non rivisti) delle lezioni del professor Arimondo



un progetto di



www.eigenlab.org

a cura di

Francesco Cicciarella

Note legali



Copyright © 2012-2013 di Francesco Cicciarella *Appunti di Struttura della Materia* è rilasciato sotto i termini della licenza Creative Commons Attribuzione - Non commerciale - Condividi allo stesso modo 3.0 Italia. Per visionare una copia completa della licenza, visita http://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/3.0/it/legalcode

Liberatoria, mantenimento e segnalazione errori

Questo documento viene pubblicato, in formato elettronico, senza alcuna garanzia di correttezza del suo contenuto. Il testo, nella sua interezza, è opera di

Francesco Cicciarella
<f[DOT]cicciarella[AT]inventati[DOT]org>

e viene mantenuto dallo stesso, a cui possono essere inviate eventuali segnalazioni di errori.

Pisa, 15 febbraio 2013

Indice

1	Stat	istiche 4
	1.1	Introduzione
	1.2	Costruzione di Boltzmann dello stato macroscopico
	1.3	Funzioni termodinamiche in termini di \mathcal{Z}
		1.3.1 Energia
		1.3.2 Entropia
		1.3.3 Energia libera
	1.4	Calcolo di \mathbb{Z}
	1.5	Gas perfetto
	1.6	Teorema di equipartizione dell'energia
	1.7	Paradosso di Gibbs
	1.8	Atomi in campo magnetico
		1.8.1 Paramagnetismo
		1.8.2 Caso $\mu \overset{\circ}{B} > kT$
	1.9	Demagnetizzazione adiabatica
	1.10	Teoria dell'informazione
	-	1.10.1 Entropia di Shannon
		1.10.2 Ensemble gran-canonico
	1.11	Statistiche quantistiche
		1 11 1 Oscillatore armonico
		1 11 2 Moto di una particella in una scatola
	1 12	Distribuzione di Bose-Finstein
	1 13	Distribuzione di Eermi-Dirac 23
	1 14	Limite classico 24
	1 15	Condensazione di Bose-Einstein
	1 16	Legge della radiazione di Planck 27
	1.10	Termodinamica della radiazione
	1.11	117.1 Corpo noro 20
	1 1 2	Capacità termica dei solidi
	1.10	Sussettività magnetica degli elettroni
	1.19	Conduzione nei metalli
	1.20	1 20 1 Modelle di Daude
		1.20.1 Modello di Diude
		1.20.2 Modello quantistico
2	Flut	stuazioni 36
-	21	Fluttuazioni nell'ensemble canonico 36
	2.2	Johnson noise - Teorema di Nyouist
	2.2	
3	Inte	razione radiazione-materia 40
	3.1	Sistemi a due livelli
	3.2	Laser
	3.3	Sistemi a tre livelli
	3.4	Maser
	3.5	Laser in cavità ottica

3.6	Teoria a bande nei solidi
3.7	Semiconduttori
	3.7.1 Massa effettiva
	3.7.2 Moto di un elettrone $\ldots \ldots 48$
	3.7.3 Oscillazioni di Bloch
3.8	Semiconduttori estrinseci
	3.8.1 Livello di Fermi nei semiconduttori
3.9	Statistiche di elettroni e buche
3.10	Semiconduttori estrinseci
3.11	Diodo a giunzione $p - n$
	3.11.1 Polarizzazione inversa
	3.11.2 Polarizzazione diretta
Flut	tuazioni - dipendenza dal tempo 55
4.1	Processi stocastici
4.2	Processi Markoffiani
4.3	Teorema di Wiener-Khintchine
4.4	Equazione di Fokker-Planck
4.5	Moto Browniano
4.6	Raffreddamento laser di atomi
	3.6 3.7 3.8 3.9 3.10 3.11 Flut 4.1 4.2 4.3 4.4 4.5 4.6

Capitolo 1

Statistiche

1.1 Introduzione

In Statistica, dato un sistema composto da N particelle distinguiamo tra le variabili *macroscopiche*, che all'equilibrio termodinamico non dipendono dal tempo, e quelle *microscopiche* che variano nel tempo. Poiché l'esecuzione di una misura perturba il sistema, occorre aspettare che esso ritorni in condizioni di equilibrio (tempo di rilassamento).

Per ogni particella si introduce quindi lo spazio delle fasi μ , uno spazio in sei variabili costituito dalle tre coordinate e dalle tre componenti dell'impulso. Lo spazio delle fasi in cui vive tutto il sistema si indica con Γ ed è costituito da 6N variabili. Definiamo quindi l'ensemble come l'insieme di sistemi macroscopicamente identici a quello che si sta trattando, tutti all'equilibrio, che differiscono solo a livello microscopico. Ognuno dei sistemi di un ensemble ha la stessa probabilità di realizzarsi. Un importante risultato è il seguente

Teorema 1.1.1 (Ergodico).

Data una certa quantità f, si ha che la media temporale di f è uguale alla media sull'ensemble.

Per esempio consideriamo l'energia:

$$E = \sum_{i=1}^{N} \frac{p_i^2}{2m}$$
(1.1.1)

La media temporale tra l'istante te l'istante $t+\Delta t$ è data da

$$\overline{E}_t = \frac{1}{\Delta t} \int_t^{t+\Delta t} \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m}$$
(1.1.2)

Mentre la media sull'ensemble è data da

$$\overline{E}_{\rm ens} = \sum_{i=1}^{N} \langle \frac{p_i^2}{2m} \rangle_{\rm ens} = N \langle \frac{\mathbf{p}^2}{2m} \rangle \tag{1.1.3}$$

dato che ogni particelle assume le stesse configurazioni all'interno dell'ensemble. Se l'energia è simmetrica nelle coordinate, allora

$$\overline{E}_{\rm ens} = 3N \langle \frac{p_i^2}{2m} \rangle \tag{1.1.4}$$

Esistono sostanzialmente tre tipi di ensemble:

- Ensemble *microcanonico*, in cui si mantengono costanti il numero totale di particelle N e l'energia totale U;
- Ensemble *canonico*, in cui solo N è costante;
- Ensemble grancanonico, in cui né N né U si mantengono costanti.

1.2 Costruzione di Boltzmann dello stato macroscopico

Consideriamo nello spazio delle fasi μ delle cellette di volume Δ (le dimensioni della cella sono dettate dalla risoluzione). Le particelle nello spazio delle fasi risultano indistinguibili entro la stessa cella, ma nel complesso sono distinguibili. La i-esima cella avrà energia u_i e conterrà N_i particelle. Se supponiamo di trovarci nell'ensemble microcanonico, possiamo supporte che

$$\sum_{i} N_{i} = N \quad \text{(costante)}$$

$$\sum_{i} u_{i} N_{i} = U \quad \text{(costante)} \quad (1.2.1)$$

Di tutte le N particelle, possiamo sceglierne N_1 da mettere nella prima cella in $\binom{N}{N_1} = \frac{N!}{N_1!(N-N_1)!}$ modi. Delle restanti $N - N_1$, ne scegliamo N_2 per la seconda:

$$\binom{N-N_1}{N_2} = \frac{(N-N_1)!}{N_2!(N-N_1-N_2)!}$$

e così per ogni cella. Indichiamo con W la probabilità di realizzare questa configurazione. Allora

$$W = \frac{1}{C} \frac{N!}{N_1!(N-N_1)!} \frac{(N-N_1)!}{N_2!(N-N_1-N_2)!} \frac{(N-N_1-N_2)!}{N_3!(N-N_1-N_2-N_3)!} \cdots$$
(1.2.2)

dove C indica il numero totale di configurazioni. Semplificando si ottiene pertanto

$$W = \frac{1}{C} \frac{N!}{N_1! N_2! N_3! \cdots} = \frac{1}{C} \frac{N!}{\prod_i N_i!}$$
(1.2.3)

Lo stato macroscopico è per definizione quello che si realizza con il maggior numero di configurazioni microscopiche. Quindi dobbiamo cercare il massimo di W. Dato che il logaritmo è una funzione monotona crescente, possiamo equivalentemente cercare il massimo di ln W:

$$\ln W = \ln N! - \sum_{i} \ln N_{i}! - \ln C$$
(1.2.4)

Usando l'approssimazione di Stirling:

$$\ln n! \simeq n(\ln n - 1) + \frac{1}{2}\ln(2\pi n) \tag{1.2.5}$$

l'espressione di ln W diventa (possiamo trascurare il secondo addendo in quanto ininfluente sul risultato):

$$\ln W \simeq N(\ln N - 1) - \sum_{i} N_i (\ln N_i - 1) - \ln C$$
(1.2.6)

Scriviamo adesso il differenziale:

$$d\ln W = -\sum_{i} dN_{i}(\ln N_{i} - 1) - \sum_{i} \frac{N_{i}}{N_{i}} dN_{i} =$$
$$= -\sum_{i} \ln N_{i} dN_{i} + \sum_{i} dN_{i} - \sum_{i} dN_{i} = \sum_{i} \ln N_{i} dN_{i}$$
(1.2.7)

Non possiamo porre immediatamente dl
nW=0perché i d N_i non sono indipendenti. Infatti abbiamo i vincoli

$$\begin{cases} \sum_{i} \mathrm{d}N_{i} = 0\\ \sum_{i} u_{i} \mathrm{d}N_{i} = 0 \end{cases}$$
(1.2.8)

Usiamo perciò il metodo dei *moltiplicatori di Lagrange*: i minimi vincolati saranno quelli determinati dall'equazione

$$\operatorname{dln} W - \alpha \sum_{i} \operatorname{d} N_{i} - \beta \sum_{i} u_{i} \operatorname{d} N_{i} = 0$$
(1.2.9)

Sostituendo la (1.1.7) otteniamo

$$-\sum_{i} (\ln N_i + \alpha + \beta u_i) \mathrm{d}N_i = 0$$

L'introduzione dei moltiplicatori α, β rende i d N_i effettivamente indipendenti, quindi la condizione precedente sarà verificata se e solo se per ogni i

$$\ln N_i + \alpha + \beta u_i = 0 \qquad \Longrightarrow \qquad N_i^0 = e^{-\alpha} e^{-\beta u_i} \tag{1.2.10}$$

Restano adesso da determinare α, β . Imponiamo innanzitutto che

$$\sum_i N_i^0 = \sum_i e^{-\alpha} e^{-\beta u_i} = N \qquad \Longrightarrow \qquad e^{-\alpha} = \frac{N}{\sum_i e^{-\beta u_i}}$$

Se definiamo la funzione di partizione \mathcal{Z} :

$$\mathcal{Z} \equiv \sum_{i} e^{-\beta u_i} \tag{1.2.11}$$

Si ha

$$N_i^0 = \frac{N}{\mathcal{Z}} e^{-\beta u_i} \tag{1.2.12}$$

Per determinare β notiamo che lo stato macroscopico è quello per cui $W = \max = W^0$. Dalla termodinamica, sappiamo anche che la funzione entropia S è massima nelle trasformazioni reversibili. Per questo Boltzmann definisce

$$S = k_B \ln W^0 \tag{1.2.13}$$

Relazione tra Statistica e Termodinamica

dove k_B è la costante di Boltzmann. Quindi W rappresenta in effetti l'entropia statistica. Adesso siamo in grado di calcolare β : se eseguiamo una trasformazione termodinamica al sistema microcanonico si ha $dS = \delta Q/T$. Invertendo e usando la nuova definizione di entropia si ottiene

$$T = \frac{\delta Q}{\mathrm{d}S} = \frac{\delta Q}{k_B \mathrm{dln} \, W^0} \tag{1.2.14}$$

Eseguiamo nello specifico una trasformazione a volume costante, quindi $\delta Q = dU$, in modo tale che le energie delle singole cellette rimangano costanti:

$$dU = \sum_{i} u_i dN_i^0 \tag{1.2.15}$$

mentre si ha

$$\begin{split} \mathrm{dln}\, W^0 &= -\sum_i \ln N_i^0 \mathrm{d} N_i^0 = -\sum_i (\ln N - \beta u_i - \ln \mathcal{Z}) \mathrm{d} N_i^0 = \\ &= -\ln N \sum_i \mathrm{d} N_i^0 + \beta \sum_i u_i \mathrm{d} N_i^0 + \ln \mathcal{Z} \sum_i \mathrm{d} N_i^0 = \\ &= \beta \sum_i u_i \mathrm{d} N_i^0 \end{split}$$

(in quanto $\sum_i dN_i^0 = 0$). Possiamo adesso sostituire nell'espressione della temperatura T:

$$T = \frac{\delta Q}{\mathrm{d}S} = \frac{\mathrm{d}U}{k_B \mathrm{d}\ln W^0} = \frac{\sum_i u_i \mathrm{d}N_i^0}{k_B \beta \sum_i u_i \mathrm{d}N_i^0} = \frac{1}{k_B \beta}$$
(1.2.16)

da cui

$$\beta = \frac{1}{k_B T} \tag{1.2.17}$$

In conclusione, si ha

$$N_i^0 = \frac{N}{\pi} e^{-u_i/k_B T}$$
(1.2.18)

$$\mathcal{Z} = \sum_{i}^{\mathcal{L}} e^{-u_i/k_B T} \tag{1.2.19}$$

La probabilità di occupare la i-esima cella è data da

$$P_i^0 = \frac{N_i^0}{N} = \frac{e^{-u_i/k_B T}}{\sum_i e^{-u_i/k_B T}}$$
(1.2.20)

1.3 Funzioni termodinamiche in termini di \mathcal{Z}

È interessante a questo punto esprimere le principali funzioni termodinamiche in funzione della funzione di partizione \mathcal{Z} .

1.3.1 Energia

Osserviamo che

$$U = \sum_{i} u_{i} N_{i}^{0} = \frac{N}{Z} \sum_{i} u_{i} e^{-u_{i}/k_{B}T}$$

$$\frac{\mathrm{d}\mathcal{Z}}{\mathrm{d}T} = \frac{1}{k_{B}T^{2}} \sum_{i} u_{i} e^{-u_{i}/k_{B}T} = \frac{1}{k_{B}T^{2}}$$

$$U = \frac{N}{Z} k_{B}T^{2} \frac{\mathrm{d}\mathcal{Z}}{\mathrm{d}T}$$
(1.3.1)

da cui

O alternativamente

$$U = Nk_B T^2 \frac{\mathrm{d}\ln\mathcal{Z}}{\mathrm{d}T} \tag{1.3.2}$$

1.3.2 Entropia

$$S = k_B \ln W^0 = k_B (N \ln N - \sum_i N_i^0 \ln N_i^0) =$$

= $k_B N \ln N - k_B \sum_i N_i^0 \left(\ln N - \frac{u_i}{k_B T} - \ln \mathcal{Z} \right) =$
= $k_B N \ln N - k_B \ln N \sum_i N_i^0 + \frac{1}{T} \sum_i u_i N_i^0 + k_B \ln \mathcal{Z} \sum_i N_i^0 =$
= $k_B N \ln N - k_B N \ln N + \frac{U}{T} + k_B N \ln \mathcal{Z}$

quindi si ottiene

$$S = \frac{U}{T} + Nk_B \ln \mathcal{Z} = Nk_B T \frac{\mathrm{d}\ln \mathcal{Z}}{\mathrm{d}T} + Nk_B \ln \mathcal{Z}$$
(1.3.3)

1.3.3 Energia libera

$$F = U - TS = U - T\left(\frac{U}{T} + k_B N \ln \mathcal{Z}\right)$$
$$F = -Nk_B T \ln \mathcal{Z}$$
(1.3.4)

Quindi

1.4 Calcolo di \mathcal{Z}

Consideriamo una cella nello spazio delle fasi di volume $\Delta \in N_i^0$ particelle. Definiamo una densità media di particelle $\rho_{\text{media}} = N_i^0/\Delta$. Prendiamo nello spazio delle fasi un volume infinitesimo d $\tau = dq_x dq_y dq_z dp_x dp_y dp_z$: vogliamo calcolare quante particelle ci sono in $d\tau$. Possiamo innanzitutto dire che

$$\frac{\mathrm{d}^6 N_i^0}{\mathrm{d}\tau} = \rho_{\mathrm{media}} = \frac{N_i^0}{\Delta} \tag{1.4.1}$$

Stiamo cioè ipotizzando che le particelle siano distribuite uniformemente. Adesso sostituiamo il valore di N_i^0 precedentemente ricavato:

$$\mathrm{d}^{6}N_{i}^{0} = \frac{N_{i}^{0}}{\Delta}\mathrm{d}\tau = \frac{N}{\mathcal{Z}\Delta}e^{-u_{i}/k_{B}T}\mathrm{d}\tau \qquad (1.4.2)$$

Sappiamo anche che

$$\int_{\mu} \mathrm{d}^6 N_i^0 = N = \frac{N}{\mathcal{Z}\Delta} \int e^{-u_i/k_B T} \mathrm{d}\tau$$
(1.4.3)

da cui si ricava

$$\mathcal{Z} = \frac{1}{\Delta} \int e^{-u_i/k_B T} \mathrm{d}\tau \tag{1.4.4}$$

Abbiamo cioè scritto ${\mathcal Z}$ nel limite del continuo. Da questa espressione otteniamo infine

$$N_{i}^{0} = \frac{N\Delta e^{-u_{i}/k_{B}T}}{\int e^{-u_{i}/k_{B}T} \mathrm{d}\tau}$$
(1.4.5)

1.5 Gas perfetto

Nell'approssimazione di particelle non interagenti, una particella di un gas perfetto ha energia $u = \frac{\mathbf{p}^2}{2m}$. Allora

$$\mathrm{d}^{6}N = \frac{Ne^{-u/k_{B}T}}{\int e^{-u/k_{B}T}\mathrm{d}\tau}\mathrm{d}\tau = \frac{Ne^{-\mathbf{p}^{2}/2mk_{B}T}\mathrm{d}\mathbf{q}\mathrm{d}\mathbf{p}}{\iint e^{-\mathbf{p}^{2}/2mk_{B}T}\mathrm{d}\mathbf{q}\mathrm{d}\mathbf{p}}$$

Osserviamo immediatamente che il denominatore non dipende da q, quindi definendo il volume accessibile

$$V = \int \mathrm{d}\mathbf{q} \tag{1.5.1}$$

si ottiene

$$d^{6}N = \frac{N}{V} \frac{e^{-\mathbf{p}^{2}/2mk_{B}T} d\mathbf{q} d\mathbf{p}}{\int e^{-\mathbf{p}^{2}/2mk_{B}T} d\mathbf{p}}$$
(1.5.2)

da cui si evince che la densità di particelle è uniforme. Adesso integriamo sul volume unitario per ottenere una densità effettiva:

$$\mathrm{d}^{3}N = \frac{N}{V} \frac{e^{-\mathbf{p}^{2}/2mk_{B}T}\mathrm{d}\mathbf{p}}{\int e^{-\mathbf{p}^{2}/2mk_{B}T}\mathrm{d}\mathbf{p}}$$
(1.5.3)

La funzione di partizione è data da

$$\mathcal{Z} = \frac{1}{\Delta} \iint e^{-\mathbf{p}^2/2mk_B T} \mathrm{d}\mathbf{q} \mathrm{d}\mathbf{p} = \frac{V}{\Delta} \int e^{-\mathbf{p}^2/2mk_B T} \mathrm{d}\mathbf{p} =$$
$$= \frac{V}{\Delta} \iiint_{-\infty}^{+\infty} e^{-(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)/2mk_B T} \mathrm{d}p_x \mathrm{d}p_y \mathrm{d}p_z =$$
$$= \frac{V}{\Delta} \left[\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-p^2/2mk_B T} \mathrm{d}p \right]^3 =$$
$$= \frac{V}{\Delta} (2\pi m k_B T)^{3/2}$$
(1.5.4)

Si possono adesso ricavare le funzioni termodinamiche e si può verificare che si ottiene la legge dei gas perfetti se e solo se la costante k_B è proprio la costante di Boltzmann.

1.6 Teorema di equipartizione dell'energia

Teorema 1.6.1 (Equipartizione dell'energia).

Se l'energia di ogni cella dello spazio delle fasi è quadratica nelle coordinate, cioè

$$u = \sum_{i=1}^{6} b_i x_i^2, \qquad x_i \equiv [q_x, q_y, q_z, p_x, p_y, p_z]$$
(1.6.1)

Allora l'energia media della j-esima componente è

$$\langle u_j \rangle = \frac{1}{N} \int u(x_j) \mathrm{d}^6 N^0, \qquad \mathrm{d}^6 N^0 = \frac{N}{\mathcal{Z}} e^{-u/kT} \mathrm{d}\tau \qquad (1.6.2)$$

Dimostrazione.

Sostituendo l'espressione di $d^6 N^0$ nell'espressione del valor medio troviamo:

$$\langle u_j \rangle = \frac{N}{\mathcal{Z}N} \int b_j x_j^2 e^{-u/kT} \mathrm{d}\tau$$
 (1.6.3)

Sostituendo adesso l'espressione della funzione di partizione $\mathcal{Z} = \int e^{-u/kT} d\tau$ si ottiene

$$\langle u_k \rangle = \frac{\int b_j x_j^2 e^{-u/kT} d\tau}{\int e^{-u/kT} d\tau} =$$

=
$$\frac{\int b_j x_j^2 \prod_i e^{-b_i x_i^2/kT} dx_1 dx_2 \cdots dx_6}{\int \prod_i e^{-b_i x_i^2/kT} dx_1 dx_2 \cdots dx_6}$$
(1.6.4)

Per $i\neq j$ gli integrali si semplificano; quindi rimaniamo con

$$\langle u_j \rangle = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} b_j x_j^2 e^{-b_j x_j^2/kT} \mathrm{d}x_j}{\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-b_j x_j^2/kT} \mathrm{d}x_j}$$
(1.6.5)

Calcoliamo adesso gli integrali:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-b_j x_j^2/kT} \mathrm{d}x_j = \sqrt{\frac{kT}{b_j}} \sqrt{\pi}$$
(1.6.6)

 mentre

$$\int_{-\infty}^{+\infty} x_j^2 e^{-b_j x_j^2/kT} dx_j = -\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{d}{db_j} e^{-b_j x_j^2/kT} kT dx_j =$$

$$= -kT \frac{d}{db_j} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-b_j x_j^2/kT} dx_j = -kT \sqrt{\pi} \frac{d}{db_j} \left(\sqrt{\frac{kT}{b_j}}\right) =$$

$$= -\sqrt{\pi} (kT)^{3/2} \frac{d}{db_j} b_j^{-1/2} = \frac{1}{2} \sqrt{\pi} \left(\frac{kT}{b_j}\right)^{3/2}$$
(1.6.7)

Da cui otteniamo

$$\langle u_j \rangle = \frac{1}{2} \sqrt{\pi} b_j \left(\frac{kT}{b_j}\right)^{3/2} \cdot \left(\frac{kT}{b_j}\right)^{-1/2} \frac{1}{\sqrt{\pi}} = \frac{1}{2} kT$$
(1.6.8)

Quindi il valor medio dell'energia vale, per ogni grado di libertà,

$$\langle u_j \rangle = \frac{1}{2}kT \tag{1.6.9}$$

Esempio 1 (Gas perfetto).

L'energia per un gas perfetto è data da

$$u = \frac{1}{2m}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) = \frac{1}{2}m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)$$
(1.6.10)

Quindi

$$\frac{1}{2}m\langle v_i\rangle^2 = \frac{1}{2}kT\tag{1.6.11}$$

per ogni componente.

1.7 Paradosso di Gibbs

Nonostante l'energia non dipenda da Δ (volume di una cella nello spazio delle fasi), vi sono altre quantità che vi dipendono e causano problemi non indifferenti. Per l'entropia, per esempio:

$$S = Nk \ln \mathcal{Z} + \frac{U}{T}, \qquad u = \frac{p^2}{2m}, \quad U = \frac{3}{2}NkT$$
(1.7.1)

 mentre

$$\ln \mathcal{Z} = \ln V + \frac{3}{2}\ln(2\pi m) + \frac{3}{2}\ln T - \ln \Delta$$
(1.7.2)

quindi

$$S = Nk\ln V + \frac{3}{2}Nk\ln(2\pi m) + \frac{3}{2}Nk\ln T + \frac{3}{2}Nk - Nk\ln\Delta$$
(1.7.3)

Il termine $-Nk \ln \Delta$ rende indefinita l'entropia, quindi questa espressione è sostanzialmente errata. Si può vedere anche dal fatto che l'entropia dovrebbe tendere a zero nel limite $T \to 0$, ma quello che otteniamo è che $S \to -\infty$ per $T \to 0$.

Il paradosso di Gibbs sottolinea il fatto che il termine $-Nk \ln \Delta$ che compare nell'espressione dell'entropia sia non fisico: consideriamo due gas perfetti, entrambi costituiti da N molecole, confinati ciascuno in un volume V e separati da un setto impermeabile. Se rimuovo il setto, i gas si mescolano: otteniamo quindi un gas perfetto di 2N molecole in un volume 2V. Se adesso reinseriamo il setto, abbiamo operato una trasformazione reversibile, quindi dalla Termodinamica deve essere $\Delta S = 0$, cioè S(2N, 2V) = 2S(N, V). Si ha dunque

$$S(2N, 2V) = 2Nk\ln(2V) + \frac{3}{2}2Nk\ln(2\pi m) + \frac{3}{2}Nk\ln T + \frac{3}{2}2Nk - 2Nk\ln\Delta =$$

= 2Nk ln V + 3Nk ln(2\pi m) + 3Nk ln T + 3Nk - 2Nk ln \Delta + 2Nk ln 2 =
= 2S(N, V) + 2Nk ln 2 (1.7.4)

Quindi $\Delta S = S(2N, 2V) - 2S(N, V) = 2Nk \ln 2 \neq 0$. Questa differenza prende il nome di *entropia di* mescolamento. Il paradosso trae la sua genesi dall'aver ipotizzato che le particelle fossero distinguibili: infatti, nel mescolamento si è ottenuto un sistema che è a tutti gli effetti diverso da quello iniziale. Supponiamo di avere 2N particelle distinguibili da equipartire nei due volumi V. Allora

$$W_{\rm TOT} = W_1 \cdot W_2 \cdot W^* \tag{1.7.5}$$

dove

$$W^* = \frac{(2N)!}{N!N!} = \binom{2N}{N}$$
(1.7.6)

Di conseguenza

$$S(2N, 2V) = k \ln W_{\text{TOT}} = k \ln W_1 + k \ln W_2 + k \ln W^* = S(N, V) + S(N, V) + k \ln W^*$$

Calcoliamo il termine aggiuntivo:

$$k \ln W^* = k \ln((2N)!) - k \ln(N!) - k \ln(N!) \simeq k2N(\ln(2N) - 1) - 2kN(\ln N - 1) =$$

= 2Nk \ln N + 2Nk \ln 2 - 2Nk - 2Nk \ln N + 2Nk \ln 2 (1.7.7)

Concludiamo che l'entropia di mescolamento è effettivamente $2Nk \ln 2$. L'espressione corretta per l'entropia si ricava dalla Meccanica Quantistica:

$$S = k \ln \frac{\mathcal{Z}^N}{N!} + \frac{U}{T} \tag{1.7.8}$$

1.8 Atomi in campo magnetico

1.8.1 Paramagnetismo

Un elettrone soggetto ad un campo magnetico esterno **B** compie un'orbita circolare ed acquisisce un momento magnetico μ . La sua energia di interazione con il campo magnetico esterno sarà data da $u = -\mu \cdot \mathbf{B}$. Supponiamo $\mathbf{B} = B\hat{\mathbf{z}}$; dalla Meccanica Quantistica sappiamo che la proiezione di μ su **B** è quantizzata, poiché lo spin dell'elettrone può essere solamente $\pm 1/2$. L'energia di interazione si scriverà allora $u = -\mu_z B$, con

$$\mu_z = -g_e \frac{e\hbar}{2m_e c} \frac{s_z}{\hbar} \tag{1.8.1}$$

dove $g_e \simeq 2$ è il fattore giromagnetico e

$$\frac{e\hbar}{2m_ec} \equiv \mu_B \tag{1.8.2}$$

è il magnetone di Bohr. Posto $\mu_z = -\mu = -g_e \mu_B$, abbiamo solamente due possibili valori dell'energia di interazione dell'elettrone con il campo magnetico, a seconda del segno dello spin:

$$s_{z} = -\frac{1}{2} \implies u = -\mu B$$

$$s_{z} = \frac{1}{2} \implies u = \mu B \qquad (1.8.3)$$

Prendiamo in esame un solido con delle impurità dotate di momento magnetico e calcoliamone (a basse temperature) le funzioni termodinamiche in funzione dell'unica energia degli elettroni, ossia quella di accoppiamento con un campo magnetico esterno. Le particelle sono distinguibili, la qual cosa ci autorizza a eseguire il conto classico nonostante la presenza di elementi quantistici. Si ha dunque

$$N_{\downarrow} = \frac{N}{Z} e^{+\mu B/kT}$$

$$N_{\uparrow} = \frac{N}{Z} e^{-\mu B/kT}$$

$$\mathcal{Z} = e^{-\mu B/kT} + e^{\mu B/kT} = 2 \cosh\left(\frac{\mu B}{kT}\right)$$
(1.8.4)

dove $N_{\downarrow}, N_{\uparrow}$ indicano rispettivamente il numero di particelle con spin -1/2 e + 1/2. Nel caso di elementi paramagnetici, si ha $\mu B \ll kT$, quindi sviluppando gli esponenziali al primo ordine si ottiene

$$\mathcal{Z} \simeq 1 + \frac{\mu B}{kT} + 1 - \frac{\mu B}{kT} = 2$$

$$N_{\uparrow} \simeq \frac{N}{2} \left(1 - \frac{\mu B}{kT} \right)$$

$$N_{\downarrow} \simeq \frac{N}{2} \left(1 + \frac{\mu B}{kT} \right)$$
(1.8.5)

Siamo interessanti a calcolare la magnetizzazione, ossia

$$M = -\mu N_{\uparrow} + \mu N_{\downarrow} = -\mu \frac{N}{2} \left(1 - \frac{\mu B}{kT} \right) + \mu \frac{N}{2} \left(1 + \frac{\mu B}{kT} \right) = \frac{N\mu^2}{kT} B$$
(1.8.6)

Abbiamo quindi una magnetizzazione sempre positiva proporzionale a B, una situazione tipica del paramagnetismo.

1.8.2 Caso $\mu B > kT$

Per un elettrone, si ha $\mu = 9 \cdot 10^{-24} \text{ IT}^{-1}$ e in un magnete superconductore B = 10 T, quindi $\mu B \sim 9 \cdot 10^{-23}$ J. Se lavoriamo a T = 1 K, allora $kT \sim 1.4 \cdot 10^{-23}$. Quindi il queste condizioni si ha $\mu B > Kt$, che è il caso più interessante. Dobbiamo eseguire il calcolo senza l'ausilio di approssimazioni. Per l'energia, otteniamo

$$U = \mu B N_{\uparrow} - \mu B N_{\downarrow} = \mu B \frac{N}{\mathcal{Z}} \left(e^{-\mu B/kT} - e^{\mu B/kT} \right) =$$
$$= \frac{\mu B N}{2 \cosh(\mu B/kT)} 2 \sinh\left(-\frac{\mu B}{kT}\right) = \mu B N \tanh\left(-\frac{\mu B}{kT}\right)$$
(1.8.7)

Da questa espressione siamo in grado di ricavare il calore specifico a volume costante:

$$c_v = \frac{\mathrm{d}U}{\mathrm{d}T} = \mu B N \frac{1}{\cosh^2(-\mu B/kT)} \frac{\mu B}{kT} = Nk \left(\frac{\mu B}{kT}\right)^2 \frac{1}{\cosh^2(\mu B/kT)}$$
(1.8.8)

Discutiamo adesso l'andamento in funzione della temperatura delle occupazioni degli stati, dell'energia e del c_v . Posto $x = \mu B/kT$, vediamo cosa succede nei limiti $x \to \infty$ (cioè $T \to 0$) e $x \to 0$ (cioè $T \to \infty$):

$$\lim_{T \to 0} N_{\uparrow} = \lim_{x \to \infty} \frac{N e^{-x}}{e^x + e^{-x}} = 0$$
(1.8.9)

Quindi per basse temperature tutte le particelle occupano lo stato N_{\downarrow} , di conseguenza l'energia in questo limite sarà $U = -N\mu B$. Per il calore specifico si ha invece:

$$\lim_{T \to 0} c_v = \lim_{x \to \infty} Nkx^2 \frac{4}{(e^x + e^{-x})^2} = 0$$
(1.8.10)

In conclusione, nel limite di basse temperature si ha

$$N_{\uparrow} = 0$$

$$N_{\downarrow} = N$$

$$U = -N\mu B$$

$$c_{v} = 0$$
(1.8.11)

Per alte temperature invece otteniamo

$$\lim_{T \to \infty} N_{\uparrow} = \lim_{x \to 0} N \frac{e^{-x}}{e^x + e^{-x}} = \frac{N}{2}$$
(1.8.12)

di conseguenza $N_{\downarrow}=N-N_{\uparrow}=N/2.$ L'energia sarà

$$U = \frac{N}{2}\mu B - \frac{N}{2}\mu B = 0 \tag{1.8.13}$$

e il calore specifico

$$\lim_{T \to \infty} c_v = \lim_{x \to 0} Nkx^2 \frac{4}{(e^x + e^{-x})^2} = 0$$
(1.8.14)

In conclusione, nel limite di alte temperature si ha

$$N_{\uparrow} = N_{\downarrow} = \frac{N}{2}$$

$$U = 0$$

$$c_v = 0$$
(1.8.15)

Notiamo che c_v tende a zero per $T \to 0, \infty$; nella zona intermedia ammette un massimo in corrispondenza della temperatura T_{max} che verifica l'equazione

$$\frac{\mu B}{kT_{\max}} = \coth\left(\frac{\mu B}{kT_{\max}}\right) \tag{1.8.16}$$

Numericamente si ottiene

$$\frac{\mu B}{kT_{\rm max}} \simeq 1 - 2$$

Matematicamente, è possibile realizzare una situazione in cui vi siano particelle in N_{\uparrow} che in N_{\downarrow} . Questo avviene se il rapporto

$$\frac{N_{\uparrow}}{N_{\downarrow}} = \frac{Ne^{-\mu B/kT}}{\mathcal{Z}} \frac{\mathcal{Z}}{Ne^{\mu B/kT}} = e^{-2\mu B/kT}$$
(1.8.17)

è maggiore dell'unità. Questo avviene se T<0.Il caso in cui $N_{\uparrow}=N, N_{\downarrow}=0$ si ha per $T\rightarrow 0^{-}.$

Per l'entropia, ricordando la sua definizione, si ottiene

$$S = Nk \ln \mathcal{Z} + \frac{U}{T} = Nk \ln \mathcal{Z} + NkT \frac{d \ln \mathcal{Z}}{dT} =$$

= $Nk \ln 2 + Nk \ln \cosh\left(\frac{\mu B}{kT}\right) + NkT \frac{1}{\cosh(\mu B/kT)} \sinh\left(\frac{\mu B}{kT}\right) \left(-\frac{\mu B}{kT^2}\right) =$
= $Nk \ln 2 + Nk \ln \cosh\left(\frac{\mu B}{kT}\right) - Nk \frac{\mu B}{kT} \tanh\left(\frac{\mu B}{kT}\right)$ (1.8.18)

Studiamone i limiti asintotici:

$$\lim_{T \to 0} S = \lim_{x \to \infty} \left[Nk \ln 2 + Nk \ln \left(\frac{e^x + e^{-x}}{2} \right) - Nkx \frac{e^x - e^{-x}}{e^x + e^{-x}} \right] = Nk \ln 2 + Nk \lim_{x \to \infty} e^x - Nk \ln 2 - Nk \lim_{x \to \infty} x = 0$$
(1.8.19)

L'entropia risulta nulla per T = 0, in accordo con il terzo principio della Termodinamica, in quanto in questa situazione vi è un'unica configurazione, ossia quella in cui tutte le particelle si trovano nello stato fondamentale, quindi si ha $W^0 = 1$. Dalla relazione di Boltzmann $S = k \ln W^0$, si ha infatti S = 0. Per alte temperature si ha invece

$$\lim_{T \to \infty} S = \lim_{x \to 0} \left[Nk \ln 2 + \ln\left(\frac{e^x + e^{-x}}{2}\right) - Nkx \frac{e^x - e^{-x}}{e^x + e^{-x}} \right] = Nk \ln 2$$
(1.8.20)



Figura 1.1: Andamento dell'entropia in funzione della temperatura assoluta

Verifichiamo che anche questo risultato è in accordo con la relazione di Boltzmann. Per $T \to \infty$, il numero totale di configurazioni possibili (le particelle sono equamente distribuite) è $W = 2^N$. Segue che $S = k \ln W = k \ln 2^N = Nk \ln 2$.

1.9 Demagnetizzazione adiabatica

La demagnetizzazione adiabatica è un processo che consente di raggiungere temperature dell'ordine del μ K. L'espressione dell'entropia per un sistema a due livelli posto in un campo magnetico esterno era

$$S = Nk\ln 2 + Nk\ln\left[\cosh\left(\frac{\mu B}{kT}\right)\right] - Nk\frac{\mu B}{kT}\tanh\left(\frac{\mu B}{kT}\right)$$
(1.9.1)

Se aumentiamo il campo magnetico, aumentiamo il gap energetico tra i due livelli, con il risultato che il numero di particelle nello stato eccitato sarà minore. Questo si traduce in termini di entropia con una diminuzione della stessa. Supponiamo inizialmente di avere il sistema a temperatura T_i immerso in un campo magnetico B_1 . Aumentando il campo magnetico da B_1 a B_2 , $B_1 < B_2$, il sistema compierà un'isoterma e la sua entropia sarà diminuita. Rimuovendo il surplus di campo magnetico, il sistema compierà una trasformazione isoentropica. Come risultato finale, il sistema si troverà ad una temperatura $T_f < T_i$, legata ai parametri del problema dalla relazione:

$$\frac{\mu B_1}{kT_f} = \frac{\mu B_2}{kT_i} \qquad \Longrightarrow \qquad T_f = T_i \frac{B_1}{B_2} \tag{1.9.2}$$

Poiché aumentare B_2 non è semplice, ci chiediamo quale sia il minimo B_1 raggiungibile. Il minimo valore è dettato dall'interazione fra i dipoli magnetici stessi:

$$U = \frac{\mu_0}{4\pi} \left[\frac{\mu_1 \cdot \mu_2}{r_{12}^3} - \frac{3(\mu_1 \cdot \mathbf{r}_{12})(\mu_2 \cdot \mathbf{r}_{12})}{r_{12}^5} \right] \equiv -\mu_1 \cdot \mathbf{B}_{\text{eff}}$$
(1.9.3)

Quindi il problema è ridurre il valore di \mathbf{B}_{eff} . Questo può essere fatto diminuendo il numero di impurità nel cristallo, in modo tale da aumentare la distanza, evitando però che ve ne siano troppo pochi, altrimenti si raffredderebbe il cristallo, che non è l'effetto desiderato.

Un'altra via percorribile è considerare il momento magnetico:

$$\boldsymbol{\mu} = \frac{e\hbar}{2mc} \mathbf{L} \tag{1.9.4}$$

Possiamo prendere anziché degli elettroni dei nuclei (di massa circa 2000 volte maggiore), in modo tale da diminuire drasticamente il momento magnetico e di conseguenza \mathbf{B}_{eff} .

Questo processo è adiabatico in senso termodinamico, ma anche in senso quantistico, perché bisogna evitare che si creino relazioni di fase tra gli autostati.

L'ultimo problema che rimane da risolvere è il fatto che con questo processo raffreddiamo gli spin, ma non il cristallo. Infatti, nella fase transiente, diminuisce la temperatura degli spin, ma quella del reticolo rimane quella iniziale T_i . Ovviamente, dopo la fase transiente, gli spin e il reticolo tenderanno all'equilibrio termodinamico. Vogliamo che la temperatura d'equilibrio $T_{\rm eq}$ sia quanto più vicina alla T_f degli spin. La temperatura d'equilibrio è determinata dalla relazione

$$c_{\rm ret}(T_i - T_{\rm eq}) = c_{\rm spin}(T_{\rm eq} - T_f) \tag{1.9.5}$$

1.10 Teoria dell'informazione

1.10.1 Entropia di Shannon

Vogliamo adesso costruire una funzione H che misuri l'incertezza di un sistema, dipendente dalle probabilità dei casi del sistema, $H \equiv H(P_1, \ldots, P_n)$ tale che

- 1. $H(P) > 0 \in H(1) = 0;$
- 2. H sia una funzione continua e derivabile;
- 3. Se P è costante, P = 1/n, allora H cresce con n;
- 4. Se abbiamo due problemi indipendenti (con $r \in s$ casi), l'incertezza sul problema globale sia pari alla somma delle incertezze dei singoli problemi.

Matematicamente, si dimostra che l'unica scelta per H è

$$H(P_1, \dots, P_n) = \sum_{i=1}^n f(P_i)$$
(1.10.1)

Cominciamo ad imporre le condizioni. Dalla terza si ricava, se P = 1/n è costante:

$$H\left(\frac{1}{n},\ldots,\frac{1}{n}\right) = \sum_{i=0}^{n} f\left(\frac{1}{n}\right) = nf\left(\frac{1}{n}\right)$$
(1.10.2)

Dalla quarta condizione, presi $P_1 = 1/r$ e $P_2 = 1/s$, si ha per quanto appena detto:

$$H_r\left(\frac{1}{r}\right) = rf\left(\frac{1}{r}\right) \qquad \qquad H_s\left(\frac{1}{s}\right) = sf\left(\frac{1}{s}\right) \tag{1.10.3}$$

Il sistema totale ha $r \cdot s$ casi con probabilità 1/rs, quindi

$$H_{rs}\left(\frac{1}{rs}\right) = rsf\left(\frac{1}{rs}\right) \tag{1.10.4}$$

Imponendo l'eguaglianza troviamo

$$rsf\left(\frac{1}{rs}\right) = rf\left(\frac{1}{r}\right) + sf\left(\frac{1}{s}\right) \tag{1.10.5}$$

Ponendo g(x) = xf(1/x) si ottiene g(rs) = g(r) + g(s). Derivando questa espressione rispetto a r e a s si ha

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r} \longrightarrow s \left. \frac{\mathrm{d}g}{\mathrm{d}x} \right|_{x=rs} = \left. \frac{\mathrm{d}g}{\mathrm{d}x} \right|_{x=r}$$

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}s} \longrightarrow r \left. \frac{\mathrm{d}g}{\mathrm{d}x} \right|_{x=rs} = \left. \frac{\mathrm{d}g}{\mathrm{d}x} \right|_{x=s}$$
(1.10.6)

Combinando le due espressioni abbiamo

$$\left. \frac{\mathrm{d}g}{\mathrm{d}x} \right|_{x=rs} = \frac{1}{s} \left. \frac{\mathrm{d}g}{\mathrm{d}x} \right|_{x=r} = \frac{1}{r} \left. \frac{\mathrm{d}g}{\mathrm{d}x} \right|_{x=s} \tag{1.10.7}$$

 $\operatorname{cioè}$

$$r \left. \frac{\mathrm{d}g}{\mathrm{d}x} \right|_{x=r} = s \left. \frac{\mathrm{d}g}{\mathrm{d}x} \right|_{x=s} \tag{1.10.8}$$

da cui concludiamo che per g vale l'equazione differenziale

$$x\frac{\mathrm{d}g}{\mathrm{d}x} = C_0 \qquad \Longrightarrow \qquad g(x) = C_0 \ln x + C_1$$
 (1.10.9)

Ricaviamo quindi la forma della funzione f:

$$f\left(\frac{1}{x}\right) = \frac{g(x)}{x} = C_0 \frac{\ln x}{x} + \frac{C_1}{x} = -\frac{C_0}{x} \ln\left(\frac{1}{x}\right) + \frac{C_1}{x}$$
(1.10.10)

Si ottiene pertanto $f(P) = -C_0 P \ln P + C_1 P$. Dalla condizione H(1) = 0 ricaviamo immediatamente $C_1 = 0$. Possiamo inoltre scegliere arbitrariamente C_0 , quindi scegliamo $C_0 = 1$. In conclusione otteniamo la forma dell'*entropia di Shannon*:

$$H(P_1, \dots, P_n) = \sum_{i=1}^n P_i \ln(P_i)$$
(1.10.11)

Lo stato termodinamico è quello che realizza il massimo di H. Consideriamo un sistema con un certo numero di casi con probabilità P_i . Il massimo è vincolato dalla condizione $\sum_i P_i = 1$. Prendendo i differenziali si ha

$$\sum_{i} dP_{i} = 0$$
$$dH = -\sum_{i} \ln P_{i} dP_{i} - \sum_{i} dP_{i}$$
(1.10.12)

Utilizziamo il metodo dei moltiplicatori di Lagrange (in questo caso, abbiamo bisogno di un solo parametro), per ottenere l'equazione per il massimo vincolato

$$-\sum_{i} \ln P_i dP_i - \sum_{i} dP_i - \lambda \sum_{i} dP_i = -\sum_{i} [\ln P_i + \lambda + 1] dP_i = 0$$
(1.10.13)

L'introduzione del moltiplicatore rende i d P_i indipendenti, quindi dovrà essere

$$\ln P_i^0 = -\lambda - 1 \qquad \Longrightarrow \qquad P_i^0 = e^{-(\lambda + 1)} \equiv C \tag{1.10.14}$$

Questo rappresenta lo stato microcanonico. Per determinare la costante C, se Ω è il numero di celle dello spazio delle fasi associate al sistema, imponiamo che la somma delle probabilità sia 1:

$$\sum_{i=1}^{\Omega} C = 1 \qquad \Longrightarrow \qquad C = \frac{1}{\Omega} \tag{1.10.15}$$

Quindi il valore massimo di H è

$$H^{0} = -\sum_{i=1}^{\Omega} \frac{1}{\Omega} \ln\left(\frac{1}{\Omega}\right) = \ln\Omega$$
(1.10.16)

L'entropia termodinamica è legata a quella statistica e a quella di Shannon dalla relazione

$$S = k \ln W^0 = k H^0 \tag{1.10.17}$$

1.10.2 Ensemble gran-canonico

Vogliamo adesso realizzare la costruzione dell'ensemble gran-canonico, in cui le occupazioni delle celle e le energie delle stesse sono variabili. Consideriamo un sistema con \mathcal{N} elementi diviso in celle: la j-esima cella ha occupazione N_j ed energia E_i . Ogni cella è descritta da una probabilità P_{ij} . Innanzitutto, ci assicuriamo che il sistema sia all'equilibrio termodinamico tramite il contatto con un bagno termico di temperatura T e assumiamo che resti in equilibrio dopo averlo isolato. Calcoliamo le probabilità P_{ij} che rendono massima l'entropia di Shannon:

$$H = -\sum_{i,j} P_{ij} \ln P_{ij}$$
(1.10.18)

con le condizioni

$$\sum_{i,j} P_{ij} = 1$$

$$\sum_{i,j} P_{ij} E_i = \langle E \rangle \text{ (costante)}$$

$$\sum_{i,j} P_{ij} N_j = \langle N \rangle \text{ (costante)}$$
(1.10.19)

Differenziando ed usando il metodo dei moltiplicatore di Lagrange (ce ne serviranno tre in questo caso), otteniamo l'equazione:

$$\sum_{i,j} dP_{ij} \ln P_{ij} + \alpha \sum_{i,j} dP_{ij} + \beta \sum_{i,j} E_i dP_{ij} + \gamma \sum_{i,j} N_j dP_{ij} = 0$$
(1.10.20)

 $\operatorname{cioè}$

$$\ln P_{ij}^0 + \alpha + \beta E_i + \gamma N_j = 0 \qquad \Longrightarrow \qquad P_{ij}^0 = e^{-\alpha} e^{-\beta E_i} e^{-\gamma N_j} \tag{1.10.21}$$

Imponendo la prima condizione delle (3.2.2) ricaviamo

$$e^{-\alpha} \sum_{ij} e^{-\beta E_i} e^{-\gamma N_j} = 1$$
 (1.10.22)

da cui

$$e^{-\alpha} = \frac{1}{\sum_{i,j} e^{-\beta E_i} e^{-\gamma N_j}} \equiv \frac{1}{\Xi}$$
 (1.10.23)

dove abbiamo definito la grande funzione di partizione:

$$\Xi = \sum_{i,j} e^{-\beta E_i} e^{-\gamma N_j} \tag{1.10.24}$$

Gli altri due parametri si ricavano ricollegandosi alla Termodinamica: per una trasformazione a volume costante

$$\mathrm{d}U = T\mathrm{d}S + \mu\mathrm{d}N\tag{1.10.25}$$

dove μ è il potenziale chimico. Quindi

$$\mathrm{d}S = \frac{\mathrm{d}U}{T} - \frac{\mu}{T}\mathrm{d}N = k\mathrm{d}H^0 \tag{1.10.26}$$

Il differenziale dell'entropia di Shannon è dato da

$$dH^{0} = -\sum_{i,j} dP_{ij}(-\beta E_{i} - \gamma N_{j} - \ln \Xi) =$$

$$= \beta \sum_{i,j} E_{i} dP_{ij} + \gamma \sum_{i,j} N_{j} dP_{ij} + \ln \Xi \sum_{i,j} dP_{ij} =$$
variazione dell'energia media variazione dell'occupazione media = 0

variazione dell'energia media variazione dell'occupazione media = $\beta d\langle E \rangle + \gamma d\langle N \rangle = \beta dU + \gamma dN$

(1.10.27)

Eguagliando le espressioni (3.2.9) e (3.2.10) otteniamo infine

$$\beta = \frac{1}{kT}$$

$$\gamma = -\frac{\mu}{kT}$$
(1.10.28)

In definitiva otteniamo l'espressione

$$P_{ij}^{0} = \frac{e^{-E_i/kT}e^{-\mu N_j/kT}}{\sum_{i,j} e^{-E_i/kT}e^{-\mu N_j/kT}} = \frac{e^{-E_i/kT}e^{-\mu N_j/kT}}{\Xi}$$
(1.10.29)

1.11 Statistiche quantistiche

A differenza del caso classico, in Meccanica Quantistica si parte dall'assunzione che le particelle presenti in un dominio dello spazio delle fasi siano indistinguibili. Consideriamo un generico spazio delle fasi μ suddiviso in domini. L'i-esimo dominio contiene N_i particelle indistinguibili con energia u_i . Ogni dominio può essere a sua volta suddiviso in celle; sia g_i il numero di celle in cui è suddiviso l'i-esimo dominio e indichiamo con n_{ik} il numero di particelle nella k-esima cella dell'i-esimo dominio. Questo rappresenta il massimo grado di conoscenza che possiamo ottenere nella descrizione di un sistema. Il primo problema risolto dalle statistiche quantistiche è la determinazione del volume di una cella nello spazio delle fasi.

1.11.1 Oscillatore armonico

Prendiamo in considerazione un oscillatore armonico unidimensionale. Classicamente, l'energia è data da

$$E_{\rm class} = \frac{p_x^2}{2m} + \frac{1}{2}kx^2 \tag{1.11.1}$$

Le orbite classiche nello spazio delle fasi sono ellissi, con la peculiarità che tutte le ellissi sono realizzabili. Sappiamo però dalla Meccanica Quantistica che l'energia dell'oscillatore è quantizzata e può assumere i valori

$$E_{\text{quant}} = \left(n + \frac{1}{2}\right)h\nu, \qquad \nu = \frac{\omega}{2\pi} = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{k}{m}}$$
(1.11.2)

Quindi

$$\frac{p_x^2}{2m} + \frac{1}{2}kx^2 = \left(n + \frac{1}{2}\right) \qquad \Longleftrightarrow \qquad \frac{p_x^2}{2m\left(n + \frac{1}{2}\right)h\nu} + \frac{x^2}{\frac{2}{k}\left(n + \frac{1}{2}\right)h\nu} = 1$$
(1.11.3)

Posti

$$a_n = \sqrt{2m\left(n + \frac{1}{2}\right)h\nu}$$

$$b_n = \sqrt{\frac{2}{k}\left(n + \frac{1}{2}\right)h\nu}$$
 (1.11.4)

si ha

$$\frac{p_x^2}{a_n^2} + \frac{x^2}{b_n^2} = 1 \tag{1.11.5}$$

che descrive sempre un'ellisse, ma stavolta non può assumere arbitrariamente qualunque valore, perché i semiassi sono discretizzati. L'area dell'n-esima ellisse è data da

$$S_n = \pi a_n b_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) h\nu 2\pi \sqrt{\frac{m}{k}} = \left(n + \frac{1}{2}\right) h \tag{1.11.6}$$

da cui segue che

$$S_{n+1} - S_n = \left(n + 1 + \frac{1}{2}\right)h - \left(n + \frac{1}{2}\right)h = h$$
(1.11.7)

Quindi la differenza tra le aree di due ellissi contigue è costante e vale h. Sapendo che, dal principio di indeterminazione, $\Delta p_x \Delta x \geq \hbar$, possiamo assumere $\Delta p_x \Delta x \sim h$, e quindi associare ad ogni ellisse delle superifici di area h, in modo tale da ricoprire con continuità tutto lo spazio delle fasi. Da questo deduciamo che il dominio nello spazio delle fasi è strettamente collegato alla costante di Planck.

1.11.2 Moto di una particella in una scatola

Vogliamo adesso risolvere il problema del moto di una particella quantistica in una scatola tridimensionale. Per risolvere questo problema, sfruttando il dualismo onda-particella, possiamo alternativamente trovare i modi normali per un'onda EM in una cavità con pareti riflettenti. Consideriamo la cavità $\{(x, y, z) \in \mathbb{R}^3 \mid 0 \le x \le a, 0 \le y \le b, 0 \le z \le c\}$ di volume V = abc e un'onda EM di lunghezza $\lambda = h/|\mathbf{p}|$, con $\mathbf{p} = \hbar \mathbf{k}$, dove \mathbf{k} è il vettore d'onda, da cui segue $\lambda = 2\pi/|\mathbf{k}|$. L'equazione che dobbiamo risolvere è quella di d'Alembert:

$$\nabla^2 \mathbf{E} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{E}}{\partial t^2} = 0 \tag{1.11.8}$$

con le condizioni $\nabla \cdot \mathbf{E} = 0$ e che la componente tangenziale del campo elettrico sia nullo sulle pareti. Per risolvere l'equazione, cerchiamo soluzioni fattorizzate del tipo

$$\mathbf{E}(\mathbf{r},t) = \mathbf{u}(\mathbf{r})A(t) \tag{1.11.9}$$

sostituendo nell'equazione delle onde troviamo

$$A(t)\nabla^{2}\mathbf{u}(\mathbf{r}) = \frac{1}{c^{2}}\mathbf{u}(\mathbf{r})\frac{\partial^{2}A(t)}{\partial t^{2}}$$
(1.11.10)

cioè

$$\frac{\nabla^2 \mathbf{u}}{\mathbf{u}} = \frac{1}{c^2} \frac{1}{A} \frac{\partial^2 A}{\partial t^2} \tag{1.11.11}$$

Essendo l'equazione separata, concludiamo che entrambi i membri devono essere uguali alla stessa costante, che indichiamo con $-k^2$. Risolviamo la parte temporale:

$$\frac{1}{c^2} \frac{1}{A} \frac{\partial^2 A}{\partial t^2} = -k^2 \qquad \Longrightarrow \qquad \frac{\partial^2 A}{\partial t^2} = -k^2 c^2 A \tag{1.11.12}$$

che ammette soluzioni oscillanti:

$$A(t) = A_0 \cos(\omega t + \varphi), \qquad \omega = ck \tag{1.11.13}$$

Per la parte spaziale invece otteniamo l'equazione di Helmotz:

$$\nabla^2 \mathbf{u} = -k^2 \mathbf{u} \tag{1.11.14}$$

le cui soluzioni sono

$$\begin{cases}
 u_x = u_{0x} \cos(k_x x) \sin(k_y y) \sin(k_z z) \\
 u_y = u_{0y} \sin(k_x x) \cos(k_y y) \sin(k_z z) \\
 u_z = u_{0z} \sin(k_x x) \sin(k_y y) \cos(k_z z)
 \end{cases}$$
(1.11.15)

con $k_x^2 + k_y^2 + k_z^2 = k^2$. Questa soluzione soddisfa automaticamente la condizione $E_{tan} = 0$ sulle pareti poste a x = 0, y = 0, z = 0. Dobbiamo imporre la stessa condizione per x = a, y = b, z = c. Se x = a abbiamo

$$u_y(x=a) = u_z(x=a) = 0 \implies \sin(k_x x) = 0 \implies k_x = \frac{n_1 \pi}{a}$$
 (1.11.16)

con $n_1 \in \mathbb{Z}$. Un ragionamento analogo vale per y = b e z = c. In definitiva, abbiamo ottenuto che i valori di k_x, k_y, k_z sono discretizzati e valgono

$$k_x = \frac{n_1 \pi}{a}$$

$$k_y = \frac{n_2 \pi}{b}$$

$$k_z = \frac{n_3 \pi}{c}$$
(1.11.17)

Con questa scelta, la componente tangenziale del campo elettrico è nulla sulle pareti. Resta da imporre che la divergenza del campo elettrico sia nulla, cioè (agisce solo su \mathbf{u} e non su A):

$$\boldsymbol{\nabla} \cdot \mathbf{E} = \boldsymbol{\nabla} \cdot \mathbf{u} = -(u_{0x}k_x + u_{0y}k_y + u_{0z}k_z)\sin(k_xx)\sin(k_yy)\sin(k_zz) = 0$$
(1.11.18)

da cui segue che la condizione perché il campo elettrico abbia divergenza nulla è

$$u_{0x}k_x + u_{0y}k_y + u_{0z}k_z = 0 (1.11.19)$$

Dato che i valori di ksono quantizzati, saranno quantizzate anche le frequenze

1

$$\omega = ck = c\sqrt{k_x^2 + k_y^2 + k_z^2} = c\pi\sqrt{\left(\frac{n_1}{a}\right)^2 + \left(\frac{n_2}{b}\right)^2 + \left(\frac{n_3}{c}\right)^2}$$
(1.11.20)

le energie

$$E = \hbar\omega = \frac{hc}{2}\sqrt{\left(\frac{n_1}{a}\right)^2 + \left(\frac{n_2}{b}\right)^2 + \left(\frac{n_3}{c}\right)^2}$$
(1.11.21)

e le quantità di moto

$$\begin{cases} p_x = \hbar k_x = \frac{hn_1}{2a} \\ p_y = \hbar k_y = \frac{hn_2}{2b} \\ p_z = \hbar k_z = \frac{hn_3}{2c} \end{cases}$$
(1.11.22)

Inoltre

$$E = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} = \frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2m} = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m} \left[\left(\frac{n_1}{a}\right)^2 + \left(\frac{n_2}{b}\right)^2 + \left(\frac{n_3}{c}\right)^2 \right]$$
(1.11.23)

Il prossimo è punto è stimare quante celle dello spazio delle fasi sono accessibili una volta fissato un dato valore dell'energia.

Sapendo che l'impulso è quantizzato, nel passare da un certo valore p_x della componente x dell'impulso al valore $p_x + \Delta p_x$, il numero quantico n_1 varierà dal valore n_1 a $n_1 + \Delta n_1$ soddisfacente la relazione

$$p_x + \Delta p_x = \frac{\hbar\pi}{a} (n_1 + \Delta n_1) \tag{1.11.24}$$

da cui

$$\Delta p_x = \frac{\hbar \pi}{a} \Delta n_1 \qquad \Longrightarrow \qquad \Delta n_1 = \frac{a}{\pi} \frac{\Delta n_1}{\hbar} \tag{1.11.25}$$

Il numero Δn_1 appena ricavato rappresenta il numero di stati con componente x dell'impulso compresa nell'intervallo $[p_x, p_x + \Delta p_x]$. Analoghe considerazioni lungo le altre due componenti portano allo stesso risultato:

$$\Delta n_1 = \frac{a}{\pi} \frac{\Delta p_x}{\hbar}$$

$$\Delta n_2 = \frac{b}{\pi} \frac{\Delta p_y}{\hbar}$$

$$\Delta n_3 = \frac{c}{\pi} \frac{\Delta p_z}{\hbar}$$
(1.11.26)

Indichiamo con $g(p)\Delta \mathbf{p}$ il numero di celle con impulso compreso tra $[p_x, p_y, p_z]$ e $[p_x + \Delta p_x, p_y + \Delta p_y, p_z + \Delta p_z]$. Allora vale

$$g(p)\Delta \mathbf{p} = \Delta n_1 \Delta n_2 \Delta n_3 = \frac{abc}{\pi^3} \frac{1}{\hbar^3} \Delta p_x \Delta p_y \Delta p_z = 8 \frac{V}{\hbar^3} \Delta \mathbf{p}$$
(1.11.27)

dove V = abc è il volume occupato. Resta da determinare il valore di $\Delta \mathbf{p}$. Considerando nello spazio delle fasi la parte relativa agli impulsi, tenendo conto delle incertezze, il volume occupato è quello compreso tra le sfere di raggio $p \in p + dp$, che vale $4\pi p^2 dp$. Dato che l'energia è quadratica negli impulsi, ci possiamo

restringere al primo ottante, quindi il volume effettivo è un ottavo di quello totale, cioè $\Delta \mathbf{p} = 4\pi p^2 dp/8$. Sostituendo otteniamo l'espressione

$$g(p)dp = \frac{4\pi p^2 V}{h^3} dp$$
(1.11.28)

che viene denominato fattore di degenerazione associato all'i-esimo dominio, per valori dell'energia compresi tra $E \in E + dE$, con

$$dE = \frac{p}{m}dp \qquad \text{per atomi}$$
$$dE = cdp \qquad \text{per fotoni}$$

In realtà, per i fotoni dobbiamo tenere in considerazione le polarizzazioni, quindi il fattore di degenerazione sarà il doppio di quello appena scritto, cioè

$$g(p)\mathrm{d}p = \frac{8\pi p^2 V}{h^3}\mathrm{d}p \tag{1.11.29}$$

Questa trattazione però trascura l'esistenza dello stato avente p = 0. In generale possiamo tenerla così com'è, in quei pochi casi è sufficiente aggiungere una correzione.

1.12 Distribuzione di Bose-Einstein

La statistica di Bose-Einstein si applica a particelle con spin rigorosamente intero, cioè i bosoni. Per particelle elementari, la misura dello spin è sufficiente a determinare se essa sia un bosone o un fermione. Nel caso di atomi, si contano quanti fermioni sono presenti: se sono in numero pari, allora l'atomo è un bosone composto, altrimenti è un fermione composto. Non vi sono restrizioni che limitano il numero di bosoni che possono occupare una cella nello spazio delle fasi (invece, esistono delle resistrizioni per i fermioni che vengono trattate nella statistica di Fermi-Dirac).

Consideriamo l'i-esimo dominio nello spazio delle fasi: il dominio è suddiviso in g_i celle e contiene N_i bosoni. Costruiamo quindi la configurazione di equilibrio termodinamico secondo la costruzione di Boltzmann, ossia che lo stato macroscopico di equilibrio è quello che viene realizzato dal maggior numero di configurazioni microscopiche. Indicando con W_i il numero di modi in cui è possibile ordinare N_i bosoni in g_i celle, allora si ha

$$W_i = \frac{(N_i + g_i - 1)!}{N_i!(g_i - 1)!} \tag{1.12.1}$$

dove il numeratore rappresenta il numero di permutazioni degli N_i bosoni e delle $g_i - 1$ pareti, mentre il denominatore tiene conto dell'indistinguibilità dei bosoni e delle pareti. Se passiamo a considerare tutti i domini, la probabilità totale sarà data da

$$W = \prod_{i} W_{i} = \prod_{i} \frac{(N_{i} + g_{i} - 1)!}{N_{i}!(g_{i} - 1)!}$$
(1.12.2)

Per trovare lo stato macroscopico, devo massimizzare W oppure più semplicemente, come abbiamo già fatto in precedenza, ln W:

$$\ln W = \sum_{i} \ln(N_i + g_i - 1)! - \sum_{i} \ln N_i! - \sum_{i} \ln(g_i - 1)!$$
(1.12.3)

Usiamo ancora l'approssimazione di Stirling per scrivere

$$\ln W = \sum_{i} (N_{i} + g_{i} - 1) \ln(N_{i} + g_{i} - 1) - \sum_{i} (N_{i} + g_{i} - 1) - \sum_{i} N_{i} \ln N_{i} + \sum_{i} N_{i} + \sum_{i} (g_{i} - 1) \ln(g_{i} - 1) + \sum_{i} (g_{i} - 1) = \sum_{i} (N_{i} + g_{i} - 1) \ln(N_{i} + g_{i} - 1) - \sum_{i} N_{i} \ln N_{i} - \sum_{i} (g_{i} - 1) \ln(g_{i} - 1)$$
(1.12.4)

Dato che nelle nostre condizioni di norma $g_i \gg 1$, possiamo fare l'assunzione che $g_i - 1 \simeq g_i$, quindi otteniamo:

$$\ln W \simeq \sum_{i} (N_{i} + g_{i}) \ln(N_{i} + g_{i}) - \sum_{i} N_{i} \ln N_{i} - \sum_{i} g_{i} \ln g_{i} =$$
$$= \sum_{i} N_{i} \ln \frac{N_{i} + g_{i}}{N_{i}} + \sum_{i} g_{i} \ln \frac{N_{i} + g_{i}}{g_{i}}$$
(1.12.5)

Differenziamo rispetto a N_i :

$$d\ln W = \sum_{i} dN_{i} \ln \frac{N_{i} + g_{i}}{N_{i}} + \sum_{i} \frac{N_{i}^{2}}{N_{i} + g_{i}} \left(-\frac{1}{N_{i}^{2}}g_{i}\right) dN_{i} + \sum_{i} \frac{g_{i}^{2}}{N_{i} + g_{i}} \frac{1}{g_{i}} dN_{i} = \sum_{i} dN_{i} \ln \frac{N_{i} + g_{i}}{N_{i}} - \sum_{i} \frac{g_{i}}{N_{i} + g_{i}} dN_{i} + \sum_{i} \frac{g_{i}}{N_{i} + g_{i}} dN_{i}$$
(1.12.6)

Semplificando i termini opposti otteniamo che

$$\operatorname{dln} W = \sum_{i} \operatorname{d} N_{i} \ln \frac{N_{i} + g_{i}}{N_{i}}$$
(1.12.7)

Il massimo di $\ln W_i$ è vincolato dalle relazioni

$$\sum_{i} N_{i} = N \quad \text{(costante)}$$

$$\sum_{i} u_{i} N_{i} = U \quad \text{(costante)} \quad (1.12.8)$$

Tramite i moltiplicatori di Lagrange si ottiene l'equazione

$$\dim W - \alpha \sum_{i} \mathrm{d}N_{i} - \beta \sum_{i} u_{i} \mathrm{d}N_{i} = \dim W + \beta \mu \sum_{i} \mathrm{d}N_{i} - \beta \sum_{i} u_{i} \mathrm{d}N_{i} = 0$$
(1.12.9)

dove abbiamo posto $\alpha=-\beta\mu.$ Raccogliendo:

$$\sum_{i} \mathrm{d}N_{i} \left[\ln \frac{N_{i} + g_{i}}{N_{i}} + \beta \mu - \beta u_{i} \right] = 0$$
(1.12.10)

Essendo i dN_i indipendenti, gli N_i^0 che massimizzano la probabilità saranno dati, per ogni *i*, da

$$\ln \frac{N_i^0 + g_i}{N_i^0} = \beta u_i - \beta \mu$$

da cui otteniamo l'occupazione media dell'i-esimo dominio:

$$N_i^0 = \frac{g_i}{e^{-\beta(u_i - \mu)} - 1} \tag{1.12.11}$$

È più comodo, tuttavia, considerare l'occupazione di una singola cella appartenente all'i-esimo dominio, che corrisponde alla *distribuzione di Bose-Einstein*:

$$\overline{n_i^0} = \frac{1}{e^{-\beta(u_i - \mu)} - 1} = \frac{1}{e^{(u_i - \mu)/kT} - 1}$$
(1.12.12)

Dove abbiamo posto $\beta=1/kT,$ come avevamo già ottenuto in precedenza dal confronto con la Termodinamica.

Per quanto riguarda $\mu,$ considerando che

$$S = k \ln W^0 \qquad \Longrightarrow \qquad \mathrm{d}S = k \mathrm{d}\ln W^0 = k \sum_i \mathrm{d}N_i \ln \frac{N_i^0 + g_i}{N_i^0} \tag{1.12.13}$$

Sostituendo la (1.11.11) otteniamo

$$dS = k\beta \underbrace{\sum_{i} u_{i} dN_{i}}_{dU} - k\beta\mu \sum_{i} dN_{i} =$$

$$= \frac{dU}{T} - \frac{\mu}{T} \sum_{i} dN_{i} \qquad (1.12.14)$$

da cui

$$\mathrm{d}U = T\mathrm{d}S + \mu \sum_{i} \mathrm{d}N_{i} \tag{1.12.15}$$

Si conclude pertanto che μ rappresenta il *potenziale chimico* (legato alla variazione delle occupazioni). Una considerazione importante è che il potenziale chimico è sempre minore o uguale a zero per i bosoni.

1.13 Distribuzione di Fermi-Dirac

Nel caso di fermioni (particelle a spin semi-intero), l'occupazione delle celle non può essere qualunque. Il principio di esclusione di Pauli ci fornisce il vincolo che in ogni cella vi possa stare un solo fermione. Consideriamo il dominio i-esimo, suddiviso in g_i celle ad energia u_i . Vogliamo calcolare il numero di configurazioni in cui è possibile distribuire N_i fermioni nelle g_i celle: avremo in particolare N_i celle occupate e $g_i - N_i$ celle libere. Allora:

$$W_{i} = \begin{pmatrix} g_{i} \\ N_{i} \end{pmatrix} = \frac{g_{i}!}{N_{i}!(g_{i} - N_{i})!}$$
(1.13.1)

Considerando tutti i domini dello spazio delle fasi si avrà

$$W = \prod_{i} W_{i} = \prod_{i} \frac{g_{i}!}{N_{i}!(g_{i} - N_{i})!}$$
(1.13.2)

Lo stato macroscopico è, come sempre, quello per cui è massimo il numero di configurazione microscopiche. Anche in questo caso, massimizziamo quindi $\ln W$:

$$\ln W_{i} = \sum_{i} \ln g_{i}! - \sum_{i} \ln N_{i}! - \sum_{i} \ln(g_{i} - N_{i})! \simeq$$
$$\simeq \sum_{i} g_{i}! - \sum_{i} N_{i} (\ln N_{i} - 1) - \sum_{i} (g_{i} - N_{i}) [\ln(g_{i} - N_{i}) - 1]$$
(1.13.3)

Differenziamo rispetto a N_i :

$$d(\ln W) = -\sum_{i} dN_{i}(\ln N_{i} - 1) - \sum_{i} dN_{i} + \sum_{i} dN_{i}[\ln(g_{i} - N_{i}) - 1] + \sum_{i} dN_{i} =$$

= $-\sum_{i} dN_{i} \ln N_{i} + \sum_{i} dN_{i} \ln(g_{i} - N_{i}) =$
= $\sum_{i} \ln \frac{g_{i} - N_{i}}{N_{i}} dN_{i}$ (1.13.4)

Il massimo è vincolato dalle relazioni

$$\begin{cases} \sum_{i} N_{i} = N \implies \sum_{i} dN_{i} = 0 \\ \\ \sum_{i} u_{i} N_{i} = U \implies \sum_{i} u_{i} dN_{i} = 0 \end{cases}$$
(1.13.5)

Uso i moltiplicatori di Lagrange β e $\alpha = -\beta\mu$ per ottenere l'equazione

$$\sum_{i} \mathrm{d}N_{i} \ln \frac{g_{i} - N_{i}}{N_{i}} + \beta \mu \sum_{i} \mathrm{d}N_{i} - \beta \sum_{i} u_{i} \mathrm{d}N_{i} = 0$$

cioè

$$\sum_{i} \left[\ln \frac{g_i - N_i}{N_i} + \beta \mu - \beta u_i \right] dN_i = 0$$
(1.13.6)

da cui si ottiene, essendo i d N_i indipendenti:

$$\ln \frac{g_i - N_i^0}{N_i^0} = \beta u_i - \beta \mu$$
 (1.13.7)

ovvero

$$N_i^0 = \frac{g_i}{e^{\beta(u_i - \mu)} + 1} \tag{1.13.8}$$

che rappresenta l'occupazione del dominio i-esimo nello stato più probabile. Passando a considerare l'occupazione media dell'i-esimo dominio si ottiene la *distribuzione di Fermi-Dirac*:

$$\overline{n_i} = \frac{N_i^0}{g_i} = \frac{1}{e^{\beta(u_i - \mu)} + 1}$$
(1.13.9)

Dalla Termodinamica si ottiene come sempre $\beta = 1/kT$ e che μ è il potenziale chimico.

1.14 Limite classico

Le distribuzioni quantistiche B-E e F-D sono date da

$$N_{i}^{0} = \frac{g_{i}}{e^{(u_{i}-\mu)/kT} \pm 1}$$

$$\overline{n_{i}} = \frac{1}{e^{(u_{i}-\mu)/kT} \pm 1}$$
(1.14.1)

Osserviamo che, nel limite $e^{(u_i-\mu)/kT} \gg 1$ possiamo trascurare il ±1 al denominatore, ottenendo

$$N_{i}^{0} = g_{i} e^{\mu/kT} e^{-u_{i}/kT}$$

$$\overline{n_{i}} = e^{\mu/kT} e^{-u_{i}/kT}$$
(1.14.2)

che è esattamente il risultato classico della statistica di Boltzmann. Concludiamo che la statistica classica vale se per ogni dominio $\overline{n_i} \ll 1$. In particolare deve valere $\overline{n_0} \ll 1$ per lo stato ad energia più bassa, $u_0 = 0$ (per tutti gli altri stati la condizione sarà automaticamente verificata). In definitiva, la condizione necessaria e sufficiente affinché valga la statistica classica è che l'occupazione media dello stato ad energia più bassa (denominata parametro di degenerazione) sia molto minore di 1:

$$\overline{n_0} \equiv a \ll 1 \tag{1.14.3}$$

In tal caso, imponendo la condizione $\sum_i N_i^0 = N$ si ottiene

$$\sum_{i} g_{i} e^{\mu/kT} e^{-u_{i}/kT} = e^{\mu/kT} \sum_{i} g_{i} e^{-u_{i}/kT} = e^{\mu/kT} \mathcal{Z} = N$$
(1.14.4)

dove $\mathcal Z$ è la funzione di partizione. Allora

$$N_i^0 = g_i e^{\mu/kT} e^{-u_i/kT} = \frac{N}{\mathcal{Z}} g_i e^{-u_i/kT}$$
(1.14.5)

che coincide con il risultato classico (a meno della degenerazione). Calcoliamo adesso il parametro di degenerazione. Nel caso di particelle non interagenti per cui $u = \mathbf{p}^2/2m$, avevamo trovato

$$\mathcal{Z} = \frac{V(2\pi mkT)^{3/2}}{\Delta} = \frac{V(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3}$$
(1.14.6)

dove V è il volume accessibile
e $\Delta=h^3$ è il volume di una cella nello spazio delle fasi (
h è la costante di Planck). Quindi

$$a = \overline{n_0} = \frac{N}{Z} = \frac{N}{V} \frac{h^3}{(2\pi m k T)^{3/2}}$$
(1.14.7)

Se $a \ll 1$ vale la statistica classica. In regime classico, possiamo ricavare il potenziale chimico notando che

$$e^{\mu/kT} = \frac{N}{Z} \implies \mu = kT \ln \frac{N}{Z}$$
 (1.14.8)

 $\operatorname{con} \mathcal{Z}$ data dalla (1.14.6).

La trattazione di particelle non interagenti può essere eseguita in termini di onde di materia con lunghezza d'onda di de Broglie $\lambda = h/p$. Per il teorema di equipartizione dell'energia, l'energia cinetica media è data da

$$\frac{1}{2}\frac{\langle p^2 \rangle}{m} = \frac{3}{2}kT \qquad \Longrightarrow \qquad \sqrt{\langle p^2 \rangle} = \sqrt{3mkT} \tag{1.14.9}$$

a cui corrisponde la lunghezza

$$\lambda = \frac{h}{(3mkT)^{1/2}} \tag{1.14.10}$$

Il calcolo quantistico restituisce la lunghezza d'onda di de Broglie termica:

$$\overline{\lambda}_{\rm dB} = \frac{h}{(2\pi m kT)^{1/2}} \tag{1.14.11}$$

Pertanto il parametro di degenerazione diventa

$$a = \frac{N}{V} \overline{\lambda}_{\rm dB}^3 \tag{1.14.12}$$

Il fattore V/N è il volume associato ad ogni particella. Detta d la distanza media tra le particelle, si può scrivere $V/N = d^3$, per cui

$$a = \left(\frac{\overline{\lambda}_{\rm dB}}{d}\right)^3 \tag{1.14.13}$$

Il limite classico si ottiene per $\overline{\lambda}_{dB} \ll d$.

1.15 Condensazione di Bose-Einstein

La distribuzione di B-E per l'i-esimo dominio era data da

$$\overline{n_i} = \frac{1}{e^{(u_i - \mu)/kT} - 1} \tag{1.15.1}$$

con $\mu \leq 0$ per garantire la positività delle occupazioni medie. Per lo stato fondamentale $i = 0, u_0 = 0$:

$$\overline{n_0} = \frac{1}{e^{-\mu/kT} - 1} \tag{1.15.2}$$

osserviamo che per $\mu \to 0$ l'espressione diverge. Questo significa chiaramente che il numero di bosoni nella stessa cella può essere grande a piacere. Il numero di celle dello spazio delle fasi occupate è dato da

$$g(p)\mathrm{d}p = \frac{4\pi p^3 V \mathrm{d}p V}{h^3} + \delta(p)\mathrm{d}p \tag{1.15.3}$$

Allo stato fondamentale è riservata una sola cella, infatti g(0) = 1, e in tal caso la sua occupazione sarà

$$\overline{n_0} = \frac{N_0}{g_0} = N_0 \to N$$
 (numero totale di particelle) (1.15.4)

In generale possiamo scrivere $N = N_0 + N_{\text{ecc}}$, dove N_0 sono le particelle nello stato fondamentale a energia nulla, mentre N_{ecc} sono le particelle a energia diversa da zero. Ipotizziamo di lavorare con un gas perfetto non interagente, per cui $u = \mathbf{p}^2/2m$. Allora (assumiamo $\mu = 0$)

$$N_{\text{ecc}} = \int_{0}^{\infty} \frac{4\pi p^{2} \mathrm{d}pV}{h^{3}} \overline{n_{u}} = \int_{0}^{\infty} \frac{4\pi p^{2} \mathrm{d}pV}{h^{3}} \frac{1}{e^{(u-\mu)/kT} - 1} = \int_{0}^{\infty} \frac{4\pi p^{2} \mathrm{d}pV}{h^{3}} \frac{1}{e^{p^{2}/2mkT} - 1}$$
(1.15.5)

Un importantissimo fatto è che N_{ecc} non dipende dal numero totale N di particelle. La condensazione di B-E è una condensazione nello spazio delle p, e può avvenire se e solo se il potenziale chimico μ è zero; ciò implica che se aggiungo particelle al sistema, esse condensano tutte nello stato fondamentale. Come si può realizzare un sistema con $\mu = 0$? Nell'espressione generale

$$N_{\rm ecc} = \int_0^\infty \frac{4\pi p^2 \mathrm{d}pV}{h^3} \frac{1}{e^{p^2/2mkT}e^{-\mu/kT} - 1}$$
(1.15.6)

definiamo la fugacità $z\equiv \exp(\mu/kT).$ Dato che $\mu\leq 0,$ allora $0\leq z\leq 1.$ Quindi

$$= \int_0^\infty \frac{4\pi p^2 \mathrm{d}pV}{h^3} \frac{1}{\frac{1}{z} e^{p^2/2mkT} - 1}$$
(1.15.7)

La fugacità può essere determinata imponendo la relazione $N = N_0 + N_{\text{ecc}}$:

$$N_0 = \overline{n_0}g_0 = \overline{n_0} = \frac{1}{e^{-\mu/kT} - 1} = \frac{1}{\frac{1}{z} - 1} = \frac{z}{1 - z}$$
(1.15.8)

Effettuando il cambio di variabili $p^2/2mkT=x$ nell'integrale per $N_{\rm ecc}$ si ottiene invece

$$N_{\text{ecc}} = \frac{4\pi V}{h^3} \int_0^\infty \frac{zp^2 dp}{e^{p^2/2mkT} - z} =$$

= $\frac{4\pi V z}{h^3} (2mkT)^{3/2} \int_0^\infty \frac{x^2}{e^{x^2} - z} dx =$
= $\frac{4\pi V (2mkT)^{3/2}}{h^3} z \int_0^\infty \frac{x^2 e^{-x^2} dx}{1 - z e^{-x^2}}$ (1.15.9)

Dato che $ze^{-x^2} < 1$, possiamo sviluppare $\frac{1}{1 - ze^{-x^2}} = \sum_{s=0}^{\infty} z^s e^{-sx^2}$:

$$= \frac{4\pi V (2mkT)^{3/2}}{h^3} \int_0^\infty dx z x^2 e^{-x^2} \sum_{s=0}^\infty z^s e^{-sx^2} =$$
$$= \frac{4\pi V (2mkT)^{3/2}}{h^3} \sum_{s=1}^\infty z^s \int_0^\infty x^2 e^{-sx^2} dx$$
(1.15.10)

Valutiamo adesso l'integrale:

$$\int_{0}^{\infty} x^{2} e^{-sx^{2}} dx = \frac{1}{s^{3/2}} \int_{0}^{\infty} y^{2} e^{-y^{2}} dy =$$

$$= \frac{1}{s^{3/2}} \lim_{\alpha \to 1} \int_{0}^{\infty} y^{2} e^{-\alpha y^{2}} dy =$$

$$= -\frac{1}{s^{3/2}} \lim_{\alpha \to 1} \frac{d}{d\alpha} \int_{0}^{\infty} e^{-\alpha y^{2}} dy =$$

$$= -\lim_{\alpha \to 1} \frac{d}{d\alpha} \left[\frac{1}{\sqrt{\alpha}} \frac{\sqrt{\pi}}{2} \right] =$$

$$= \frac{\sqrt{\pi}}{4}$$
(1.15.11)

In conclusione

$$N_{\rm ecc} = \frac{4\pi V (2mkT)^{3/2}}{h^3} \sum_{s=1}^{\infty} z^s \frac{1}{s^{3/2}} \frac{\sqrt{\pi}}{4} = \frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3} V \sum_{s=1}^{\infty} \frac{z^s}{s^{3/2}}$$
(1.15.12)

Riconosciamo in quest'espressione la lunghezza di de Broglie termica, quindi possiamo scrivere

$$N_{\rm ecc} = \frac{V}{\lambda_{\rm dB}^3} g_{3/2}(z) \tag{1.15.13}$$

dove abbiamo posto $g_{3/2}(z) = \sum_{s=1}^{\infty} \frac{z^s}{s^{3/2}}$. I valori agli estremi del dominio della funzione g(z) sono

$$g_{3/2}(0) = 0$$
 $g_{3/2}(1) = \zeta(3/2) \simeq 2.612$ (1.15.14)

dove ζ indica la funzione zeta di Riemann. Allora

$$N_{\rm ecc} + N_0 = \frac{V}{\lambda_{\rm dB}^3} g_{3/2}(z) + \frac{z}{1-z} \stackrel{!}{=} N$$
(1.15.15)

Quindi la fugacità z si determina risolvendo la precedente equazione. Notiamo che deve essere in generale

$$\frac{\lambda_{\rm dB}^3}{V}N_0 = \frac{\lambda_{\rm dB}^3}{V}N - g_{3/2}(z) > 0 \qquad \Longrightarrow \qquad \frac{\lambda_{\rm dB}^3}{V}N > g_{3/2}(z) \tag{1.15.16}$$

Per avere la certezza che vi siano particelle nello stato fondamentale deve valere in particolare

$$\frac{\lambda_{\rm dB}^3}{V}N > \max g_{3/2}(z) = g_{3/2}(1) \tag{1.15.17}$$

Questa relazione viene chiamata condizione di criticità: se soddisfatta, si avvia la condensazione nello stato fondamentale. Poiché il valore di $g_{3/2}(1)$ è noto, possiamo ricavare la temperatura critica:

$$T < \frac{h^2}{2\pi mk} \left[\frac{N}{V} \frac{1}{2.612} \right]^{3/2} \equiv T_c$$
(1.15.18)

Possiamo adesso stimare il parametro di degenerazione

$$a = \frac{\lambda_{\rm dB}^3}{\frac{V}{N}} = g_{3/2}(1) = 2.612 \tag{1.15.19}$$

Poichéa>1,siamo obbligati ad usare la trattazione quantistica. Combinando adesso le relazioni

$$N_{0} = N - \frac{V}{h^{3}} (2\pi m kT)^{3/2} \cdot 2,612$$

$$T_{c}^{3/2} = \frac{N}{V} \frac{h^{3}}{(2\pi m k)^{3/2} \cdot 2,612} \implies \frac{N}{T_{c}^{3/2}} = \frac{V(2\pi m k)^{3/2} \cdot 2,612}{h^{3}}$$
(1.15.20)

ricaviamo una relazione che lega il numero di particelle nello stato fondamentale N_0 al numero di particelle totale N e alla temperatura T:

$$N_0 = \left[1 - \left(\frac{T}{T_c}\right)^{3/2}\right] \tag{1.15.21}$$

Adesso si è in grado di esprimere tutte le funzioni termodinamiche. In particolare, consideriamo l'espressione dell'energia interna

$$U = E_0 N_0 + \sum_{\text{ecc}} E_{\text{ecc}} N_{\text{ecc}}$$
(1.15.22)

Ricordando che lo stato fondamentale ha $E_0 = 0$ e che in regime di condensazione di B-E il valore di $N_{\rm ecc}$ rimane costante, otteniamo l'importante risultato che l'energia U non dipende dal numero totale di particelle N.

Per il calore specifico a volume costante, si ottiene invece una forma che presenta una cuspide in corrispondenza di $T = T_c$, ma tale cuspide è molto meno piccata di quanto atteso (transizione λ).

1.16 Legge della radiazione di Planck

Per un fotone, l'energia e l'impulso sono dati da

$$E = h\nu$$

$$p = \frac{h\nu}{c} \tag{1.16.1}$$

con l'impulso diretto lungo la direzione di propagazione. Il fotone ha inoltre degenerazione 2 per quanto riguarda la polarizzazione; infatti, fissata la direzione di propagazione, si possono scegliere due direzioni indipendenti per il campo elettrico. In particolare, se si sceglie un campo elettrico ruotante, l'onda EM avrà un momento angolare che risulterà essere $\pm\hbar$, cioè possiamo dire che il momento angolare di un fotone è $\ell = 1$. Per quanto riguarda lo spin, la teoria quantistica prevede, nel caso $\ell = 1$, come possibili i valori $\ell_z = +1, 0, -1$. Tuttavia, sperimentalmente, non si osservano fotoni con $\ell_z = 0$. Ciò è dovuto al fatto che i fotoni non hanno massa e discende da un discorso di invarianza per trasformazioni di Lorentz. I fotoni, avendo spin intero, sono a tutti gli effetti dei bosoni, e quindi possiamo usare la statistica di B-E per descriverli. Consideriamo una scatola a temperatura T contenente fotoni. I fotoni non interagiscono fra loro, dunque la temperatura di equilibrio termico è determinata dalla temperatura della scatola, e per raggiungere l'equilibrio i fotoni devono essere assorbiti ed emessi dalle pareti. Quello di strano che può succedere è che un fotone con energia $h\nu$ venga assorbito dalla parete, che successivamente emette due fotoni con energie $h\nu_1, h\nu_2$ tali che $h\nu = h\nu_1 + h\nu_2$. Nonostante non sia violata la conservazione dell'energia, dobbiamo rinunciare all'assunzione che il numero di fotoni rimanga costante durante il processo. Inoltre, ricordando la definizione di potenziale chimico:

$$\mu = \frac{\partial F}{\partial N} \tag{1.16.2}$$

otteniamo che $\mu = 0$. Ciò è giustificato dal fatto che le caratteristiche del sistema rimangono immutate al variare del numero di particelle, e quindi l'energia libera F non dipende dal numero di particelle. Vogliamo adesso ricavare la distribuzione dei fotoni. Il fattore di degenerazione per i fotoni assumeva l'espressione

$$g(p)dp = \frac{8\pi p^2 dpV}{h^3}$$
(1.16.3)

Si tratta come al solito di scrivere l'espressione della probabilità W e cercare gli N_i^0 che la massimizzano. La matematica è la stessa della distribuzione di B-E, con la differenza che abbiamo il solo vincolo $\sum u_i N_i = U$ (costante). Quindi la distribuzione dei fotoni si ottiene dalla distribuzione di B-E ponendo $\mu = 0$:

$$\overline{n_i} = \frac{1}{e^{u_i/kT} - 1} \tag{1.16.4}$$

che possiamo scrivere in funzione della frequenza ricordando che $u_i = h\nu_i$:

$$\overline{n_{\nu}} = \frac{1}{e^{h\nu/kT} - 1} \tag{1.16.5}$$

Il fattore di degenerazione in funzione della frequenza si scrive come

$$g(\nu)d\nu = \frac{8\pi h^3 \nu^2 d\nu V}{h^3 c^3} = \frac{8\pi h \nu^3 d\nu V}{c^3}$$
(1.16.6)

Calcoliamo l'energia per unità di volume ($V \equiv 1$) nell'intervallo di frequenze $[\nu, \nu + d\nu]$. Introducendo la *densità spettrale* $u_{\nu}(\nu)$, che rappresenta la densità di energia contenuta per unità di volume in un intervallo unitario di frequenze, possiamo scrivere

$$u_{\nu}(\nu)\mathrm{d}\nu = h\nu \frac{8\pi\nu^2 \mathrm{d}\nu}{c^3} \overline{n_{\nu}} = \frac{8\pi h\nu^3 \mathrm{d}\nu}{c^3} \frac{1}{e^{h\nu/kT} - 1}$$
(1.16.7)

da cui ricaviamo l'espressione della densità spettrale, cioè la legge della radiazione di Planck:

$$u_{\nu}(\nu) = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} \frac{1}{e^{h\nu/kT} - 1}$$
(1.16.8)

Notando che $\nu = c/\lambda$, $d\nu = |-cd\lambda/\lambda^2|$, possiamo riscrivere la legge in termini della lunghezza d'onda dei fotoni:

$$u_{\lambda} \mathrm{d}\lambda = \frac{8\pi hc}{\lambda^5} \frac{1}{e^{hc/\lambda kT} - 1} \mathrm{d}\lambda \tag{1.16.9}$$

Plottando questa distribuzione per diverse temperatura si osservano due fatti significativi:

- 1. Se $T_1 < T_2$, la curva per $T = T_1$ sta sempre sotto la curva per $T = T_2$.
- 2. Il valore della lunghezza d'onda per cui è massima la distribuzione si sposta verso sinistra aumentando la temperatura (*legge dello spostamento di Wien*).

Numericamente

$$\lambda_m T = \frac{hc}{K \cdot 4,965} \simeq 3000 \ \mu \mathbf{m} \cdot K \tag{1.16.10}$$

L'energia totale corrispondente alla densità spettrale u_ν è data da

$$U = \int_{0}^{\infty} u_{\nu} d\nu = \frac{8\pi h}{c^{3}} \int_{0}^{\infty} \nu^{3} \frac{1}{e^{h\nu/kT} - 1} d\nu =$$

= $\frac{8\pi h}{c^{3}} \left(\frac{kT}{h}\right)^{4} \int_{0}^{\infty} x^{3} \frac{dx}{e^{x} - 1} =$
= $\frac{8}{15} \pi^{5} \frac{k^{4}T^{4}}{h^{3}c^{3}}$ (1.16.11)

dove abbiamo poto $h\nu/kT = x$ e abbiamo usato il risultato noto

$$\int_0^\infty x^3 \frac{\mathrm{d}x}{e^x - 1} = \frac{\pi^4}{15}$$

Per quanto riguarda il calore specifico, trascurando le costanti, risulta $c_v = dU/dT \propto T^3$

1.17 Termodinamica della radiazione

Consideriamo adesso un grande recipiente a temperatura T, che emette fotoni con energia e_{ν} . Inseriamo un altro corpo all'interno del recipiente e studiamo i processi che portano all'equilibrio termodinamico. Il corpo emetterà ed assorbirà radiazione. L'energia emessa dal corpo in un determinato intervallo di frequenze sarà proporzionale all'intervallo di frequenze, all'angolo solido sotto cui si osserva la radiazione e alla superficie, cioè

$$u_{\rm em} = E_{\nu} \mathrm{d}\nu \mathrm{d}\Omega \mathrm{d}S \tag{1.17.1}$$

questa formula rappresenta l'energia emessa dal corpo per unità di superficie e angolo solido nell'intervallo di frequenze $[\nu, \nu + d\nu]$. Il coefficiente E_{ν} prende il nome di *emissività*. Invece l'energia assorbita per unità di superficie e di angolo solido nell'intervallo di frequenze $[\nu, \nu + d\nu]$ sarà della forma

$$u_{\rm ass} = a_{\nu} e_{\nu} \mathrm{d}\nu \mathrm{d}\Omega \mathrm{d}S \tag{1.17.2}$$

 a_{ν} è un numero puro, $0 \leq a_{\nu} \leq 1$ che rappresenta la frazione di energia emessa dal recipiente assorbita dall'oggetto. All'equilibrio termodinamico deve valere

$$\int_{\nu} \int_{\Omega} \int_{S} (E_{\nu} - a_{\nu} e_{\nu}) \mathrm{d}\nu \mathrm{d}\Omega \mathrm{d}S = 0$$
(1.17.3)

indipendentemente da ν, Ω, S , cioè deve risultare $E_{\nu} = a_{\nu}e_{\nu}$, da cui ricaviamo la legge di Kirchoff:

$$\frac{E_{\nu}}{a_{\nu}} = e_{\nu} \tag{1.17.4}$$

È importante notare che il rapporto dipende unicamente dalla temperatura del reservoir.

1.17.1 Corpo nero

Nel caso $a_{\nu} = 1$, cioè assorbimento completo, otteniamo un oggetto che prende il nome di *corpo nero*. Per un corpo nero, dalla legge di Kirchoff, $E_{\nu} = e_{\nu}$. I fotoni che entrano in un corpo nero non riescono ad uscire e vengono tutti assorbiti prima o poi. Siamo interessati a calcolare l'emissività di un corpo nero, ossia la quantità di fotoni emessi da una superficie unitaria (S = 1), in direzione θ , vista sotto l'angolo solido d Ω per unità di tempo. I fotoni (velocità c) che verranno emessi sono quelli contenuti nel parallelepipedo di volume $c\Delta tS \cos \theta = c \cos \theta$ (in quanto $\Delta t = 1, S = 1$). Quindi

$$e_{\nu}d\nu = u_{\nu}d\nu \cos\theta =$$

$$= \frac{2d\nu d\Omega h\nu^{3}}{c^{3}} \frac{c}{e^{h\nu/kT} - 1} \int \sin\theta \cos\theta d\theta d\varphi =$$

$$= u_{\nu}d\nu \frac{c}{4}$$
(1.17.5)

Integrando sulle frequenze si ottiene l'emissività totale:

$$E_T = \int e_{\nu} \mathrm{d}\nu = \frac{c}{4} \int u_{\nu} \mathrm{d}\nu = \frac{c}{4} U \propto \sigma T^4$$
(1.17.6)

dove σ è la costante di Stefan-Boltzmann.

1.18 Capacità termica dei solidi

Gli atomi in un solido sono mantenuti legati alle loro posizioni, quindi non possono muoversi liberamente, ma possono oscillare. L'Hamiltoniana di un oscillatore armonico tridimensionale è

$$H = \sum_{i=1}^{3} \left[\frac{p_i^2}{2m} + \frac{1}{2} m \omega_i^2 q_i^2 \right]$$
(1.18.1)

Per il teorema di equipartizione dell'energia, ciascun grado di libertà contribuisce all'energia media con kT/2, quindi l'energia associata ad una mole è

$$U = 6 \cdot \frac{1}{2} N_A kT = 3N_A kT \tag{1.18.2}$$

Essendo $C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$, si ottiene per la capacità termica la *legge di Dulong-Petit*: $C_v = 3N_A k$ (1.18.3)

Questa legge è sperimentalmente verificata solo per alte temperature, perché per $T \rightarrow 0$ si vede che $C_v \rightarrow 0$ (mentre dovrebbe rimanere costante). Deybe propose allora un modello che paragonava le oscillazioni per gli atomi accoppiati dentro un solido a quelle dentro una cavità. Poiché le oscillazioni di un solido possono essere trasversali o longitudinali, la densità degli stati deve tenere conto di una degenerazione doppia per i due modi trasversali, più un contributo addizionale del modo longitudinale. I modi hanno inoltre velocità di propagazione diverse: v_T, v_L . Allora la densità degli stati si scrive come

$$g(\nu)d\nu = 4\pi V \left[\frac{2}{v_T^3} + \frac{1}{v_L^3}\right] \nu^2 d\nu$$
 (1.18.4)

Il numero di modi di oscillazione è fissato dal numero di atomi. Ogni atomo possiede tre modi di oscillazione, quindi si deve imporre che il numero totale di modi di oscillazione di N_A atomi sia $3N_A$. Questo si realizza imponendo un limite superiore in frequenza ν_D alla distribuzione: $g(\nu) = 0$ per $\nu > \nu_D$. La frequenza di taglio è determinata da

$$3N_A = \int_0^{\nu_D} g(\nu) d\nu = 4\pi V \left(\frac{2}{v_T^3} + \frac{1}{v_L^3}\right) \int_0^{\nu_D} \nu^2 d\nu = \frac{4\pi V}{3} \left(\frac{2}{v_T^3} + \frac{1}{v_L^3}\right) \nu_D^3$$
(1.18.5)

da cui

$$\nu_D = \left[\frac{9N_A}{4\pi V} \left(\frac{2}{v_T^3} + \frac{1}{v_L^3}\right)^{-1}\right]^{1/3}$$
(1.18.6)

Possiamo adesso definite la temperature di Deybe Θ_D :

$$\Theta_D \equiv \frac{h\nu_D}{k} = \frac{h}{k} \left[\frac{9N_A}{4\pi V} \left(\frac{2}{v_T^3} + \frac{1}{v_L^3} \right)^{-1} \right]^{1/3}$$
(1.18.7)

L'energia associata ad ogni modo è data dalla distribuzione di Bose-Einstein:

$$E_{\nu} = h\nu\bar{n}_{\nu} = \frac{h\nu}{e^{h\nu/kT} - 1}$$
(1.18.8)

e quindi l'energia associata a tutti gli oscillatori si ottiene dall'integrale

$$U = \int_{0}^{\nu_{D}} E_{\nu}g(\nu)d\nu = \int_{0}^{\nu_{D}} \frac{h\nu}{e^{h\nu/kT} - 1} 4\pi V \left(\frac{2}{v_{T}^{3}} + \frac{1}{v_{L}^{3}}\right)\nu^{2}d\nu =$$
$$= \frac{9N_{A}h}{\nu_{D}^{3}} \int_{0}^{\nu_{D}} \frac{\nu^{3}}{e^{h\nu/kT} - 1}d\nu$$
(1.18.9)

e la capacità termica è di conseguenza

$$C_{v} = \frac{\mathrm{d}U}{\mathrm{d}T} = \frac{9N_{A}h}{\nu_{D}^{3}} \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}T} \int_{0}^{\nu_{D}} \frac{\nu^{3}}{e^{h\nu/kT} - 1} \mathrm{d}\nu = \frac{9N_{A}h}{\nu_{D}^{3}} \frac{k^{4}}{h^{4}} \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}T} \int_{0}^{\Theta_{D}} \frac{\theta^{3}}{e^{\theta/T} - 1} \mathrm{d}\theta =$$
$$= \frac{9N_{A}k^{4}}{h^{3}\nu_{D}^{3}} \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}T} T^{4} \int_{0}^{\Theta_{D}/T} \frac{x^{3}}{e^{x} - 1} \mathrm{d}x = \frac{9N_{A}k}{\Theta_{D}^{3}} \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}T} T^{4} \int_{0}^{\Theta_{D}/T} \frac{x^{3}}{e^{x} - 1} \mathrm{d}x \qquad (1.18.10)$$

Ad alte temperature, $T \gg \Theta_D$, sviluppando al primo ordine l'esponenziale intorno a x = 0 si ottiene

$$C_V \simeq \frac{9N_A k}{\Theta_D^3} \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}T} \left[T^4 \frac{1}{3} \frac{\Theta_D^3}{T^3} \right] = 3N_A k \tag{1.18.11}$$

in accordo con la legge di Dulong-Petit. A basse temperature, $T \ll \Theta_D$, possiamo estendere l'integrale fino a $+\infty$, e si ha

$$C_{V} \simeq \frac{9N_{A}k}{\Theta_{D}^{3}} \int_{0}^{+\infty} \frac{x^{3}}{e^{x} - 1} dx \frac{d}{dT} T^{4} =$$

= $\frac{9N_{A}k}{\Theta_{D}^{3}} \frac{\pi^{4}}{15} 4T^{3} =$
= $\frac{12\pi^{4}}{5} N_{A}k \frac{T^{3}}{\Theta_{D}^{3}}$ (1.18.12)

che è in accordo con i risultati sperimentali.

Adesso dobbiamo aggiungere il contributo alla capacità termica degli elettroni. Classicamente, dal teorema di equipartizione, ci aspettiamo che la capacità termica abbia la forma

$$C_v = 3N_A k + \frac{3}{2}N_A K \tag{1.18.13}$$

In realtà, sperimentalmente, questa previsione risulta errata. Questo perché il parametro di degenerazione per un elettrone a è molto maggiore dell'unità già a T = 300 K, ragion per cui dobbiamo usare la trattazione quantistica per tutte le temperature, nello specifico dobbiamo usare la distribuzione di Fermi-Dirac:

$$\overline{n}_u = \frac{1}{e^{(u-\mu_F)/kT} + 1} \tag{1.18.14}$$

dove μ_F è il potenziale chimico (o energia) di Fermi. Per $T \to 0$, l'energia di Fermi tenderà ad un certo valore μ_F^0 . In questo limite, per $u > \mu_F^0$ si avrà $\overline{n}_u = 0$, mentre per $u < \mu_F^0$ si avrà $\overline{n}_u = 1$, cioè la distribuzione F-D assume una forma a scalino. La densità degli stati è data da

$$g_e(p)dp = 2\frac{4\pi V p^2 dp}{h^3}$$
(1.18.15)

che in termini dell'energia $u=p^2/2m$ diventa

$$g_e(u)du = \frac{4\pi V}{h^3} (2m)^{3/2} \sqrt{u} du$$
 (1.18.16)

La condizione di normalizzazione è che il numero totale di elettroni sia N:

$$N = \int_{0}^{\mu_{F}^{0}} g_{e}(u) du = \int_{0}^{\mu_{F}^{0}} \frac{4\pi V}{h^{3}} (2m)^{3/2} \sqrt{u} du =$$
$$= \frac{4\pi V}{h^{3}} (2m)^{3/2} \frac{2}{3} u^{3/2} \Big|_{0}^{\mu_{F}^{0}} = \frac{8\pi V}{3h^{3}} (2m\mu_{F}^{0})^{3/2}$$
(1.18.17)

da questa relazione possiamo ricavare il valore di μ_F^0 :

$$\mu_F^0 = \frac{h^2}{2m} \left(\frac{3}{8\pi} \frac{N}{V}\right)^{2/3} \tag{1.18.18}$$

Per un metallo tipico si ha $\mu_F^0 \simeq 5$ eV. Possiamo definire anche una temperatura di Fermi associata:

$$kT_F^0 = \mu_F^0 \implies T_F^0 \simeq 5.7 \cdot 10^4 \text{ K}$$
 (1.18.19)

Il potenziale chimico di Fermi sarà dato da

$$\mu_F = \mu_F^0 \left[1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{kT}{\mu_F^0} \right)^2 \right]$$
(1.18.20)

Adesso si può scrivere correttamente il contributo degli elettroni al calore specifico. I soli elettroni che possono assorbire energia sono quelli che si trovano in un intervallo di energie centrato in μ_F^0 con ampiezza dell'ordine di kT; in altre parole, il numero di elettroni che possono assorbire energia è

$$N\frac{kT}{\mu_F^0} \tag{1.18.21}$$

quindi

$$U(T) = U(0) + N \frac{kT}{\mu_F^0} kT$$
(1.18.22)

e di conseguenza

$$C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = 2\frac{Nk^2}{\mu_F^0}T = 2Nk\frac{kT}{\mu_F^0}$$
(1.18.23)

Questo risultato è decisamente più esatto del conto classico. Il risultato esatto, cioè senza approssimazioni, è

$$C_v = \frac{3}{4}\pi^2 N k \frac{kT}{\mu_F^0}$$
(1.18.24)

1.19 Suscettività magnetica degli elettroni

La suscettività magnetica χ è in generale definita come il rapporto M/B dove M è la magnetizzazione acquisita in proporzione al campo magnetico B applicato. Se B = 0, ossia sul sistema non è applicato alcun campo magnetico, gli spin up e down sono equiprobabili:

$$g_{\downarrow}(u)\mathrm{d}u = g_{\uparrow}(u)\mathrm{d}u = \frac{1}{2}g_e(u)\mathrm{d}u \tag{1.19.1}$$

Se adesso applichiamo il campo magnetico B, il livello si splitta in due: lo stato fondamentale, con energia $-\mu B$ (dove μ è il magnetone di Bohr), e lo stato eccitato, con energia μB . La densità degli stati espressa in termini della densità di particelle n e di μ_F^0 è

$$g_e(u)du = \frac{3n}{2(\mu_F)^{3/2}}\sqrt{u}du$$
(1.19.2)

Le densità degli stati $|\uparrow\rangle$ e $|\downarrow\rangle$ sono adesso date da

$$\begin{cases} g_{\uparrow}(u) du = \frac{3}{4} \frac{n}{(\mu_F^0)^{3/2}} \sqrt{u - \mu B} du \\ g_{\downarrow}(u) du = \frac{3}{4} \frac{n}{(\mu_F^0)^{3/2}} \sqrt{u + \mu B} du \end{cases}$$
(1.19.3)

La magnetizzazione è data da $M = \Delta N \mu$, dove $\Delta N = N_{\downarrow} - N_{\uparrow}$ è la differenza tra le popolazioni dei due livelli. Mettiamoci nell'approssimazione $\mu B \ll \mu_F^0$: in questo limite, si ha $\Delta N = 2\mu B g_{\downarrow}(\mu_F^0)$, quindi

$$M = g_{\downarrow}(\mu_F^0) 2\mu B\mu = \frac{3}{4} n \frac{\mu^2}{\mu_F^0} B \stackrel{!}{=} \chi B$$
(1.19.4)

da cui concludiamo che la suscettività magnetica degli elettroni è

$$\chi = \frac{3}{2}n\frac{\mu^2}{\mu_F^0 r} \tag{1.19.5}$$

1.20 Conduzione nei metalli

Legge di Wiedermann-Franz: la relazione tra la conduzione elettrica e quella termica è funzione solo di costanti fondamentali.

Iniziamo considerando un solido in cui gli elettroni vengono trattati come un gas perfetto e definiamo la densità di corrente di conduzione $j_c = ne\langle v_x \rangle$ (stiamo facendo l'ipotesi che gli elettroni di conduzione si muovano in una dimensione). Nota j_c si può ricavare la conducibilità dalla legge di Ohm generalizzata: $j_c = \sigma E$. In assenza di campo elettrico, la velocità media degli elettroni è nulla: $\langle v_x \rangle = 0$. In presenza di campo elettrico invece si ha

$$j_c = ne\langle v_x \rangle_E = ne(\langle v_x \rangle_E - \langle v_x \rangle_0) \tag{1.20.1}$$

L'equazione del moto è quindi

$$\frac{\mathrm{d}v_x}{\mathrm{d}t} = \frac{eE}{m} \qquad \Longrightarrow \qquad v_x(t) = v_x(0) + \frac{eE}{m}t \tag{1.20.2}$$

Quindi

$$\langle v_x(t)\rangle = \frac{eE}{m}t\tag{1.20.3}$$

Ritroviamo così un risultato a dir poco disastroso: la densità di corrente cresce linearmente con il tempo. Questo risultato è ampiamente smentito dai risultati sperimentali.

1.20.1 Modello di Drude

Drude fu il primo ad intuire che in realtà gli elettroni non sono un gas libero, ma nei solido è presente un reticolo ionico che ne limita il movimento. In altre parole, per un certo tempo caratteristico di collisione τ_c gli elettroni si muovono liberamente, dopodiché collidono perdendo tutta la propria energia (modello a dente di sega). Mediando sul dente di sega si ottiene

$$\langle v_x \rangle = \frac{eE\tau_c}{2} \tag{1.20.4}$$

da cui

$$j_c = \frac{ne^2\tau_c}{2m}E \implies \sigma = \frac{ne^2\tau_c}{2m}$$
 (1.20.5)

Nel modello di Drude la conducibilità non dipende dal tempo, com'è giusto aspettarsi che sia. Il modello di Drude è però troppo semplicistico, quindi si passa ad una trattazione quantistica.

1.20.2 Modello quantistico

L'Hamiltoniana totale del sistema si può scrivere come $H_{tot} = H_{single} + H_{resto}$. In realtà, del resto quello che ci serve sapere è solamente la probabilità di transizione da una velocità all'altra. La regola d'oro di Fermi afferma che questa probabilità è proporzionale al tempo. In un intervallo di tempo infinitesimo dt possiamo allora scrivere:

$$\frac{\mathrm{d}v_x}{v_x} \propto \mathrm{d}t \quad \Longrightarrow \quad \frac{\mathrm{d}v_x}{v_x} = \frac{t}{\tau_c} \quad \Longrightarrow \quad v_x(t) = v_x(0)e^{-t/\tau_c} \tag{1.20.6}$$

Allora l'equazione del moto viene modificata in

$$\frac{\mathrm{d}v_x}{\mathrm{d}t} = \frac{eE}{m} - \frac{v_x}{\tau_c} \tag{1.20.7}$$

con la condizione $v_x(0) = v_0$. Al tempo $t, v_x(t) = v_x$. Se adesso spegniamo il campo elettrico, per $t \to \infty$ la velocità degli elettroni dovrebbe tendere a zero, cioè il sistema si è raffreddato da solo, la qual cosa non ha proprio senso. Per evitare questo paradosso, bisogna correggere l'equazione:

$$\frac{\mathrm{d}(\Delta v_x)}{\mathrm{d}t} = \frac{eE}{m} - \frac{\Delta v_x}{\tau_c} \tag{1.20.8}$$

In questo modo, gli elettroni non rilassano più verso velocità nulla, bensì verso $\Delta v_x = v_x|_{E\neq 0} - v_x|_{E=0} = 0$. Risolviamo dunque l'equazione del moto imponendo lo stato stazionario $(t \gg \tau_c)$:

$$\frac{\mathrm{d}(\Delta v_x)}{\mathrm{d}t} = \frac{eE}{m} - \frac{\Delta v_x}{\tau_c} = 0 \tag{1.20.9}$$

cioè

$$\Delta v_x = \frac{eE}{m} \tau_c \qquad \Longrightarrow \qquad j_c = \frac{ne^2 \tau_c}{m} E \tag{1.20.10}$$

da cui

$$\sigma = \frac{ne^2\tau_c}{m} \tag{1.20.11}$$

Questa è l'espressione corretta della conducibilità elettrica dovuta al calcolo quantistico. Notiamo che differisce dalla (1.20.5) per un fattore 1/2.

In realtà, per una trattazione propriamente quantistica, dobbiamo considerare il fatto che gli elettroni devono obbedire, in quanto fermioni, alla distribuzione di Fermi-Dirac, che per $T \rightarrow 0$ si approssima (nel caso di particelle libere):

$$\overline{n}_{u} = \begin{cases} 1, & 0 \le u \le \mu_{F}^{0} \\ 0, & u > \mu_{F}^{0} \end{cases}$$
(1.20.12)

In presenza di campo elettrico, l'elettrone acquista energia, ma non può andare, nella maggior parte dei casi, in un'altra cella perché questa è già occupata (massimo un elettrone per cella). Quindi bisogna correggere la regola d'oro di Fermi con un fattore $(1 - \overline{n}_u)$. In sintesi, la maggior parte degli elettroni rimane ferma. Solo gli elettroni con energia prossima al livello di Fermi contribuiscono alla conduzione, cioè quelli con energia cinetica data da

$$\frac{1}{2}mv_x^2 = \mu_F^0 \qquad \Longrightarrow \qquad v_x = \sqrt{\frac{2\mu_F^0}{m}} \tag{1.20.13}$$

Gli elettroni che contribuiscono rientrano in un certo range di energia Δu centrato in $u = \mu_F^0$. L'intervallo è determinato dalla relazione $\Delta u = eE\ell$, dove $\ell = v_x \tau_c$ è il libero cammino medio tra due collisioni. Dunque $\Delta u = eEv_x \tau_c$. Il numero di elettroni (ossia di celle) che contribuiscono alla conduzione è dato da

$$g(\mu_F^0)\Delta u, \qquad g(u)\mathrm{d}u = \frac{3n}{2(\mu_F^0)^{3/2}}\sqrt{u}\mathrm{d}u \qquad (1.20.14)$$

Allora

$$j_{c} = g(\mu_{F}^{0})\Delta u ev_{x} = \frac{3n}{2(\mu_{F}^{0})^{3/2}}(\mu_{F}^{0})^{1/2}eEv_{x}\tau_{c}ev_{x} =$$

$$= \frac{3n}{2\mu_{F}^{0}}e^{2}\tau_{c}Ev_{x}^{2} = \frac{3ne^{2}}{2\mu_{F}^{0}}\tau_{c}\frac{2\mu_{F}^{0}}{m}E =$$

$$= \frac{3ne^{2}\tau_{c}}{m}E$$
(1.20.15)

da cui otteniamo per la conducibilità elettrica l'espressione

$$\sigma = \frac{3ne^2\tau_{c,F}}{m} \tag{1.20.16}$$

dove $\tau_{c,F}$ è il tempo caratteristico calcolato al livello di Fermi. Notiamo che, fattori numerici irrilevanti a parte, l'espressione è uguale a quella ottenuta tramite la trattazione classica. Sperimentalmente, si ha che $\tau_c \sim 10^{-12}$ s. Stimiamo adesso τ_c tramite i nostri risultati. Il livero cammino

Sperimentalmente, si ha che $\tau_c \sim 10^{-12}$ s. Stimiamo adesso τ_c tramite i nostri risultati. Il livero cammino medio per un elettrone in un solido è $\ell = d \sim 5 \cdot 10^{-10}$ m, dove d è la distanza tra gli ioni del reticolo. Dato che $\tau_c = d/v_x$, resta da stimare la velocità. Sappiamo che $mv_x^2/2 = \mu_F^0 = 5$ eV, mentre l'energia a riposo dell'elettrone è $mc^2 = 0.5$ MeV. Dunque

$$\frac{v_x^2}{2c^2} = 10^{-5} \implies v_x = \frac{2c}{\sqrt{10^5}} \simeq 10^6 \text{ m/s}$$

da cui

$$\tau_c = \frac{5 \cdot 10^{-10} \text{ m}}{10^6 \text{ m/s}} \simeq 5 \cdot 10^{-16} \text{ s}$$

che è più piccolo di un fattore $2 \cdot 10^3$ rispetto a quello misurato. L'origine di questo fattore è comprensibile se pensiamo ad una schematizzazione quantistica del reticolo ionico come una successione di barriere di potenziale. Il potenziale risultante è periodico ed infinito e gli elettroni si comportano come onde piane che occupano tutto lo spazio, e possono attraversare le barriere per effetto tunnel. Però in questo modo, ottengo che $\tau_c \to \infty$ e non va bene. Dunque non possiamo assumere che il cristallo sia perfetto.

Capitolo 2

Fluttuazioni

Nella trattazione statistica, sappiamo che lo stato macroscopico è quello più probabile dal punto di vista microscopico. Tuttavia, sappiamo anche che tutti gli stati dell'ensemble sono accessibili, quindi il sistema sarà soggetto a fluttuazioni. Se, per esempio, lo stato si trova in una $W \neq W^0$ (in particolare, $W < W^0$ perché la W^0 è quella massima), allora

$$S_W = k_B \ln W < k_B \ln W^0 = S_{\max}$$

cioè anche l'entropia subisce delle fluttuazioni, che per fortuna sono piccole ed irrilevanti.

2.1 Fluttuazioni nell'ensemble canonico

Valutiamo, nell'ensemble canonico, le fluttuazioni dell'energia. La probabilità che una particella abbia energia E_i e l'occupazione dell'i-esimo dominio erano dati da

$$P_i = \frac{e^{-E_i/kT}}{\mathcal{Z}}, \qquad \qquad \mathcal{N}_i = \frac{\mathcal{N}}{\mathcal{Z}}e^{-E_i/kT} \qquad (2.1.1)$$

dove $\mathcal{Z} = \sum_i e^{-E_i/kT}$. Allora

$$U = \langle E \rangle = \sum_{i} E_{i} P_{i} = \frac{1}{\mathcal{Z}} \sum_{i} E_{i} e^{-E_{i}/kT} = \frac{1}{\mathcal{Z}} \sum_{i} E_{i} e^{-\beta E_{i}}$$
(2.1.2)

dove abbiamo reintrodotto il parametro $\beta = 1/kT$. Siamo interessati a calcolare la deviazione standard $\langle (\Delta E)^2 \rangle = \langle (E - \langle E \rangle)^2 \rangle = \langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2$ (l'ultimo termine lo abbiamo appena calcolato). Il primo termine è

$$\langle E^2 \rangle = \sum_i E_i^2 P_i = \frac{1}{Z} \sum_i E_i^2 e^{-E_i/kT} = \frac{1}{Z} \sum_i E_i^2 e^{-\beta E_i}$$
 (2.1.3)

Notiamo che possiamo scrivere

$$\langle E \rangle = -\frac{1}{\mathcal{Z}} \frac{\partial}{\partial \beta} \sum_{i} e^{-\beta E_{i}} = -\frac{1}{\mathcal{Z}} \frac{\partial \mathcal{Z}}{\partial \beta} \langle E^{2} \rangle = \frac{1}{\mathcal{Z}} \frac{\partial^{2}}{\partial \beta^{2}} \sum_{i} e^{-\beta E_{i}} = \frac{1}{\mathcal{Z}} \frac{\partial^{2} \mathcal{Z}}{\partial \beta^{2}}$$

$$(2.1.4)$$

Adesso notiamo anche che

$$\frac{\partial \langle E \rangle}{\partial \beta} = \frac{\partial}{\partial \beta} \left[-\frac{1}{\mathcal{Z}} \frac{\partial \mathcal{Z}}{\partial \beta} \right] = \\
= \frac{1}{\mathcal{Z}^2} \frac{\partial \mathcal{Z}}{\partial \beta} \frac{\partial \mathcal{Z}}{\partial \beta} - \frac{1}{\mathcal{Z}} \frac{\partial^2 \mathcal{Z}}{\partial \beta^2} = \\
= \left(\frac{1}{\mathcal{Z}} \frac{\partial \mathcal{Z}}{\partial \beta} \right)^2 - \frac{1}{\mathcal{Z}} \frac{\partial^2 \mathcal{Z}}{\partial \beta^2} = \\
= \langle E \rangle^2 - \langle E^2 \rangle = -\langle (\Delta E)^2 \rangle$$
(2.1.5)

Quindi la fluttuazione dell'energia è data da

$$\langle (\Delta E)^2 \rangle = -\frac{\partial \langle E \rangle}{\partial \beta} = -\frac{\partial \langle E \rangle}{\partial T} \frac{1}{\frac{\partial \beta}{\partial T}} = = -\frac{\partial \langle E \rangle}{\partial T} \frac{1}{-\frac{1}{kT^2}} = kT^2 \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial T} = = kT^2 \frac{\partial U}{\partial T} = kT^2 C_V$$

In definitiva

$$\langle (\Delta E)^2 \rangle = kT^2 C_V \tag{2.1.6}$$

Esempio 2. (Gas perfetto monoatomico)

Per un gas perfetto monoatomico, U = 3NkT/2, $C_V = 3Nk/2$, quindi $\langle (\Delta E)^2 \rangle = 3Nk^2T^2/2$, mentre la fluttuazione relativa è

$$\frac{\sqrt{\langle (\Delta E) \rangle}}{U} = \frac{\sqrt{\frac{3}{2}}\sqrt{N}kT}{\frac{3}{2}NkT} = \sqrt{\frac{2}{3}}\frac{1}{\sqrt{N}}$$

Notiamo che la fluttuazione assoluta cresce con N, mentre quella relativa decresce come $1/\sqrt{N}$.

Esempio 3. (Solido: legge di Deybe) Avevamo visto che per un solido valeva la legge di Deybe:

$$U = \frac{3\pi^4 N}{5} \frac{kT^4}{\Theta_D^3}, \qquad \Longrightarrow \qquad C_V = \frac{12\pi^4 N}{5} \frac{kT^3}{\Theta_D^3}$$

Quindi

$$\frac{\sqrt{\langle (\Delta E)^2 \rangle}}{U} = \sqrt{\frac{12\pi^4 N}{5} \frac{k^2 T^5}{\Theta_D^3}} \frac{5\Theta_D^3}{3\pi^4 N k T^4} =$$
$$= \sqrt{\frac{20}{3\pi^4}} \frac{1}{\sqrt{N}} \left(\frac{\Theta_D}{T}\right)^{3/2}$$

2.2 Johnson noise - Teorema di Nyquist

Consideriamo una resistenza R e misuriamone la tensione ai capi in assenza di generatori di tensione. Teoricamente, dalla legge di Ohm, ci aspettiamo che la tensione V sia nulla. In realtà $V \neq 0$, ma è una funzione completamente casuale tale che $\overline{V}(t) = 0$ e $\overline{V^2}(t) \neq 0$. Il valore $\overline{V^2}(t)$ è detto rumore di Johnson. Questo fenomeno è dovuto al fatto che gli elettroni dentro la resistenza hanno velocità diverse che si mediano a zero.

Per stimare il valore del rumore di Johnson, consideriamo una linea di trasmissione con resistenza propria R, che chiudiamo alle estremità su due resistenze di carico dello stesso valore R: in questo modo, le onde che si propagano sulla linea di trasmissione si scaricano interamente sui carichi (cioè, non vi saranno onde riflesse). Il sistema è all'equilibrio termico a temperatura T. I modi di propagazione delle onde nella linea di trasmissione hanno lunghezze d'onda tali che

$$\ell = n \frac{\lambda}{2} \tag{2.2.1}$$

dove ℓ è la lunghezza dell'onda propagante. Possiamo scrivere $\lambda = c'/\nu$, dove c' è la velocità della luce nel mezzo e ν la frequenza. Allora

$$\ell = \frac{nc'}{2\nu} \implies \nu = \frac{nc'}{2\ell}$$
 (2.2.2)

In un intervallo di frequenze $\Delta \nu$ vi sono Δn modi di oscillazione, legati dalla relazione

$$\Delta \nu = \Delta n \frac{c'}{2\ell} \qquad \Longrightarrow \qquad \Delta n = \frac{2\ell}{c'} \Delta \nu \tag{2.2.3}$$

L'energia associata ai modi è invece data da (ricordiamo che stiamo trattando fotoni):

$$E = h\nu\overline{n}_{BE}\Delta n = h\nu\frac{1}{e^{h\nu/kT} - 1}\Delta n \qquad (2.2.4)$$

Consideriamo quindi le frequenze per cui $h\nu \ll kT$: sviluppando l'esponenziale al primo ordine otteniamo perciò

$$E \simeq h\nu \frac{1}{\frac{h\nu}{kT}} \Delta n = kT \Delta n = kT \frac{2\ell}{c'} \Delta \nu$$
(2.2.5)

Il campo elettrico delle onde che si propagano ha una forma del tipo

$$\cos kx e^{i\omega t} = \frac{1}{2} \left[e^{i(kx+\omega t)} + e^{i(-kx+\omega t)} \right]$$

che appunto può essere scritto come sovrapposizione di un'onda progressiva (right) e una regressiva (left). Facciamo adesso l'ipotesi che l'energia sia equipartita tra le due onde, cioè

$$E_{\text{right}} = kT \frac{\ell}{c'} \Delta \nu$$
$$E_{\text{left}} = kT \frac{\ell}{c'} \Delta \nu$$

queste energie si scaricano sulle due resistenze di carico. Dato che siamo all'equilibrio termodinamico, i flussi di energia che vanno sui carichi devono essere compensati dai flussi di energia che dai carichi va verso la linea. Notando che il tempo impiegato dall'onda per attraversare le linea è $\tau = \ell/c'$, possiamo scrivere la potenza sviluppata:

$$P = \frac{E}{\tau} = kT \frac{\ell}{c'} \Delta \nu \frac{c'}{\ell} = kT \Delta \nu$$
(2.2.6)

Consideriamo adesso il circuito equivalente alla singola resistenza R: un generatore di tensione V tale che $\overline{V}(t) = 0, \overline{V^2}(t) \neq 0$ con resistenza interna R, con in serie un filtro che lascia passare un certo intervallo $\Delta \nu$ di frequenze, chiuso su una resistenza di carico R. Indicando con I la corrente che circola nel circuito, abbiamo che la potenza dissipata nella resistenza (che deve essere uguale alla potenza sviluppata calcolata in equazione 2.2.6) è

$$\overline{P_d} = R\overline{I^2} \stackrel{!}{=} kT\Delta\nu \tag{2.2.7}$$

La legge di Ohm ci dice inoltre che V = 2RI, allora abbiamo

$$\overline{V^2} = 4R(R\overline{I^2}) = 4RkT\Delta\nu \tag{2.2.8}$$

che è esattamente il risultato del teorema di Nyquist. Fissiamo ad esempioT=300 K, $k=1.23\cdot 10^{-23}$ J/K, R=1 MΩ, $\Delta\nu=1$ MHz. Allora

$$(\overline{V_{\Delta\nu}^2})^{1/2} \simeq 120 \ \mu \text{V}$$

Una conseguenza importante del teorema di Nyquist è che il rumore è generato solamente dagli elementi passivi del circuito. Consideriamo ad esempio il seguente circuito: un generatore di tensione ($\overline{V}_{\Delta\nu} = 0, \overline{V^2}_{\Delta\nu} \neq 0$) con resistenza interna R, in serie ad un filtro che lascia passare un intervallo di frequenze $\Delta\nu$ e un'impedenza complessa Z = X + iY. Vogliamo valutare il rumore $\overline{V^2}_Z$ prodotto da Z. La potenza dissipata sull'impedenza è data da

$$P_Z = \frac{1}{2}(IZ)I^* + \frac{1}{2}(IZ)^*I = \frac{1}{2}|I|^2(Z + Z^*) = X|I|^2$$
(2.2.9)

dove I è la corrente (in forma fasoriale) che scorre nel circuito. Dalla legge di Ohm si ottiene

$$I = \frac{V_R}{R+Z} = \frac{V_R}{(R+X) + iY} \implies |I|^2 = \frac{V_R^2}{(R+X)^2 + Y^2}$$
(2.2.10)

che sostituita nella (2.2.9) restituisce

$$P_Z = \frac{V_R^2}{(R+X)^2 + Y^2} X \tag{2.2.11}$$

La potenza dissipata sulla resistenza R del generatore è invece $P_R = R|I|^2$ dove stavolta si ha

$$I = \frac{V_Z}{(R+X) + iY} \implies |I|^2 = \frac{V_Z^2}{(R+X)^2 + Y^2}$$
 (2.2.12)

 $\operatorname{cioè}$

$$P_R = \frac{V_Z^2}{(R+X)^2 + Y^2} R \tag{2.2.13}$$

All'equilibrio termodinamico $\overline{P}_Z=\overline{P}_R:$

$$\frac{\overline{V^2}_Z R}{(R+X)^2 + Y^2} = \frac{\overline{V^2}_R X}{(R+X)^2 + Y^2} \qquad \Longrightarrow \qquad \overline{V^2}_Z R = \overline{V^2}_R X$$

cioè

$$\overline{V^2}_Z = \overline{V^2}_R \frac{X}{R} = \frac{X}{R} 4RkT\Delta\nu = 4XkT\Delta\nu$$
(2.2.14)

come volevasi dimostrare, il rumore dipende solo dalla parte reale dell'impedenza Z. Un altro risultato importante raggiunto da Einstein è il **teorema di fluttuazione-dissipazione**, che afferma che le fluttuazioni sono dovute unicamente agli elementi dissipativi del sistema (NB: non si applica solo ai circuiti).

Capitolo 3

Interazione radiazione-materia

3.1 Sistemi a due livelli

Supponiamo di avere un materiale caratterizzato da atomi che possono assumere due livelli discreti, lo stato fondamentale $|2\rangle$ e lo stato eccitato $|1\rangle$. Facciamo incidere sul sistema dei fotoni ad energia $h\nu$ uguale al gap energetico tra i due livelli: $h\nu = E_1 - E_2$. Il sistema è all'equazione termodinamico e le popolazioni sono tali che

$$\frac{N_1^0}{N_2^0} = \frac{g_1}{g_2} e^{-(E_1 - E_2)/kT} = \frac{g_1}{g_2} e^{-h\nu/kT}$$
(3.1.1)

In particolare useremo le densità

$$\frac{n_1^0}{n_2^0} = \frac{g_1}{g_2} e^{-h\nu} kT \tag{3.1.2}$$

Caratterizziamo la radiazione attraverso l'intensità I, definità come il flusso di energia per unità di tempo, I = cu, con u la densità di energia delle onde EM. L'intesità si può scrivere anche come $I = Fh\nu$, dove $F = cu/h\nu$ è il flusso di fotoni per unità di tempo e di superficie. La variazione di intensità all'interno del materiale è data dalla legge dI = -kIdz, da cui $I(z) = I(0)e^{-kz}$, dove k prende il nome di *coefficiente di assorbimento* (supposto costante). Abbiamo dunque due tipi di processi: *l'assorbimento*, in cui un atomo nello stato fondamentale assorbe un fotone e passa allo stato eccitato. Per questo processo, possiamo scrivere un'equazione di rate:

$$\frac{\mathrm{d}n_1}{\mathrm{d}t}\Big|_{\mathrm{ass}} = Fn_2\sigma_{2\to1} = \frac{cu}{h\nu}n_2\sigma_{2\to1} \equiv B_{2\to1}un_2$$

$$\frac{\mathrm{d}n_2}{\mathrm{d}t}\Big|_{\mathrm{ass}} = -\frac{\mathrm{d}n_1}{\mathrm{d}t}\Big|_{\mathrm{ass}}$$
(3.1.3)

Il secondo processo è *l'emissione indotta*, cioè un atomo eccitato emette un fotone e va nel fondamentale. L'equazione di rate del processo è

$$\frac{\mathrm{d}n_2}{\mathrm{d}t}\Big|_{\mathrm{em.ind}} = \sigma_{1\to 2}Fn_1 \equiv B_{1\to 2}un_1$$

$$\frac{\mathrm{d}n_1}{\mathrm{d}t}\Big|_{\mathrm{em.ind}} = -\frac{\mathrm{d}n_2}{\mathrm{d}t}\Big|_{\mathrm{em.ind}}$$
(3.1.4)

Allora

$$\frac{\mathrm{d}n_1}{\mathrm{d}t} = \left. \frac{\mathrm{d}n_1}{\mathrm{d}t} \right|_{\mathrm{ass}} + \left. \frac{\mathrm{d}n_1}{\mathrm{d}t} \right|_{\mathrm{em.ind}} = B_{2\to1} u n_2 - B_{1\to2} u n_1 \tag{3.1.5}$$

Nello stato stazionario

$$0 = \frac{\mathrm{d}n_1}{\mathrm{d}t} = B_{2\to1} u n_2^0 - B_{1\to2} u n_1^0 \implies B_{2\to1} n_2^0 = B_{1\to2} n_1^0 \tag{3.1.6}$$

cioè

$$\frac{n_1^0}{n_2^0} = \frac{B_{2\to1}}{B_{1\to2}} \tag{3.1.7}$$

Quest'espressione non dipende dalla temperatura, quindi non può essere ricondotta alla legge (3.1.2), quindi manca qualcosa. Einstein ipotizzò un terzo tipo di processo, *l'emissione spontanea* (cioè senza bisogno di radiazione incidente), descritta dall'equazione di rate

$$\left. \frac{\mathrm{d}n_1}{\mathrm{d}t} \right|_{\mathrm{em.sp}} = -A_{1\to 2}n_1 \implies n_1(t) = n_1(0)e^{-A_{1\to 2}t} \tag{3.1.8}$$

Adesso

$$\frac{\mathrm{d}n_1}{\mathrm{d}t} = \left. \frac{\mathrm{d}n_1}{\mathrm{d}t} \right|_{\mathrm{ass}} \left| + \left. \frac{\mathrm{d}n_1}{\mathrm{d}t} \right|_{\mathrm{em.ind.}} + \left. \frac{\mathrm{d}n_1}{\mathrm{d}t} \right|_{\mathrm{em.sp.}} = B_{1\to2}un_2 - B_{1\to2}un_1 - A_{1\to2}n_1 \tag{3.1.9}$$

Imponendo lo stato stazionario si ottiene

$$B_{2\to 1}n_2^0 u = (B_{1\to 2}u + A_{1\to 2})n_1^0 \tag{3.1.10}$$

da cui

$$\frac{n_1^0}{n_2^0} = \frac{B_{2\to1}u}{B_{1\to2}u + A_{1\to2}} = \frac{B_{2\to1}\frac{8\pi h\nu^3}{c^3}\frac{1}{e^{h\nu/kT} - 1}}{B_{1\to2}\frac{8\pi h\nu^3}{c^3}\frac{1}{e^{-h\nu/kT} - 1} + A_{1\to2}}$$
(3.1.11)

dove abbiamo sostituito l'espressione della densità di energia del corpo nero. Imponendo che questa relazione sia uguale a $e^{h\nu/kT}$ otteniamo la relazione

$$A_{1\to2} = \frac{8\pi h\nu^3/c^3}{e^{h\nu/kT} - 1} \left(B_{2\to1} e^{h\nu/kT} - B_{1\to2} \right)$$
(3.1.12)

dato che $A_{1\rightarrow 2}$ deve essere indipendente dalla temperatura, deve necessariamente essere $B_{2\rightarrow 1} = -B_{1\rightarrow 2}$, quindi

$$A_{1\to 2} = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} B_{2\to 1} \tag{3.1.13}$$

Rispetto all'emissione indotta, caratterizzata da un rate proporzionale alla densità di energia u e al flusso di fotoni F, con i fotoni emessi indistinguibili da quelli incidenti, l'emissione spontanea è indipendente da u e F ed è caratterizzata da un'emissione isotropa.

Emissione indotta

L'emissione indotta, in particolare come un materiale possa assorbire un fotone ed emetterne due o più, può essere spiegata facilmente tramite la seconda quantizzazione. Nel nostro caso, useremo la trattazione semiclassica (atomi quantizzati, campi classici).

Le Hamiltoniane che consideriamo conservano la parità. Per spiegare l'emissione indotta, l'atomo dovrebbe avere un momento di dipolo $\mathbf{d} = e\mathbf{r}$. L'operatore \mathbf{d} è dispari, quindi il suo valor medio su stati aventi la stessa parità è nullo: in particolare, indicando con $|1\rangle$, $|2\rangle$ il primo eccitato e il fondamentale dell'atomo considerato, avremo

$$\langle 2|e\mathbf{r}|2\rangle = 0 \langle 1|e\mathbf{r}|2\rangle = 0$$

Quindi teoricamente non ci sarebbe alcun dipolo. Supponiamo allora che il campo elettrico esterno induca una sovrapposizione degli stati: $|\psi\rangle = \alpha |1\rangle + \beta |2\rangle$. Si ha

$$\langle \psi | \mathbf{d} | \psi \rangle = [\alpha^* \langle 1 | + \beta^* \langle 2 |] \mathbf{er} [[\alpha | 1 \rangle + \beta | 2 \rangle] =$$

= $\alpha^* \beta \langle 1 | \mathbf{er} | 2 \rangle + \beta^* \alpha \langle 2 | \mathbf{er} | 1 \rangle \neq 0$

Concludiamo che è il campo elettrico che perturba il sistema ad indurre un dipolo elettrico nell'atomo.

3.2 Laser

Un laser è costituito da un sistema a due livelli su cui incide della radiazione a frequenza ν . L'equazione che descrive la variazione della densità di popolazione nei due livelli è data, in termini del flusso di fotoni, da

$$\frac{\mathrm{d}n_1}{\mathrm{d}t} = \sigma_{2\to 1}Fn_2 - \sigma_{1\to 2}Fn_1 - A_{12} = \sigma Fn_2 - \sigma Fn_1 - A_{12}n_1 \tag{3.2.1}$$

Nello stato stazionario si ha

$$\frac{\mathrm{d}n_1}{\mathrm{d}t} = \frac{\mathrm{d}n_2}{\mathrm{d}t} = 0 \qquad \longrightarrow \qquad \frac{n_1}{n_2} = \frac{\sigma F}{\sigma F + A_{12}} \tag{3.2.2}$$

Se F = 0, $n_1 = 0$, $n_2 = n$, cioè solamente lo stato fondamentale è occupato; il sistema si trova a temperatura T = 0. Per $\sigma F \gg A_{12}$ si ha $n_1 = n_2$, quindi siamo nella situazione per cui $T = \infty$. Tramite la radiazione stiamo quindi manipolando il sistema.

Consideriamo adesso un materiale (a forma di parallelepipedo) di superficie S = 1. Studiamo come varia il numero di fotoni a causa dei tre processi che conosciamo. Nell'intervallo di tempo dt, il volume attraversato dai fotoni è V = Scdt = cdt. Allora per l'assorbimento si ha

$$dF|_{ass} = -c \frac{dn_1}{dt} dt = -c dt \sigma F n_2 \quad \longrightarrow \quad dF|_{ass} = -\sigma c F n_2 dt \tag{3.2.3}$$

Analogamente per l'emissione indotta:

$$\mathrm{d}F|_{\mathrm{e.i.}} = \sigma c F n_1 \mathrm{d}t \tag{3.2.4}$$

Per quanto riguarda l'emissione spontanea, supponiamo che la probabilità che un fotone emesso per questo tipo di processo abbia la stessa direzione di quelli emessi per induzione sia trascurabile (i.e. basta fare in modo che l'angolo solido su cui andiamo a rivelare i fotoni emessi per induzione sia molto piccolo). Allora si ha

$$\frac{\mathrm{d}F}{\mathrm{d}t} = -\sigma cF n_2 + \sigma cF n_1 = -\sigma c(n_2 - n_1)F \tag{3.2.5}$$

Tipicamente $\frac{n_1^0}{n_2^0} = e^{-(E_1 - E_2)/kT} < 1$, quindi $n_1^0 < n_2^0$, cioè il flusso di fotoni diminuisce. Se invece il sistema si trova a temperatura T < 0, allora dF > 0.

3.3 Sistemi a tre livelli

Consideriamo adesso un sistema a tre livelli: il fondamentale $|2\rangle$, il primo eccitato $|1\rangle$ e il secondo eccitato $|3\rangle$. Inizialmente il sistema è a temperatura T = 0, quindi tutti gli atomi sono nello stato fondamentale. Tramite un processo di *pompaggio ottico*, supponiamo di poter portare degli atomi dallo stato fondamentale al secondo eccitato. In questa situazione si innesceranno i processi di emissione ed assorbimento che modificheranno le densità di popolazione dei tre livelli: le equazioni di rate saranno quindi

$$\frac{dn_3}{dt} = Pn_2 - A_{31}n_3 - A_{32}n_3$$

$$\frac{dn_1}{dt} = A_{31}n_3 - A_{12}n_1$$

$$\frac{dn_2}{dt} = -Pn_2 + A_{32}n_3 + A_{12}n_2$$
(3.3.1)

dove P è un coefficiente caratteristico della pompa. Imponendo ancora una volta lo stato stazionario otteniamo:

$$n_{1} = \frac{A_{31}}{A_{12}} n_{3}$$

$$n_{2} = \frac{A_{31} + A_{32}}{P} n_{3} = \frac{A_{31} + A_{32}}{A_{31}} \frac{A_{12}}{P} n_{1}$$
(3.3.2)

da cui otteniamo la relazione

$$\frac{n_1}{n_2} = \frac{A_{31}P}{A_{12}(A_{31} + A_{32})} = \frac{P}{A_{12}(1 + A_{32}/A_{31})}$$
(3.3.3)

Se $P \ll A_{12}$, si ha $n_1 > n_2$, ovvero il sistema si trova ad una temperatura negativa.

3.4 Maser

Un maser (Microwave Amplified Stimulated Emission Radiation) è un sistema a tre livelli ($|3\rangle$ fondamentale, $|2\rangle$ primo eccitato, $|1\rangle$ secondo eccitato). Indichiamo con $E_{12} = E_1 - E_2$ e $E_{23} = E_2 - E_3$ i gap energetici tra i livelli. Nello stato stazionario si ha

$$\frac{n_1^0}{n_2^0} = e^{-E_{12}/kT}$$

$$\frac{n_2^0}{n_3^0} = e^{-E_{23}/kT}$$
(3.4.1)

In termini del flusso di fotoni si ha

$$\frac{n_1}{n_2} = \frac{\sigma F}{\sigma F + A_{12}} \to 1 \qquad \text{per } F \to \infty \tag{3.4.2}$$

Nelle microonde, $E \ll kT$, allora sviluppando si ha

$$n_{1}^{0} = n_{2}^{0} e^{-E_{12}/kT} \simeq n_{2}^{0} \left(1 - \frac{E_{12}}{kT} \right)$$

$$n_{3}^{0} = n_{2}^{0} e^{E_{23}/kT} \simeq n_{2}^{0} \left(1 + \frac{E_{23}}{kT} \right)$$
popolazioni iniziali
$$(3.4.3)$$

Dopo aver applicato la pompa:

$$n_{1} = n_{3} = \frac{n_{1}^{0} + n_{3}^{0}}{2} = \frac{1}{2} \left[n_{2}^{0} \left(1 - \frac{E_{12}}{kT} \right) + n_{2}^{0} \left(1 + \frac{E_{12}}{kT} \right) \right] = n_{2}^{0} \left(1 + \frac{1}{2} \frac{E_{23} - E_{12}}{kT} \right)$$
(3.4.4)

Se $E_{23} > E_{12}$ allora $n_1 > n_2^0$, cioè abbiamo realizzato un'inversione tra gli stati $|1\rangle \in |2\rangle$, mentre se $E_{23} < E_{12}$, allora $n_2^0 > n_3$, cioè abbiamo realizzato un'inversione tra gli stati $|2\rangle \in |3\rangle$.

3.5 Laser in cavità ottica

Poniamo adesso un laser a due livelli in una cavità ottica, costituita da quattro specchi (tre di riflettività R = 1 e uno, collineare alla direzione di emissione dei fotoni, di riflettività $R \leq 1$. Nel laser è stata realizzata l'inversione di popolazione. Il sistema si mantiene autonomamente, in quanto la probabilità di attraversare lo specchio non perfettamente riflettente è molto piccola. Il primo fotone che innesca il processo decade ovviamente per emissione spontanea.

La perdità di fotoni all'interno della cavità è descritta dall'equazione

$$\left. \frac{\mathrm{d}F}{\mathrm{d}t} \right|_{\mathrm{perdita}} = -\frac{F}{\tau_c} \qquad \Longrightarrow \qquad F = F_0 e^{-t/\tau_c} \tag{3.5.1}$$

Supponiamo dunque che l'evoluzione globale possa essere descritta dalla legge

$$\frac{\mathrm{d}F}{\mathrm{d}t} = \sigma c (n_1 - n_2)F - \frac{1}{\tau_c}F \tag{3.5.2}$$

Le equazioni per n_1 e n_2 saranno invece

$$\frac{\mathrm{d}n_1}{\mathrm{d}t} = P - \frac{n_1}{\tau_s} - \sigma F n_1 + \sigma F n_2 \tag{3.5.3}$$

$$\frac{\mathrm{d}n_2}{\mathrm{d}t} = \frac{n_1}{\tau_s} + \sigma F n_1 - \sigma F n_2 \tag{3.5.4}$$

dove P è il coefficiente di pompaggio
e τ_s è l'inverso del coefficiente di emissione spontanea. Possiamo anche scrivere

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}(n_1 - n_2) = P - 2\frac{n_1}{\tau_s} - 2\sigma F(n_1 - n_2)$$
(3.5.5)

Posti $D = n_1 - n_2$, $N = n_1 + n_2$ (in particolare, $n_1 = (D + N)/2$), sostituendo si ottiene:

$$\frac{\mathrm{d}D}{\mathrm{d}t} = P - \frac{D+N}{\tau_s} - 2\sigma F D = -2\sigma F D - \frac{1}{\tau_s} (D-D_0)$$
(3.5.6)

dove

$$D_0 = \tau_s \left(P - \frac{N}{\tau_s} \right)$$

Abbiamo quindi un sistema di due equazioni non lineari accoppiate:

$$\begin{cases} \frac{\mathrm{d}F}{\mathrm{d}t} = \sigma cDF - \frac{F}{\tau_c} \\ \frac{\mathrm{d}D}{t} = -2\sigma DF - \frac{1}{\tau_s}(D - D_0) \end{cases}$$
(3.5.7)

Nello stato stazionario si ha per la prima equazione

$$\left(\sigma c D - \frac{1}{\tau_c}\right) F = 0 \quad \Longrightarrow \quad \begin{cases} F = 0\\ D = \frac{1}{\sigma c \tau_s} \equiv D_s \end{cases}$$
(3.5.8)

mentre per la seconda

$$D = D_0 \tag{3.5.9}$$

Una prima soluzione stazionaria è pertanto data da $D = D_0, F = 0$. La seconda soluzione invece è

$$F = \frac{1}{2\sigma\tau_s} \frac{D_0 - D_s}{D_s} = \frac{1}{2\sigma\tau_s} \left(\frac{D_0}{D_s} - 1\right) \equiv \frac{1}{2\sigma\tau_s} (A - 1)$$
(3.5.10)

dove $A = D_0/D_s$. Poiché F deve essere positivo, si ha $D_0 > D_s$. Abbiamo appurato che le soluzioni non sono uniche. Considerando le fluttuazioni, si ha però che la prima

Abbiamo appurato che le soluzioni non sono uniche. Considerando le fluttuazioni, si ha però che la prima soluzione non è stabile, mentre la seconda lo è.

Esempio 4.

Consideriamo un laser a rubino a tre livelli descritto dalle note equazioni:

$$\frac{\mathrm{d}n_3}{\mathrm{d}t} = Pn_2 - Pn_3 - (\gamma_{32} + \gamma_{31})n_3$$

$$\frac{\mathrm{d}n_1}{\mathrm{d}t} = \gamma_{31}n_3 - \gamma_{12}n_1 - \sigma F(n_1 - n_2)$$

$$\frac{\mathrm{d}n_2}{\mathrm{d}t} = -Pn_2 + Pn_3 + \gamma_{32}n_3 + \gamma_{12}n_1 + \sigma F(n_1 - n_2)$$

Supponiamo $\gamma_{31} \gg P, \gamma_{32}$. In questo limite, n_3 raggiunge rapidamente lo stato stazionario:

$$n_3 = \frac{P}{P + \gamma_{32} + \gamma_{31}} n_2 \simeq \frac{P}{\gamma_{31}} n_2$$

che sostituito nelle altre due equazioni porta a

$$\begin{aligned} \frac{\mathrm{d}n_1}{\mathrm{d}t} &= Pn_2 - \gamma_{12}n_1 - \sigma F(n_1 - n_2) \\ \frac{\mathrm{d}n_2}{\mathrm{d}t} &= -Pn_2 + \frac{P^2}{\gamma_{31}}n_2 + \frac{\gamma_{32}P}{\gamma_{31}}n_2 + \gamma_{12}n_1 + \sigma F(n_1 - n_2) = \\ &= -P\left(1 - \frac{P}{\gamma_{31}} - \frac{\gamma_{32}}{\gamma_{31}}\right)n_2 + \gamma_{12}n_2 + \sigma F(n_1 - n_2) \end{aligned}$$

Con le sostituzioni

$$n_1 - n_2 = D$$

 $n_1 + n_2 + n_3 = n_1 + n_2 + \frac{P}{\gamma_{31}}n_2 \simeq n_1 + n_2 = N$

da cui

$$n_1 = \frac{D+N}{2}$$
$$n_2 = \frac{N-D}{2}$$

l'equazione si può riscrivere nella forma:

$$\frac{\mathrm{d}D}{\mathrm{d}t} = -\frac{1}{\tau_D}(D - D_0) - 2\sigma FD$$
(3.5.11)

3.6 Teoria a bande nei solidi

Nei solidi, gli elettroni più interni di ogni atomo non vengono modificati quando questi si legano nel formare la struttura del solido. Drude proponeva per gli elettroni esterni un modello di gas di elettroni liberi, che tradotto nel linguaggio quantistico diventa onde piane, descritte da funzioni d'onda del tipo $\psi(x) = e^{ikx}$, aventi energia $E \equiv E(k) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$. Il grafico E - k è dunque una parabola e, in accordo con il limite della distribuzione di Fermi-Dirac per $T \to 0$, gli elettroni occuperanno tutti i livelli di energia tali che $0 \le u \le \mu_F^0$. Il modello di Drude assume che il potenziale esterno sia nullo nella zona in cui si estende il solido; qui assumeremo, per semplicità di trattare solidi ideali, infinitamente estesi. In realtà, in corrispondenza degli atomi, il potenziale diverge, ed è periodico. Se a è il passo reticolare, varrà che V(x + a) = V(x). Nel caso di potenziale periodico vale il teorema di Kronig-Pennies, che risolve analiticamente l'equazione di Schrödinger per una successione infinita di barriere di potenziali equidistanti (di passo a) imponendo la continuità e la derivabilità della funzione d'onda ad ogni discontinuità. Graficando l'energia in funzione del numero d'onda, otteniamo che, grazie anche all'effetto tunnel, la soluzione ricalca per lunghi tratti la parabola caratteristica della particella libera. Tuttavia, in corrispondenza di punti equidistanti, essa diverge dalla parabola e compaiono dei gap di energia non permesse. Le deviazioni si hanno per $k = n \frac{\pi}{a}$. Concludiamo che esistono delle bande di energia permesse separate da gap di valori proibiti. Per capire l'origine fisica dei gap, consideriamo due atomi a distanza a e studiamo il moto di un elettrone (ossia un'onda piana). Generalmente, la soluzione è del tipo onda piana, quindi il contributo delle onde riflesse è trascurabile, questo perché le onde fanno interferenza distruttiva e di conseguenza si avrà solo la propagazione.

Tuttavia, per certi valori di k, l'interferenza sarà costruttiva e vi sarà onda riflessa del tipo e^{-ikx} . La soluzione sarà pertanto una sovrapposizione, $\psi(x) = Ae^{ikx} + Be^{-ikx}$. I valori di k per cui si ha interferenza costruttiva sono proprio $k = n\frac{\pi}{a}$, infatti il cammino ottico dell'onda è 2a e la condizione di interferenza costruttiva è

$$2a = n\lambda = \frac{2n\pi}{k} \qquad \Longrightarrow \qquad k = n\frac{\pi}{a} \tag{3.6.1}$$

Un risultato che generalizza ai potenziali periodici di tutti i tipi è il seguente

Teorema 3.6.1 (Bloch).

Le soluzioni dell'equazione di Schrödinger in presenza di un potenziale periodico V(x + a) = V(x) sono della forma

$$\psi_k(x) = u_k(x)e^{ikx} \tag{3.6.2}$$

 $\operatorname{con} u_k(x+a) = u_k(x).$

Dimostrazione.

Supponiamo che gli stati siano non degeneri. Prendiamo un solido unidimensionale infinito e lo chiudiamo a cerchio. Il solido ha N atomi, il passo reticolare è a e di conseguenza la circonferenza sarà data da L = Na. Dato che V(x + a) = V(x), avremo che $\psi(x + a) = C\psi(x)$, dove C sarà un fattore di fase $e^{i\varphi}$. Iterando il ragionamento avremo che $\psi(x + Na) = C^N \psi(x) \stackrel{!}{=} \psi(x)$, in quanto siamo tornati al punto di partenza. Allora

$$C^N = 1 \qquad \iff \qquad C = e^{i2\pi s/N}, \qquad s = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm N - 1$$
 (3.6.3)

quindi

$$\psi(x) = u_k(x)e^{i2\pi sx/Na} \equiv u_k(x)e^{ikx}, \qquad k = 2\pi \frac{s}{Na}$$
(3.6.4)

 $\operatorname{con} u_k(x+a) = u(x).$

Adesso eseguiremo un calcolo perturbativo per dimostrare che le funzioni d'onda del tipo $\psi(x) = e^{ikx} \pm e^{-ikx}$ danno luogo ai gap di energia. Nel punto critico $k = \pi/a$ esaminiamo le combinazioni

$$\psi_s = e^{i\pi x/a} + e^{-i\pi x/a} = 2\cos\left(\frac{\pi x}{a}\right)$$
$$\psi_a = e^{i\pi x/a} - e^{-i\pi x/a} = 2i\sin\left(\frac{\pi x}{a}\right)$$

Nel caso di onda piana la probabilità era uniforme, adesso invece dipende dalla posizione:

simmetriche e antisimmetriche di onde progressive e riflesse:

$$|\psi_s|^2 = 4\cos^2\left(\frac{\pi x}{a}\right)$$
$$|\psi_a|^2 = 4\sin^2\left(\frac{\pi x}{a}\right)$$

Prendiamo quindi un potenziale del tipo $V(x) = -V_0 \cos\left(\frac{2\pi x}{a}\right)$, che ha dei minimi in corrispondenza dei nuclei (a x = na), e lo usiamo come perturbazione all'Hamiltoniana dell'elettrone libero. Gli shift energetici saranno dati, per gli stati simmetrici e antisimmetrici, rispettivamente da

$$E_{s} = \langle \psi_{s} | V(x) | \psi_{s} \rangle$$

$$E_{a} = \langle \psi_{a} | V(x) | \psi_{a} \rangle$$
(3.6.5)

Supponiamo inoltre che il reticolo sia finito (N atomi) e si estenda da $-\frac{Na}{2}$ a $\frac{Na}{2}$, così non si avranno problemi nella normalizzazioni. Le funzioni d'onda normalizzate saranno quindi

$$\psi_s(x) = \sqrt{\frac{2}{Na}} \cos\left(\frac{\pi x}{a}\right), \qquad \psi_a(x) = \sqrt{\frac{2}{Na}} \sin\left(\frac{\pi x}{a}\right)$$
(3.6.6)

Calcoliamo quindi l'energia di gap $E_g \equiv E_s - E_a$:

$$E_{g} = E_{s} - E_{a} = -V_{0} \int_{-Na/2}^{Na/2} \cos\left(\frac{2\pi x}{a}\right) \left[|\psi_{s}(x)|^{2} - |\psi_{a}(x)|^{2}\right] dx = = -\frac{2V_{0}}{Na} \int_{-Na/2}^{Na/2} \cos\left(\frac{2\pi x}{a}\right) \left[\cos^{2}\left(\frac{\pi x}{a}\right) - \sin^{2}\left(\frac{\pi x}{a}\right)\right] dx = = -\frac{2V_{0}}{Na} \int_{-Na/2}^{Na/2} \cos^{2}\left(\frac{2\pi x}{a}\right) = -\frac{2V_{0}}{Na} \int_{-Na/2}^{Na/2} \frac{1}{2} \left[1 + \cos\left(\frac{4\pi x}{a}\right)\right] dx = = -V_{0} - \frac{V_{0}}{4N\pi} \sin\left(\frac{4\pi x}{a}\right) \Big|_{-Na/2}^{Na/2} = -V_{0} - \frac{V_{0}}{4N\pi} \left[\sin(2N\pi) + \sin(2N\pi)\right] = = -V_{0}$$
(3.6.7)

Dunque l'energia dello stato simmetrico è più bassa di quella dello stato antisimmetrico.

Un ulteriore considerazione che possiamo fare alla luce del teorema di Bloch è la seguente: sappiamo che il teorema ci dice che è possibile scrivere la funzione d'onda come $\psi_k(x) = u_k(x)e^{ikx}$ con $u_k(x)$ periodica. Se adesso eseguiamo una traslazione nei k, cioè scriviamo k = k' + g, con $g = 2\pi/a$, si ha

$$\psi_k(x+a) = u_k(x+a)e^{i(k'+g)x}e^{i(k'+g)a} = u_k(x)e^{ikx}e^{ik'a}e^{iga} = \psi_k(x)e^{ik'a}e^{iga}$$

Notando che $e^{iga} = e^{i2\pi} = 1$, otteniamo infine

$$\psi_k(x+a) = \psi_k(x)e^{ik'a}$$

cioè le funzioni d'onda differiscono per una fase. Quindi ritroviamo lo stesso comportamento delle funzioni d'onda se trasliamo k della quantità $g = 2\pi/a$. Possiamo dunque modificare il grafico E = E(k), traslando di multipli di g i vari pezzi in modo da avere tutto concentrato nella zona che si estende da $-\pi/a$ a π/a , detta zona di Brillauin. Avendo eseguito traslazioni nei k di multipli di g, la descrizione sarà perfettamente equivalente. Otterremo quindi una prima banda (che non viene traslata) detta banda fondamentale e tutte le altre di sopra saranno le bande eccitate.

Adesso dobbiamo determinare il numero di stati. Riorganizziamo idealmente il solido in un cerchio di circonferenza L = Na, con la condizione al bordo $\psi_k(x+L) = \psi_k(x)$ che per il teorema di Bloch diventa

$$e^{ik(x+L)}u_k(x+L) = e^{ikx}u_k(x) \longrightarrow e^{ikL} = 1$$

cioè $kL=2\pi r,$ con $r\in\mathbb{Z}.$ Segue che i valori di k sono discretizzati:

$$k = \frac{2\pi r}{L} \tag{3.6.8}$$

r deve essere però tale che $-\frac{\pi}{a} < k \leq \frac{\pi}{a}.$ Avremo dunque

$$k_{\min} = \frac{2\pi r_{\min}}{L} = -\frac{\pi}{a}, \qquad r_{\min} = -\frac{N}{2}$$
$$k_{\max} = \frac{2\pi r_{\max}}{L} = \frac{\pi}{a}, \qquad r_{\max} = \frac{N}{2}$$

Quindi il numero di stati accessibili ad un elettrone nella zona di Brillauin è N. Dato che l'elettrone può avere spin $\pm 1/2$, segue che il numero totale di stati è 2N.

A seconda di come gli elettroni occupano le bande di un solido, si può distinguere tra conduttori, semiconduttori e isolanti. Ovviamente gli elettroni che consideriamo sono quelli dello shell più esterno. Un metallo (conduttore) è caratterizzato dal fatto che la banda più esterna è occupata per metà, in un isolante invece la banda più esterna è totalmente occupata, e quindi gli elettroni non possono spostarsi, a meno che si riesca a portare un elettrone dalla banda di valenza a quella di conduzione. La facilità con cui si riesce a compiere questo processo ci consente di distinguere la categoria dei semiconduttori che, nonostante abbiano teoricamente piena la banda di valenza e dunque dovrebbero comportarsi da isolanti, già a temperature non troppo alte presentano elettroni nella banda di conduzione e quindi sono in grado di condurre.

3.7 Semiconduttori

Come nel caso degli isolanti, i semiconduttori a T = 0 presentano la banda di valenza completamente occupata e quella di conduzione vuota. L'energia di gap E_g tra le due bande è però molto piccola, quindi gli elettroni sono in grado di passare dalla banda di valenza a quella di conduzione a $T \gtrsim 0$. La conduzione nei semiconduttori può essere descritta sia come il moto degli elettroni promossi nella banda di conduzione. Questi, tuttavia, passando nella banda di conduzione, lasciano delle *lacune* nella banda di conduzione. Questo fenomeno può essere descritto da cariche positive che si muovono.

In situazione di banda di valenza piena (T = 0) si ha $\sum_{n} \mathbf{v}_{n} = 0$, dove la somma è fatta su tutti gli elettroni. Sarà nulla anche la corrente totale $-|e| \sum_{n} \mathbf{v}_{n} = 0$. A questo punto, creiamo una buca ℓ . Allora

$$-|e|\sum_{n\neq\ell}\mathbf{v}_n\neq 0$$

cioè la velocità e la corrente totale non sono più nulle. Possiamo scrivere

$$0 = -|e|\sum_{n} \mathbf{v}_{n} = -|e|\sum_{n \neq \ell} \mathbf{v}_{n} - |e|\mathbf{v}_{\ell} \implies |e|\mathbf{v}_{\ell} = -|e|\sum_{n \neq \ell} \mathbf{v}_{n}$$
(3.7.1)

Quindi la corrente dovuta a tutti gli elettroni è equivalente a quella di una carica positiva che si muove con velocità \mathbf{v}_{ℓ} . Nei semiconduttori avremo quindi una corrente di cariche negative nella banda di conduzione e una di cariche positive nella banda di valenza.

3.7.1 Massa effettiva

Elettroni e lacune si muovono con una massa che non è quella dell'elettrone libero. Per valori di k prossimi a zero (dove si ha il minimo dell'energia) si ha:

$$E(k) \simeq E(0) + \frac{1}{2} \left. \frac{\mathrm{d}^2 E}{\mathrm{d}k^2} \right|_{k=0} k^2 = E(0) + \frac{1}{2} \frac{\hbar^2 k^2}{m_e^*}$$
(3.7.2)

dove abbiamo introdotto la massa effettiva

$$\frac{1}{m_e^*} = \frac{1}{\hbar^2} \left. \frac{\mathrm{d}^2 E}{\mathrm{d}k^2} \right|_{k=0} \tag{3.7.3}$$

Nella zona centrale della banda sapevamo che il moto era di particella libera, quindi

$$E(k) = \frac{1}{2} \frac{\hbar^2 k^2}{m_e} \qquad \Longrightarrow \qquad m_e^* = m_e \tag{3.7.4}$$

A bordo banda $(k = \pm \pi/a)$ si ha invece

$$E(k) = E\left(\pm\frac{\pi}{a}\right) + \frac{1}{2} \left.\frac{\mathrm{d}^2 E}{\mathrm{d}k^2}\right|_{k=\pm\pi/a} \left(k \mp \frac{\pi}{a}\right)^2 \tag{3.7.5}$$

Anche in questo caso definiamo

$$\frac{1}{m_{e,h}^*} = \frac{1}{\hbar^2} \left. \frac{\mathrm{d}^2 E}{\mathrm{d}k^2} \right|_{k=\pm\pi/a}$$
(3.7.6)

e osserviamo che nella banda di valenza $k = \pi/a$ è un massimo, quindi $m_e^* < 0$, mentre nella banda di conduzione esso è un minimo, quindi $m_e^* > 0$.

3.7.2 Moto di un elettrone

Descriviamo più realisticamente l'elettrone mediante un pacchetto d'onda:

$$\psi(\mathbf{r},t) = \int_{\mathbf{k}_0 - \Delta \mathbf{k}}^{\mathbf{k}_0 + \Delta \mathbf{k}} A(\mathbf{k}) e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)} d\mathbf{k}$$
(3.7.7)

Il pacchetto non si muove più con la velocità di vase $v_f = \frac{\omega}{k}$, bensì con la velocità di gruppo $v_g = \frac{d\omega}{dk}$ $\frac{1}{\hbar}\frac{\mathrm{d}E}{\mathrm{d}k}.$ In termini vettoriali:

$$\mathbf{v}_g = \left[\mathbf{\nabla}_{\mathbf{k}} \omega(\mathbf{k}) \right]_{\mathbf{k} = \mathbf{k}_0} = \frac{\mathbf{p}_0}{m} \tag{3.7.8}$$

dove

$$\frac{\mathbf{p}_0}{m} = \frac{1}{m} \langle \psi | -i\hbar \nabla_{\mathbf{r}} | \psi \rangle \tag{3.7.9}$$

Applichiamo adesso un campo elettrico \mathcal{E}_0 . Indichiamo con q = -|e| la carica dell'elettrone. Sotto l'azione del campo, l'energia dell'elettrone varia della quantità

$$dE = q\mathcal{E}_0 dx_g = q\mathcal{E}_0 v_g dt$$

$$dE = \hbar d\omega = \hbar \frac{d\omega}{dk} dk = \hbar v_g dk$$
(3.7.10)

da cui

$$q\mathcal{E}_0 v_g \mathrm{d}t = \hbar \omega \mathrm{d}k \qquad \Longrightarrow \qquad q\mathcal{E}_0 = \hbar \frac{\mathrm{d}k}{\mathrm{d}t}$$
(3.7.11)

Ricordando che $v_g = \frac{1}{\hbar} \frac{\mathrm{d}E}{\mathrm{d}k}$, si ha

$$\frac{\mathrm{d}v_g}{\mathrm{d}t} = \frac{1}{\hbar} \frac{\mathrm{d}^2 E}{\mathrm{d}k \mathrm{d}t} = \frac{1}{\hbar} \frac{\mathrm{d}^2 E}{\mathrm{d}k^2} \frac{\mathrm{d}k}{\mathrm{d}t} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{\mathrm{d}^2 E}{\mathrm{d}k^2} q \mathcal{E}_0 = \frac{q \mathcal{E}_0}{m_e^*} \tag{3.7.12}$$

Troviamo dunque l'equazione

$$m_e^* \frac{\mathrm{d}v_g}{\mathrm{d}t} = q\mathcal{E}_0 \tag{3.7.13}$$

Nella massa effettiva è considerata già la reazione vincolare che impone il reticolo, quindi l'equazione da risolvere è effettivamente la (3.7.13). Per i metalli si ottiene che $m_e^* = m_e$, quindi il modello di Drude è ancora valido. Per i semiconduttori dobbiamo correggere l'espressione tipica della conducibilità

$$\sigma = \frac{ne^2}{m_e^*} \tau_c \tag{3.7.14}$$

per tener conto anche del contributo delle lacune. Abbiamo visto che per le lacune l'equazione del moto è

$$\frac{\mathrm{d}v_\ell}{\mathrm{d}t} = -\frac{|e|\mathcal{E}_0}{m_e^*} \tag{3.7.15}$$

Per la corrente si ha

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}(|e|v_{\ell}) = -\frac{|e|^2 \mathcal{E}_0}{m_e^*} = \frac{1}{m_h^*} |e|^2 \mathcal{E}_0$$
(3.7.16)

dove abbiamo definito $m_h^* = -m_e^*$ (massa della lacuna). Dato che nella banda di valenza $m_e^* < 0$, risolviamo il problema passando alla trattazione delle lacune, per le quali $m_h^* > 0$ (nella stessa zona). Il termine correttivo della conducibilità sarà quindi

$$\sigma_p = \frac{pe^2}{m_h^*} \tau_{c,p} \tag{3.7.17}$$

3.7.3Oscillazioni di Bloch

$$\begin{cases} q\mathcal{E}_0 = \hbar \frac{\mathrm{d}k}{\mathrm{d}t} \\ v_g = \frac{1}{\hbar} \frac{\mathrm{d}E}{\mathrm{d}k} \end{cases} \tag{3.7.18}$$

A $k = \pi/a$ c'è una componente di onde riflesse che fa sì che l'elettroni salti da $k = \pi/a$ a $k = -\pi/a$ (riflessione di Bragg). Dato che si tratta di oscillazioni, possiamo descrivere la dipendenza E - k come $E(k) = A \sin(ka)$. Allora:

$$v_g = \frac{1}{\hbar} Aa \cos(ka), \qquad \qquad k(t) = \frac{q\mathcal{E}_0}{\hbar}t \qquad (3.7.19)$$

Quindi

$$x_{g}(t) = \int_{0}^{t} v_{g}(t) dt = \int_{0}^{t} \frac{Aa}{\hbar} \cos\left(\frac{qa\mathcal{E}_{0}}{\hbar}t\right) dt =$$

$$= \frac{Aa}{\hbar} \frac{\hbar}{qa\mathcal{E}_{0}} \sin\left(\frac{qa\mathcal{E}_{0}}{\hbar}t\right) = \frac{A}{q\mathcal{E}_{0}} \sin\left(\frac{qa\mathcal{E}_{0}}{\hbar}t\right) =$$

$$= \frac{A}{q\mathcal{E}_{0}} \sin\left(2\pi \frac{t}{T_{B}}\right)$$
(3.7.20)

dove $T_B = \frac{h}{qa\mathcal{E}_0}$ è il tempo caratteristico di Bloch. Quindi l'elettrone oscilla secondo una legge sinusoidale di periodo T_B .

3.8 Semiconduttori estrinseci

La conducibilità di un semiconduttore può essere incrementata tramite un processo di drogaggio. Il drogaggio consiste nell'inserire nella struttura del semiconduttore delle impurità di un materiale, in generale pentavalente o trivalente.

Se inseriamo un elemento pentavalente (e.g. As), si ha un drogaggio con *donori*: quattro elettroni dell'arsenico completano i legami con gli atomi del semiconduttore (e.g. Ge) circostanti, mentre il quinto rimane più o meno libero. Usando un modello idrogenoide, sappiamo che l'energia degli stati legati è

$$E_n = -\frac{1}{(4\pi\varepsilon_0)^2} \frac{m_e e^4}{\hbar^2} \frac{1}{n^2}$$
(3.8.1)

Dobbiamo apportare alcune modifiche: la prima è $\varepsilon_0 \mapsto \varepsilon_r \varepsilon_0$, in quanto non siamo nel vuoto. Un'altra modifica è $m_e \mapsto m_e^*$, quindi

$$E_n = -\frac{1}{(4\pi\varepsilon_r\varepsilon_0)^2} \frac{m_e^* e^4}{\hbar^2} \frac{1}{n^2}$$
(3.8.2)

Dato che per il germanio $\varepsilon_r = 16$, otteniamo che l'energia di legame dell'elettrone spaiato dell'arsenico è $E_1 \simeq -0.01$ eV, quindi è molto piccola. Possiamo anche calcolare il raggio dell'orbita come multiplo del raggio di Bohr:

$$a_B = 4\pi\varepsilon_0 \frac{\hbar^2}{m_e e^2} \tag{3.8.3}$$

Ottenendo

$$a_{As} = 4\pi\varepsilon_r\varepsilon_0 \frac{\hbar^2}{m_e^* e^2} = \varepsilon_r \frac{m_e}{m_e^*} a_B \simeq 80 a_B \tag{3.8.4}$$

La presenza dei donori modifica la struttura a bande, infatti dobbiamo introdurre i livelli energetici dell'elettrone libero: i livelli aggiuntivi del donore sono molto vicini alla banda di conduzione del semiconduttore. Questo tipo di drogaggio viene chiamato drogaggio di tipo n.

Possiamo drogare il semiconduttore con impurità trivalenti, ottenendo un drogaggio con accettori o drogaggio di tipo p. Stavolta i livelli aggiuntivi dell'accettore sono molto vicini alla banda di valenza del semiconduttore. Si ottengono cambiamenti significativi nella conducibilità già con una densità di 10^{-6} impurità/atomi.

3.8.1 Livello di Fermi nei semiconduttori

In un semiconduttore instrinseco, il livello di Fermi si trova a metà del gap tra le bande. In un semiconduttore estrinseco, invece, si trova in prossimità dei livelli dei donori/accettori. μ_F dipende anche dalla temperatura: a T = 0, si trova a circa metà tra i livelli degli accettori/donori e la banda vicina, mentre ad alte temperature tende a raggiungere il centro del gap tra le bande di conduzione e valenza.

3.9 Statistiche di elettroni e buche

Consideriamo un semiconduttore intrinseco a una temperatura T qualunque, senza alcun campo esterno applicato. In questa configurazione, prendiamo un elettrone nella banda di conduzione avente energia $U = E_c + E_{\rm kin}$, dove E_c è l'estremo superiore dei valori energetici della banda di conduzione e $E_{\rm kin}$ è l'energia cinetica, $E_{\rm kin} = \frac{p^2}{2m_e^*}$. In prima approximazione, possiamo considerare l'elettrone come libero:

$$g_e(p)dp = 2\frac{4\pi p^2 dp}{h^3}$$

$$g_e(U)dU = \frac{4\pi}{h^3} (2m_e^*)^{3/2} \sqrt{U - E_c} dU$$
(3.9.1)

La densità degli elettroni nella banda di conduzione è data dunque da

$$n = \int_{E_c}^{+\infty} g(U)\overline{n}_{FD}(U)dU = \int_{E_c}^{+\infty} \frac{4\pi}{h^3} (2m_e^*)^{3/2} \sqrt{U - E_c} \frac{1}{e^{(U - \mu_F)/kT} + 1} dU$$
(3.9.2)

Nel limite $U - \mu_F \gg kT$, possiamo usare l'approssimazione di Boltzmann, ottenendo

$$n \simeq \frac{4\pi}{h^3} (2m_e^*)^{3/2} \int_{E_c}^{+\infty} \sqrt{U - E_c} e^{-(U - \mu_F)/kT} dU =$$

= $\frac{4\pi}{h^3} (2m_e^*)^{3/2} e^{-(E_c - \mu_F)/kT} \int_{E_c}^{+\infty} \sqrt{U - E_c} e^{-(U - E_c)/kT} dU$ (3.9.3)

Nell'ultimo passaggio abbiamo moltiplicato e diviso per $e^{-E_c/kT}$. Posto adesso $\frac{U-E_c}{kT} = x$, dU = kTdx, si ha, utilizzando l'integrale noto $\int_0^{+\infty} \sqrt{x}e^{-x}dx = \sqrt{\pi}/2$

$$n = \frac{2}{h^3} (2\pi m_e^* kT)^{3/2} e^{-(E_c - \mu_F)/kT} \equiv n_c e^{-(E_c - \mu_F)/kT}$$
(3.9.4)

dove $n_c = \frac{2}{h^3} (2\pi m_e^* kT)^{3/2}$ è la densità effettiva degli elettroni al fondo della banda di conduzione. Passiamo adesso a considerare la statistica delle lacune. Notiamo che la densità totale degli elettroni si può scrivere, per T > 0, come

$$n_{tot} = \int_0^{E_v} \overline{n}_{FD}(E) g_v(E) dE + \int_{E_c}^{+\infty} \overline{n}_{FD} g_c(E) dE$$
(3.9.5)

dove E_v indica il limite superiore dei valori energetici nella banda di valenza. Il primo integrale rappresenta il numero di elettroni nella banda di valenza, il secondo quello nella banda di conduzione. A T = 0 invece tutti gli elettroni sono nella banda di valenza, quindi

$$n_{tot} = \int_{0}^{E_{v}} g_{v}(E) \mathrm{d}E$$
 (3.9.6)

Essendo la densità costante, possiamo eguagliare le equazioni (3.9.5) e (3.9.6):

 $\int_0^{E_v} g_v(E) \mathrm{d}E = \int_0^{E_v} \overline{n}_{FD} g_v(E) \mathrm{d}E + \int_{E_c}^{+\infty} \overline{n}_{FD} g_c(E) \mathrm{d}E$

da cui

$$n = \int_{E_c}^{+\infty} \overline{n}_{FD} g_c(E) dE = \int_0^{E_v} (1 - \overline{n}_{FD}) g_v(E) dE \equiv p$$
(3.9.7)

dove p è la densità di lacune. Da questa relazione ricaviamo che l'occupazione media per le lacune è, in approssimazione di Boltzmann

$$\overline{n}_h = 1 - \overline{n}_e = 1 - \frac{1}{e^{(E-\mu_F)/kT} + 1} = \frac{1}{e^{-(E-\mu_F)/kT} + 1} \simeq e^{(E-\mu_F)/kT} = e^{(E-E_v)/kT} e^{(E_v - \mu_F)/kT}$$
(3.9.8)

Definiamo l'energia di una lacuna $E_h = -(E - E_v)$, quindi $\overline{n}_h = e^{-E_h/kT}e^{(E_v - \mu_F)/kT}$. Calcolando in maniera analoga al caso precedente l'integrale per p troviamo infine

$$p = n_v e^{-(\mu_F - E_v)/kT} \tag{3.9.9}$$

 con

$$n_v = \frac{2}{h^3} (2\pi m_h^* kT)^{3/2} \tag{3.9.10}$$

densità effettiva di lacune nella banda di valenza.

Imponendo l'uguaglianza p = n (valida solo per semiconduttori intrinseci), possiamo ricavare il valore di μ_F :

r

$$2\left(\frac{2\pi m_e^* kT}{h^2}\right)^{3/2} e^{-(E_c - \mu_F)/kT} = 2\left(\frac{2\pi m_h^* kT}{h^2}\right)^{3/2} e^{-(\mu_F - E_v)/kT} \left(\frac{m_h^*}{m_e^*}\right)^{3/2} = e^{(2\mu_F - E_c - E_v)/kT} \mu_F = \frac{E_c + E_v}{2} + \frac{3}{4} kT \ln\left(\frac{m_h^*}{m_e^*}\right)$$
(3.9.11)

Da quest'espressione ricaviamo due dati importanti: per T = 0, il livello di Fermi si trova esattamente al centro del gap, e la correzione per T > 0 è comunque piccola. Calcoliamo adesso il prodotto pn:

$$pn = n_c n_v e^{-(E_c - \mu_F)/kT} e^{-(\mu_F - E_v)/kT} = n_c n_v e^{-(E_c - E_v)/kT} = n_c n_v e^{-E_g/kT}$$
(3.9.12)

Dato che per i semiconduttori intrinseci $pn = n_i^2$, otteniamo il valore della densità intrinseca di portatori n_i :

$$n_i = \sqrt{n_c n_v} e^{-E_g/2kT}$$
(3.9.13)

Il fatto che *pn* dipenda unicamente dalla temperatura è una conseguenza della legge di azione di massa. Infatti, gli elettroni e le buche vengono creati immergendo il semiconduttore in radiazione di corpo nero all'equilibrio termodinamico. In tale situazione, si ha:

$$\frac{\mathrm{d}n}{\mathrm{d}t} = \frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}t} = A(T) - B(T)np \tag{3.9.14}$$

dove A(T) è il rate di creazione e B(T)np è il rate di distruzione. Nello stato stazionario si ha

$$np = \frac{A(T)}{B(T)} \tag{3.9.15}$$

che dipende appunto solo dalla temperatura (questo discorso vale per semiconduttori intrinseci ed estrinseci).

3.10 Semiconduttori estrinseci

Nei semiconduttori estrinseci, vanno considerate le densità dei donori (n_d) e degli accettori (n_a) . Dato che questi donano o accettano un elettrone, vi saranno anche quelli ionizzati, quindi vi saranno densità di donori e accettori ionizzati, rispettivamente n_d^+ e n_a^- . Il semiconduttore è globalmente neutro, allora $n+n_a^- = p+n_d^+$. Vale inoltre la legge di azione di massa, quindi $pn = n_i^2$, ma adesso $n \neq p$. Consideriamo un semiconduttore drogato di tipo n (quindi avremo solo donori). Usando l'equazione di Saha otteniamo per la frazione di donori ionizzati l'espressione

$$n_d^+ = \sqrt{n_d} \left(\frac{2\pi m_e^* kT}{h^2}\right)^{3/4} e^{-E_d/2kT}$$
(3.10.1)

dove E_d è il gap tra il livello di conduzione e quello dei donori, ossia l'energia di ionizzazione. Nel caso in esame, la neutralità del materiale si esprime con l'equazione $n = p + n_d^+$. Discutiamo adesso i seguenti casi: • $kT \ll E_c - E_v$: in questo limite, trascuriamo la probabilità che un elettrone passi dalla banda di valenza a quella di conduzione, quindi non vi saranno buche. Allora, posto p = 0 e usando l'equazione di Saha si ha

$$n = n_d^+ = \sqrt{n_d} \left(\frac{2\pi m_e^* kT}{h^2}\right)^{3/4} e^{-E_d/2kT}$$
(3.10.2)

- $E_d < kT < E_c E_v$: in questo intervallo, tutti i donori sono ionizzati, quindi $n = n_d$. Questo intervallo viene detto intervallo di temperatura di svuotamento.
- $kT \sim E_c E_v$: in questo intervallo non possiamo più trascurare il contributo delle lacune:

$$\begin{cases}
n = p + n_d^+ \\
np = n_i^2
\end{cases}$$
(3.10.3)

Ricavando dalla seconda equazione $p = \frac{n_i^2}{n}$ otteniamo per n un'equazione di secondo grado:

$$n^2 - n_d^+ n - n_i^2 = 0 aga{3.10.4}$$

L'unica soluzione accettabile (cioè densità positiva) è

$$n = \frac{n_d^+ + \sqrt{n_d^{+2} - 4n_i^2}}{2} = \frac{n_d^+}{2} \left[1 + \sqrt{1 + \frac{4n_i^2}{n_d^{+2}}} \right]$$
(3.10.5)

Nel limite $\frac{4n_i^2}{n_d^{+2}} \ll 1$ abbiamo $n \simeq n_d^+,$ mentre nel limite $\frac{4n_i^2}{n_d^{+2}} \gg 1,$ abbiamo

$$n \simeq \frac{n_d^+}{2} \left[1 + 2\frac{n_i}{n_d^+} \right] = n_i + \frac{n_d^+}{2}$$

3.11 Diodo a giunzione p - n

Un diodo a giunzione p - n si realizza mettendo a contatto un semiconduttore drogato di tipo p con uno drogato di tipo n. Quando sono messi a contatto, una volta raggiunto l'equilibrio termodinamico, il livello di Fermi deve essere lo stesso per entrambi i semiconduttori. Una volta a contatto, gli elettroni si spostano dal lato n al lato p per raggiungere l'equilibrio. Si instaura tra i due lati una differenza di potenziale ΔV e quindi una barriera energetica $\Delta E = |e|\Delta V$.

Nello stato stazionario non vi è flusso di carica netta tra i lati $p \in n$. Abbiamo due contributi: la corrente termica, data dagli elettroni nel lato p che vengono eccitati termicamente e che quindi si spostano nella banda di conduzione del semiconduttore n sotto l'azione della differenza di potenziale ΔV ; la corrente di ricombinazione, dovuta agli elettroni nella banda di conduzione del semiconduttore n che acquistano energia termica sufficiente a passare nella banda di conduzione del semiconduttore p per poi ricombinarsi con una lacuna. Quest'ultima corrente dipende da ΔE secondo una legge esponenziale, $e^{-\Delta E/kT}$. Il valore di ΔE all'equilibrio termico è tale che le due correnti siano uguali ed opposte.

Possiamo adesso applicare una differenza di potenziale esterna al diodo. Ciò può essere fatto in due versi, quindi avremo due tipi di polarizzazioni del diodo, inversa e diretta.

3.11.1 Polarizzazione inversa

Nel caso di polarizzazione inversa del diodo, colleghiamo il terminale positivo del generatore esterno al lato n del diodo. In questo caso, la differenza di potenziale ΔV fra le due giunzioni aumenta, quindi la corrente di ricombinazione decresce esponenzialmente, quindi nel limite $\Delta V \rightarrow \infty$, avremo solo il contributo della corrente termica (dovuta ai portatori di carica minoritari).

3.11.2 Polarizzazione diretta

Collegando nel verso opposto il diodo al generatore, avremo la polarizzazione diretta. Adesso la differenza di potenziale ΔV diminuisce, quindi diminuisce ΔE . Allora, la corrente di ricombinazione aumenta esponenzialmente e sarà il contributo dominante.

Capitolo 4

Fluttuazioni - dipendenza dal tempo

4.1 Processi stocastici

Per processo stocastico o casuale x(t) si intende un processo in cui la variabile x non dipende in modo definito dalla variabile indipendente t (nel nostro caso, il tempo). Una variabile stocastica è dunque definita dall'insieme dei possibili valori che può assumere e dalla probabilità di ottenere ciascun valore dell'intervallo di definizione.

Dato un processo stocastico $\{x(t)\}$, non è possibile determinare una funzione x(t) che rappresenti una specifica realizzazione dell'ensemble; è possibile solamente determinare

$$p_1(x_1, t) \mathrm{d}x_1$$
 (4.1.1)

ossia la probabilità che $x \in]x_1, x_1 + dx_1[$ a $t = t_1$, dove $p_1(x_1, t)$ rappresenta una densità di probabilità. Oppure, è possibile determinare

$$p_2(x_1, t_1; x_2, t_2) \mathrm{d}x_1 \mathrm{d}x_2 \tag{4.1.2}$$

definita come la densità probabilità del secondo ordine che $x \in]x_1, x_1 + dx_1[$ a $t = t_1$ e che $x \in]x_2, x_2 + dx_2[$ a $t = t_2$.

Un processo stocastico è definito stazionario quando tutte le densità di probabilità p_n di ordine n sono invarianti per traslazioni temporali, quindi dipendono solo dalle distanze temporali:

$$p_n(x_1, t_1 + \tau; x_2, t_2 + \tau; \dots; x_n, t_n + \tau) = p_n(x_1, t_1; x_2, t_2; \dots; x_n, t_n) = \equiv p_n(x_1; x_2, t_2 - t_1; \dots; x_n, t_n - t_1)$$
(4.1.3)

Condizione necessaria (ma non sufficiente) affinché un processo stocastico sia stazionario è che $p_1(x_1)$ non dipenda dal tempo. Per un processo stazionario, le funzioni di correlazione temporale, mediate sugli ensemble, sono indipendenti dal tempo.

Introduciamo adesso la densità di probabilità condizionata di ordine n $P_{1|n-1}$:

$$P_{1|n-1}(x_1, t_1; x_2, t_2; \dots | x_n, t_n) \mathrm{d}x_n \tag{4.1.4}$$

che rappresenta la probabilità che $x \in]x_n, x_n + dx_n[$ a $t = t_n$, supposto che il sistema si trovi in x_1 a $t = t_1$, in x_2 a $t = t_2$, etc...

Per i processi stazionari valgono alcune importanti relazioni:

$$\int P_{1|1}(x_1|x_2, t) \mathrm{d}x_2 = 1 \tag{4.1.5}$$

$$p_2(x_1; x_2, t) = p_1(x_1) P_{1|1}(x_1|x_2, t) \implies P_{1|1}(x_1|x_2, t) = \frac{p_2(x_1; x_2, t)}{p_1(x_1)}$$
(4.1.6)

Inoltre, per ogni $t' \in [0, t]$ si ha

$$p_3(x_1; x_2, t'; x_3, t) = p_2(x_1; x_2, t') P_{1|2}(x_1; x_2, t'|x_3, t)$$

$$(4.1.7)$$

$$\int p_3(x_1; x_2, t'; x_3, t) \mathrm{d}x_2 = p_2(x_1; x_3, t)$$
(4.1.8)

4.2 Processi Markoffiani

Un processo Markoffiano è definito dalla seguente relazione:

$$P_{1|n-1}(x_1, t_1; x_2, t_2; \dots | x_n, t_n) dx_n = P_{1|1}(x_{n-1}, t_{n-1}|x_n, t_n) dx_n$$
(4.2.1)

per cui x_n a $t = t_n$ dipende unicamente da x_{n-1} a $t = t_{n-1}$ e non dalla storia precedente (processi senza memoria del passato). Per un processo Markoffiano, la relazione (4.1.7) diventa

$$p_3(x_1; x_2, t'; x_3, t) = p_2(x_1; x_2, t') P_{1|1}(x_2, t'|x_3, t)$$

$$(4.2.2)$$

 mentre

$$P_{1|1}(x_i|x_f, t) = \frac{p_2(x_i; x_f, t)}{p_1(x_i)} = \frac{\int p_3(x_i; x, t'; x_f, t) dx}{p_1(x_i)}$$

sostituendo in questa l'espressione (4.2.2) otteniamo l'equazione di Smoluchowski:

$$P_{1|1}(x_i|x_f, t) = \int P_{1|1}(x_i|x, t')P_{1|1}(x, t'|x_f, t)dx$$
(4.2.3)

4.3 Teorema di Wiener-Khintchine

Supponiamo di avere una variabile fluttuante, ad esempio la tensione di rumore osservata per un tempo T, da -T/2 a T/2. Per un elemento V(t) dell'ensemble che definisce il processo casuale della tensione di rumore ai capi di una resistenza, scriviamo, sviluppando in serie di Fourier:

$$V(t) = \sum_{n=1}^{+\infty} [a_n \cos(2\pi\nu_n t) + b_n \sin(2\pi\nu_n t)$$
(4.3.1)

essendo il termine con n = 0 nullo in quanto $\overline{V(t)} = 0$ e $\nu_n = n/T$. Per descrivere la totalità degli elementi nell'ensemble, e quindi la casualità delle componenti spettrali a_n e b_n , è necessario introdurre delle medie sugli elementi dell'ensemble, $\langle a_n \rangle, \langle b_n \rangle$.

La potenza dissipata dalla tensione V(t) su una resistenza $R \in V^2(t)/R$. Per la *n*-esima componente, la potenza dissipata si ottiene con una media sul tempo

$$P_{n} = \overline{F_{n}}$$

$$F_{n} = \frac{[a_{n}\cos(2\pi\nu_{n}t) + b_{n}\sin(2\pi\nu_{n}t)]^{2}}{R}$$
(4.3.2)

Pertanto

$$P_n = \frac{a_n^2 + b_n^2}{R}$$

e, mediando sull'ensemble:

$$\langle P_n \rangle = \frac{\langle a_n^2 \rangle + \langle b_n^2 \rangle}{2R} \tag{4.3.3}$$

Le componenti di Fourier contribuiscono indipendentemente l'una dall'altra alla potenza totale dissipata, quindi

$$\frac{\langle V^2(t)\rangle}{R} = \frac{1}{R} \sum_n \frac{\langle a_n^2 \rangle + \langle b_n^2 \rangle}{2} \equiv \sum_n G(\nu_n) \Delta \nu_n \tag{4.3.4}$$

dove $G(\nu_n)\Delta\nu_n$ è la potenza spettrale mediata nell'intervallo di frequenze fra $(n-1/2)/T \in (n+1/2)/T$. Nel caso del rumore di Johnson, la potenza spettrale si ricava dal teorema di Nyquist: $G(\nu_n) = 4kT$. Passiamo adesso ad una trattazione basata sullo sviluppo in trasformata di Fourier di una grandezza x(t) di un processo stocastico:

$$x(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} \hat{x}_T(\nu) e^{i2\pi\nu t} d\nu$$
 (4.3.5)

dove $\hat{x}_T(\nu)$ è la componente spettrale alla frequenza ν della variabile x(t) che supponiamo diversa da zero nell'intervallo] - T/2, T/2[. Se x(t) è reale, deve essere $x^*(t) = x(t)$, quindi

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \hat{x}_T^*(\nu) e^{-i2\pi\nu t} d\nu = \int_{-\infty}^{+\infty} \hat{x}_T^*(-\nu) e^{i2\pi\nu t} d\nu \stackrel{!}{=} \int_{-\infty}^{+\infty} \hat{x}_T(\nu) e^{i2\pi\nu t} d\nu$$
(4.3.6)

da cui segue che $\hat{x}_T(-\nu) = \hat{x}_T^*(\nu)$ e quindi

$$\hat{x}_T(\nu)\hat{x}_T^*(\nu) = \hat{x}_T(-\nu)\hat{x}_T^*(-\nu)$$

cio
è $|\hat{x}_T(\nu)|^2$ è una funzione pari. Sulla base del teorema di Parseval p
er le trasformate di Fourier, possiamo scrivere

$$\int_{-T/2}^{T/2} x^2(t) dt = \int_{-\infty}^{+\infty} |\hat{x}_T(\nu)|^2 d\nu = 2 \int_0^{+\infty} |\hat{x}_T(\nu)|^2 d\nu$$
(4.3.7)

da cui si ottiene

$$\overline{x^2} = \lim_{T \to +\infty} \frac{1}{T} \int_{-T/2}^{+T/2} x^2(t) dt = \lim_{T \to +\infty} \frac{2}{T} \int_0^{+\infty} |\hat{x}_T(\nu)|^2 d\nu$$
(4.3.8)

Effettuando la media sull'ensemble

$$\langle \overline{x^2} \rangle = \lim_{T \to +\infty} \frac{2}{T} \int_0^{+\infty} \langle \hat{x}_T(\nu) |^2 \rangle d\nu = \int_0^{+\infty} \lim_{T \to +\infty} \frac{2}{T} \langle |\hat{x}_T(\nu)|^2 \rangle d\nu =$$
$$= \int_0^{+\infty} G(\nu) d\nu$$
(4.3.9)

dove abbiamo definito la densità spettrale $G(\nu)$ mediata sul periodo e sull'ensemble. Un'altra quantità che fornisce informazioni dirette sull'andamento temporale delle fluttuazioni è la funzione di correlazione mediata sul tempo e sull'ensemble, definita come

$$C(\tau) = \langle \overline{x(t)x(t+\tau)} \rangle = \langle \lim_{T \to \infty} \frac{1}{T} \int_{-T/2}^{T/2} x(t)x(t+\tau) dt \rangle$$
(4.3.10)

Per il calcolo di $C(\tau)$, passiamo in trasformata:

$$\lim_{T \to \infty} \frac{1}{T} \int_{-T/2}^{T/2} x(t) x(t+\tau) dt = \lim_{T \to \infty} \frac{1}{T} \int_{-T/2}^{T/2} dt \int_{-\infty}^{+\infty} \hat{x}_T(\nu) e^{i2\pi\nu t} d\nu \int_{-\infty}^{+\infty} \hat{x}_T(\nu') e^{i2\pi\nu'(t+\tau)} d\nu' =$$
$$= \lim_{T \to \infty} \frac{1}{T} \int_{-\infty}^{+\infty} \hat{x}_T(\nu) d\nu \int_{-\infty}^{+\infty} \hat{x}_T(\nu') e^{i2\pi\nu' \tau} d\nu' \int_{-T/2}^{T/2} e^{i2\pi(\nu+\nu')t} dt$$
(4.3.11)

Ricordando che $\mathcal{F}(e^{i2\pi\nu}) = \delta_T(\nu)$, possiamo scrivere

$$= \lim_{T \to \infty} \frac{1}{T} \int_{-\infty}^{+\infty} \hat{x}_{T}(\nu) d\nu \int_{-\infty}^{+\infty} \hat{x}_{T}(\nu') e^{i2\pi\nu'\tau} d\nu' \delta_{T}(\nu + \nu') =$$

$$= \lim_{T \to \infty} \frac{1}{T} \int_{-\infty}^{+\infty} \hat{x}_{T}(\nu) \hat{x}_{T}(-\nu) e^{-i2\pi\nu\tau} d\nu =$$

$$= \lim_{T \to \infty} \frac{1}{T} \int_{-\infty}^{+\infty} \hat{x}_{T}(\nu) \hat{x}_{T}^{*}(\nu) e^{-i2\pi\nu\tau} d\nu =$$

$$= \lim_{T \to \infty} \frac{1}{T} \int_{-\infty}^{+\infty} |\hat{x}_{T}(\nu)|^{2} [\cos(2\pi\nu\tau) - i\sin(2\pi\nu\tau)] d\nu =$$

$$= \lim_{T \to \infty} \frac{2}{T} \int_{0}^{+\infty} |\hat{x}_{T}(\nu)|^{2} \cos(2\pi\nu\tau) d\nu \qquad (4.3.12)$$

Mediando adesso sull'ensemble si ottiene

$$C(\tau) = \langle \lim_{T \to \infty} \frac{2}{T} \int_{0}^{+\infty} |\hat{x}_{T}(\nu)|^{2} \cos(2\pi\nu\tau) d\nu \rangle =$$

=
$$\int_{0}^{+\infty} \langle \lim_{T \to \infty} \frac{2}{T} |\hat{x}_{T}(\nu)|^{2} \rangle \cos(2\pi\nu\tau) d\nu =$$

=
$$\int_{0}^{+\infty} G(\nu) \cos(2\pi\nu\tau)$$
(4.3.13)

mentre la trasformata di Fourier inversa dà

$$G(\nu) = 4 \int_{0}^{+\infty} C(\tau) \cos(2\pi\nu\tau) d\tau$$
 (4.3.14)

Le espressioni (4.3.13) e (4.3.14) costituiscono le due espressione del teorema di Wiener-Khintchine.

4.4 Equazione di Fokker-Planck

L'equazione di Fokker-Planck permette di derivare l'evoluzione temporale della probabilità di distribuzione di un processo Markoffiano, ed è utile per esaminare l'evoluzione di un sistema verso l'equilibrio termodinamico. Partiamo dal considerare l'equazione di Smoluchowski per la probabilità condizionata $P_{1|1}(x|y,t)$ per una particella che, nel punto x a t = 0, si trovi fra $y \in y + dy$ al tempo t:

$$P_{1|1}(x|y,t+\Delta t) = \int dz P_{1|1}(x|z,t) P_{1|1}(z|y,\Delta t)$$
(4.4.1)

Adesso consideriamo l'integrale

$$I = \int \mathrm{d}y R(y) \frac{\partial P_{1|1}(x|y,t)}{\partial t}$$
(4.4.2)

con R(y) funzione arbitraria che vada abbastanza rapidamente a zero per $|y| \to \infty$, ad esempio $e^{-|y|}$. Utilizzando l'equazione (4.1.1) si ha

$$I = \lim_{\Delta t \to 0} \frac{1}{\Delta t} \int dy R(y) \left[P_{1|1}(x|y, t + \Delta t) - P_{1|1}(x|y, t) \right] =$$

=
$$\lim_{\Delta t \to 0} \frac{1}{\Delta t} \int dy R(y) \left[\int P_{1|1}(x|z, t) P_{1|1}(z|y, \Delta t) dz - P_{1|1}(x|y, t) \right]$$
(4.4.3)

Scambiamo adesso l'ordine di integrazione nell'integrale doppio:

$$\int dy R(y) \int P_{1|1}(x|z,t) P_{1|1}(z|y,\Delta t) dz = \int dz P_{1|1}(x|z,t) \int dy R(y) P_{1|1}(z|y,\Delta t)$$

Tenendo presente che nel tempo Δt il sistema passa da z a y, sviluppiamo R(y) in un intorno di un arbitrario punto z:

$$R(y) = R(z) + R'(z)(y-z) + \frac{1}{2}R''(z)(y-z)^2 + \cdots$$
(4.4.4)

Inserendo questo sviluppo nell'espressione di ${\cal I}$ otteniamo

$$I = \lim_{\Delta t \to 0} \frac{1}{\Delta t} \left\{ \int P_{1|1}(x|z,t) dz \int dy \left[R(z) + R'(z)(y-z) + \frac{1}{2}R''(z)(y-z)^2 + \cdots \right] P_{1|1}(z|y,\Delta t) - \int dy R(y) P_{1|1}(x|y,t) \right\}$$
(4.4.5)

Definiamo adesso i momenti transizionali di ordine uno e due rispettivamente come

$$A(z) = \lim_{\Delta t \to 0} \frac{1}{\Delta t} \int \mathrm{d}y(y-z) P_{1|1}(z|y,\Delta t)$$
(4.4.6)

$$B(z) = \lim_{\Delta t \to 0} \frac{1}{\Delta t} \int dy (y - z)^2 P_{1|1}(z|y, \Delta t)$$
(4.4.7)

ed assumiamo che i momenti di ordine superiore al secondo siano nulli. Sotto queste ipotesi, troviamo:

$$\begin{split} I &= \lim_{\Delta t \to 0} \frac{1}{\Delta t} \left\{ \int \mathrm{d}z P_{1|1}(x|z,t) R(z) \underbrace{\int \mathrm{d}y P_{1|1}(z|y,\Delta t)}_{=1} \right\} + \\ &+ \int \mathrm{d}z P_{1|1}(x|z,t) R'(z) \underbrace{\lim_{\Delta t \to 0} \frac{1}{\Delta t} \left\{ \int \mathrm{d}y(y-z) P_{1|1}(z|y,\Delta t) \right\}}_{=A(z)} + \\ &+ \int \mathrm{d}z P_{1|1}(x|z,t) \frac{1}{2} R''(z) \underbrace{\lim_{\Delta t \to 0} \frac{1}{\Delta t} \left\{ \int \mathrm{d}y(y-z)^2 P_{1|1}(z|y,\Delta t) \right\}}_{=B(z)} - \\ &- \lim_{\Delta t \to 0} \frac{1}{\Delta t} \left\{ \int \mathrm{d}y R(y) P_{1|1}(x|y,t) \right\} \end{split}$$

Il primo e l'ultimo integrale sono opposti, quindi si elidono. Rimaniamo pertanto con

$$I = \int dz \left[A(z)R'(z) + \frac{1}{2}B(z)R''(z) \right] P_{1|1}(x|z,t)$$
(4.4.8)

da cui segue

$$\int dz R(z) \frac{\partial P_{1|1}(x|z,t)}{\partial t} = \int dz P_{1|1}(x|z,t) \left[A(z)R'(z) + \frac{1}{2}B(z)R''(z) \right]$$
(4.4.9)

Integrando per parti il secondo membro e utilizzando il comportamento all'infinito di R(z) siamo in grado di scrivere

$$\int \mathrm{d}z R(z) \frac{\partial P_{1|1}(x|z,t)}{\partial t} = \int \mathrm{d}z R(z) \left\{ \frac{\partial}{\partial z} \left[-A(z) P_{1|1}(x|z,t) \right] + \frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial z^2} \left[B(z) P_{1|1}(x|z,t) \right] \right\}$$

Essendo R(z) una funzione arbitraria, otteniamo

$$\frac{\partial P_{1|1}(x|z,t)}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial z} \left[A(z)P_{1|1}(x|z,t) \right] + \frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial z^2} \left[B(z)P_{1|1}(x|z,t) \right]$$
(4.4.10)

che è l'equazione di Fokker-Planck per la probabilità condizionata $P_{1|1}(x|z,t)$ di un processo Markoffiano. Un caso semplice è quello in cui si ha

$$\begin{cases}
A(z) = -\gamma z \\
B(z) = 2D
\end{cases}$$
(4.4.11)

In questo caso, l'equazione di Fokker-Planck diventa

$$\frac{\partial P_{1|1}(z,t)}{\partial t} = \gamma \frac{\partial}{\partial z} \left[z P_{1|1}(z,t) \right] + D \frac{\partial^2 P_{1|1}(z,t)}{\partial z^2}$$
(4.4.12)

Il primo termine del secondo membro è chiamato *termine di drift*, mentre il secondo *termine di diffusione*; infatti, negli opportuni limiti, l'equazione di Fokker-Planck si riduce all'equazione di drift:

$$\frac{\partial P_{1|1}(z,t)}{\partial t} = \gamma \frac{\partial}{\partial z} \left[z P_{1|1}(z,t) \right]$$
(4.4.13)

o a quella di diffusione

$$\frac{\partial P_{1|1}(z,t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 P_{1|1}(z,t)}{\partial z^2}$$
(4.4.14)

Esaminiamo adesso le funzioni di Green per queste equazioni. Supponiamo cioè che la condizione iniziale sia del tipo $P_{1|!}(z_0|z, t=0) = \delta(z-z_0)$. Allora la soluzione dell'equazione di drift sarà data da

$$P_{1|1}(z_0|z,t) = \delta\left(z - z_0 e^{-\gamma t}\right)$$
(4.4.15)

cioè un moto smorzato verso z = 0 con tempo caratteristico $1/\gamma$. Invece, la soluzione dell'equazione di diffusione sarà

$$P_{1|1}(z_0|z,t) = \frac{1}{\sqrt{4\pi Dt}} e^{-(z-z_0)^2/(4Dt)}$$
(4.4.16)

che rappresenta un random walk.

In generale, la soluzione dell'equazione di Fokker-Planck (4.4.12) è data da

$$P_{1|1}(z_0|z,t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi \frac{D}{\gamma}(1-e^{-2\gamma t})}} \exp\left[-\frac{(z-z_0e^{-\gamma t})^2}{2\frac{D}{\gamma}(1-e^{-2\gamma t})}\right]$$
(4.4.17)

г

Moto Browniano 4.5

Un caso che corrisponde all'equazione di Fokker-Planck (4.4.12) è il moto Browniano, descritto da un'equazione per la velocità, detta equazione di Langevin, in cui sono presenti la forza viscosa ed una forza fluttuante. L'equazione della velocità di una particella soggetta a moto Browniano è pertanto della forma

$$M\dot{v} = -\gamma^* v + F^*(t) \tag{4.5.1}$$

Posti $\gamma = \gamma^*/M$, $F(t) = F^*(t)/M$, possiamo esaminare l'equazione di Langevin ridotta:

$$\dot{v} = -\gamma v + F(t) \tag{4.5.2}$$

Supponiamo che la forza agente sulla velocità sia una variabile stocastica con media nulla sull'ensemble:

$$\langle F(t) \rangle = 0 \tag{4.5.3}$$

Supponiamo inoltre che la forza sia δ -correlata:

$$\langle F(t)F(t-\tau)\rangle = 2D\delta(\tau)\rangle$$
(4.5.4)

e che la velocità all'istante iniziale sia scorrelata dalla forza:

$$\langle v(0)F(t)\rangle = 0 \tag{4.5.5}$$

Partendo da una velocità iniziale $v(0) = v_0$ al tempo t = 0, la soluzione dell'equazione (4.5.2) è

$$v(t) = v_0 e^{-\gamma t} + e^{-\gamma t} \int_0^t e^{\gamma u} F(u) du$$
(4.5.6)

Mediando sull'ensemble otteniamo

$$\langle v(t) \rangle = v_0 e^{-\gamma t}$$

Per un tempo infinitesimo Δt si ha

$$\langle v(\Delta t) \rangle = v_0 e^{-\gamma \Delta t} \simeq v_0 (1 - \gamma \Delta t) \langle v(\Delta t) - v_0 \rangle = -\gamma v_0 \Delta t$$
 (4.5.7)

da cui segue che il momento del primo ordine A(v) della variabile stocastica v è

$$A(v) \equiv \lim_{\Delta t \to 0} \frac{\langle v(\Delta t) - v_0 \rangle}{\Delta t} = -\gamma v_0 \tag{4.5.8}$$

Per calcolare il momento del secondo ordine calcoliamo $v^2(t)$:

$$v^{2}(t) = v_{0}^{2}e^{-2\gamma t} + e^{-2\gamma t} \int_{0}^{t} e^{\gamma u_{1}}F(u_{1})\mathrm{d}u_{1} \int_{0}^{t} e^{\gamma u_{2}}F(u_{2})\mathrm{d}u_{2} + 2v_{0}e^{-2\gamma t} \int_{0}^{t} e^{\gamma u}F(u)\mathrm{d}u$$

Mediando sull'ensemble, l'ultimo termine si annulla, quindi otteniamo

$$\langle v^{2}(t) \rangle = v_{0}^{2} e^{-2\gamma t} + e^{-2\gamma t} \int_{0}^{t} \mathrm{d}u_{1} e^{\gamma u_{1}} \int_{0}^{t} \langle F(u_{1})F(u_{2}) \rangle e^{\gamma u_{2}} \mathrm{d}u_{2} = = v_{0}^{2} e^{-2\gamma t} + e^{-2\gamma t} \int_{0}^{t} \mathrm{d}u_{1} e^{\gamma u_{1}} \int_{0}^{t} 2D\delta(u_{1} - u_{2}) e^{\gamma u_{2}} \mathrm{d}u_{2} = = v_{0}^{2} e^{-2\gamma t} + 2D e^{-2\gamma t} \int_{0}^{t} e^{2\gamma u_{1}} \mathrm{d}u_{1} = = v_{0}^{2} e^{-2\gamma t} + 2D e^{-2\gamma t} \frac{e^{2\gamma t} - 1}{2\gamma} = = v_{0}^{2} e^{-2\gamma t} + \frac{D}{\gamma} (1 - e^{-2\gamma t})$$

$$(4.5.9)$$

Per $\Delta t \to 0$ si ha

$$\langle v^2(\Delta t) \rangle \simeq v_0^2 (1 - 2\gamma \Delta t) + \frac{D}{\gamma} 2\gamma \Delta t = v_0^2 (1 - 2\gamma \Delta t) + 2D\Delta t$$
 (4.5.10)

da cui segue che il momento del secondo ordine B(v) della variabile stocastica v è

$$B(v) \equiv \lim_{\Delta t \to 0} \frac{\langle [v(\Delta t) - v_0]^2 \rangle}{\Delta t} =$$
$$= \lim_{\Delta t \to 0} \frac{1}{\Delta t} \left[\langle v^2(\Delta t) \rangle + v_0^2 - 2v_0 \langle v(\Delta t) \rangle \right]$$

Sostituendo gli sviluppi per $\langle v(\Delta t) \rangle$ e $\langle v^2(\Delta t) \rangle$ per piccoli Δt precedentemente trovati, si ottiene

$$B(v) = \lim_{\Delta t \to 0} \frac{1}{\Delta t} \left[v_0^2 (1 - 2\gamma \Delta t) + 2D\Delta t + v_0^2 - 2v_0^2 (1 - \gamma \Delta t) \right] =$$

=
$$\lim_{\Delta t \to 0} \frac{1}{\Delta t} \left[2D\Delta t \right] = 2D$$
(4.5.11)

Supponiamo adesso che F(t) sia gaussiana: in questo modo, otteniamo che tutti i momenti transizionali di ordine superiore al secondo sono nulli, e quindi è lecito usare l'equazione di Fokker-Planck. Allora la soluzione sarà

$$P_{1|1}(v_0|v,t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi \frac{D}{\gamma}(1-e^{-2\gamma t})}} \exp\left[-\frac{(v-v_0e^{-\gamma t})^2}{2\frac{D}{\gamma}(1-e^{-2\gamma t})}\right]$$
(4.5.12)

Nel limite $t\gg 1/\gamma$ si ha

$$P_{1|1}(v_0|v,t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\frac{D}{\gamma}}} \exp\left[-\frac{v^2}{2\frac{D}{\gamma}}\right]$$
(4.5.13)

che non dipende dalla condizione iniziale v_0 . Osserviamo che in questo limite, la distribuzione è una Maxwelliana. Ricordando che la forma generale di una Maxwelliana è

$$f(v) = e^{-Mv^2/2kT} (4.5.14)$$

uguagliando gli esponenti otteniamo

$$\frac{2D}{\gamma} = \frac{2kT}{M} \implies D = \frac{kT}{M}\gamma$$
 (4.5.15)

che è nota come *relazione di Einstein*. La relazione di Einstein è un esempio del teorema di fluttuazionedissipazione, che lega l'elemento fluttuante (D) all'elemento dissipativo (γ) . Allo stesso risultato si può giungere senza usare l'equazione di Fokker-Planck: infatti, sviluppando $\langle v^2(t) \rangle$ per $t \gg 1/\gamma$ e applicando il teorema di equipartizione dell'energia troviamo che

$$\langle v^2(t \gg 1/\gamma) \rangle = \frac{D}{\gamma} = \frac{kT}{M}$$

$$(4.5.16)$$

Nota la distribuzione di probabilità della velocità, possiamo calcolare quella della posizione mediante l'integrale

$$x(t) = \int_0^t v(t') \mathrm{d}t'$$

Quello che si ottiene sono due regimi: per $t \gg 1/\gamma$ si ha $\langle x^2(t) \rangle = D_x t$, cioè siamo in una situazione di random walk, mentre per $t \ll 1/\gamma$ si ha $\langle x^2(t) \rangle = v^2(0)t^2$, che è un moto puramente deterministico tipico della meccanica newtoniana.

4.6 Raffreddamento laser di atomi

Consideriamo un sistema a due livelli, lo stato fondamentale $|2\rangle$ e lo stato eccitato $|1\rangle$, su cui facciamo incidere dei fotoni di frequenza ω tale che $\hbar \omega = E_1 - E_2$. Esaminiamo il processo di assorbimento: esso è un processo di annichilazione, quindi devono essere trasferite tutte le proprietà del fotone assorbito:

$$\begin{split} &\hbar\omega & \text{Energia} \\ &\hbar \frac{\omega}{c} = \hbar k & \text{Impulso} \\ &\hbar & \text{Momento angolare} \end{split}$$

Quindi l'atomo che assorbe il fotone nello stato fondamentale assorbe energia, impulso e momento angolare. Sfruttando le leggi di conservazione per queste tre grandezze, possiamo manipolare a piacimento il sistema. Come abbiamo già ampiamente visto, tramite la conservazione dell'energia riusciamo a manipolare la temperatura assoluta del sistema. Passiamo a considerare l'impulso: supponiamo che un fotone di impulso $\hbar k$ incida su un atomo fermo $(p_{at}(t=0)=0)$ di massa M nello stato fondamentale. Per t > 0 scriviamo la conservazione dell'impulso come

$$\hbar k = p_{at}(t) \qquad \Longrightarrow \qquad \Delta p_{at} = \hbar k \tag{4.6.1}$$

L'impulso trasferito determina una variazione della velocità dell'atomo data da

$$\Delta v_{at} = \frac{\Delta p_{at}}{M} = \frac{\hbar k}{M} = \frac{\hbar \omega}{Mc} \tag{4.6.2}$$

Ad esempio, per ²³Na ($\lambda = 589$ nm) si ha $\Delta v_{Na} = 2.9$ cm/s, una variazione che però è piccola rispetto a $\sqrt{\langle v^2 \rangle} = \sqrt{kT/M} \sim 10^5$ cm/s a T = 300 K.

Per aumentare questa variazione di velocità dovuta all'impulso trasferito, possiamo passare a considerare transizioni nucleari, in cui si ha l'effetto Mössbauer. Per transizioni nucleari, stavolta $\hbar\omega \sim 2$ keV (contro i 2 eV del sodio), che implica $\Delta v_{at} \sim 3 \cdot 10^3$ cm/s. Adesso però non possiamo più trascurare l'energia cinetica del nucleo che si muove quando scriviamo la conservazione dell'energia:

$$\hbar\omega + E_2 = E_1 + \frac{1}{2}M(\Delta v)^2 \implies \omega = \frac{E_1 - E_2}{\hbar} + \frac{1}{2}\frac{M}{\hbar}(\Delta v)^2 \tag{4.6.3}$$

cioè per effettuare la transizione non è più sufficiente far incidere un fotone con energia uguale al gap tra i due livelli, bensì il fotone deve avere anche l'energia sufficiente a far muovere il nucleo.

L'atomo nello stato fondamentale $|2\rangle$ con impulso iniziale nullo assorbe dunque i fotoni incidenti di impulso $\hbar k$. Ogni volta che l'atomo assorbe un fotone, il suo impulso varia di $\Delta p = \hbar k$ e passa nello stato eccitato $|1\rangle$. Quivi, esso può emettere un fotone identico a quelli che arrivano (emissione indotta) e di conseguenza ritornerà nello stato fondamentale con impulso nullo. Nel bilancio totale, pertanto, la sequenza assorbimento-emissione indotta non contribuisce alla variazione di impulso dell'atomo. L'atomo può tuttavia emettere un fotone in direzione arbitraria con lo stesso impulso in modulo (emissione spontanea). In quel caso, il modulo della componente dell'impulso del fotone lungo la direzione di incidenza sarà $\hbar k \cos \theta$, dove θ è l'angolo compreso tra la direzione di emissione e quella di incidenza. In definitiva, la sequenza assorbimento-emissione spontanea contribuisce alla variazione dell'impulso di $\Delta p_{\text{tot}} = \hbar k (1 - \cos \theta)$. Dato che l'emissione spontanea è un processo del tutto casuale, segue che l'angolo θ è una variabile stocastica. Vogliamo adesso calcolare la forza, ossia la variazione dell'impulso nell'unità di tempo:

$$\Delta p(t=1) = \sum_{i=1}^{n_s} \hbar k (1 - \cos \theta_i)$$
(4.6.4)

dove n_s indica il numero di processi di emissione spontanea per unità di tempo. Come θ_i , anche n_s è una variabile stocastica. Poiché stiamo lavorando con variabili stocastiche, effettuiamo la media sull'ensemble della (4.6.4):

$$\langle \Delta p(t=1) \rangle = \hbar k \langle n_s \rangle \tag{4.6.5}$$

in quanto il coseno ha media nulla sull'ensemble. Allora

$$\mathcal{F}_z = \langle n_s \rangle \hbar k \tag{4.6.6}$$

Quindi osserviamo che se il numero di processi è elevato, riusciamo ad ottenere variazioni significative dell'impulso (ricordando che $\hbar k$ è piccolo). Per stimare $\langle n_s \rangle$ riprendiamo in esame l'equazione di rate per un sistema a due livelli:

$$\frac{\mathrm{d}N_1}{\mathrm{d}t} = -A_{12}N_1 - \sigma F N_1 + \sigma F N_2 = -\frac{\mathrm{d}N_2}{\mathrm{d}t}$$

$$N_1 + N_2 = N \text{ (costante)} \tag{4.6.7}$$

la cui soluzione è, in regime stazionario:

$$N_1 = \frac{\sigma F N}{2\sigma F + A_{12}} = \frac{N}{2} \frac{\sigma F}{\sigma F + A_{12}/2}$$
(4.6.8)

Allora il numero di processi per unità di tempo e per un singolo atomo è dato da

$$\langle n_s \rangle = \frac{A_{12}N_1}{N} = \frac{A_{12}}{2} \frac{\sigma F}{\sigma F + A_{12}/2}$$
(4.6.9)

Nel limite $\sigma F \gg A_{12}/2$ otteniamo il valore limite $\langle n_s \rangle = A_{12}/2$. Introducendo il tempo caratteristico di emissione spontanea $\tau_s = 1/A_{12}$ otteniamo

$$\langle n_s \rangle = \frac{1}{2} \frac{1}{\tau_s} \tag{4.6.10}$$

In definitiva, troviamo che

$$\Delta p(t=1) = \hbar k \frac{A_{12}}{2} \tag{4.6.11}$$

Per ²³Na si ha $A_{12} \sim 10^8 \text{s}^{-1}$, che è sufficientemente grande. Nel caso di flussi di fotoni bassi la forza segue una distribuzione Lorentziana dovuta alla sezione d'urto:

$$\mathcal{F}_{z} = \hbar k \frac{A_{12}}{2} \frac{\sigma F}{\sigma F + A_{12}/2} \simeq \hbar k \frac{A_{12}}{2} \frac{\sigma F}{A_{12}/2} = \hbar k \sigma F = \hbar k \sigma_0 F \frac{A_{12}^2/4}{A_{12}^2/4 + (\omega - \omega_{12})^2}$$
(4.6.12)

 $\operatorname{con} \sigma_0 = 3\lambda^2/2\pi.$

Dimostriamo adesso che l'evoluzione di p(t) è di tipo random walk, la qual cosa ci consente di usare l'equazione di Fokker-Planck. Dalla (4.6.11) possiamo ricavare il momento transizionale del primo ordine. Per calcolare il momento del secondo ordine, scriviamo:

$$p(t = 1) = \sum_{i=1}^{n_s} \hbar k - \hbar k \sum_{i=1}^{n_s} \cos \theta_i = \hbar k n_s - \hbar k \sum_{i=1}^{n_s} \cos \theta_i$$

ed eleviamo al quadrato:

$$p^{2}(t=1) = \hbar^{2}k^{2}n_{s}^{2} - 2\hbar^{2}k^{2}n_{s}\sum_{i=1}^{n_{s}}\cos\theta_{i} + \hbar^{2}k^{2}\sum_{i,j=1}^{n_{s}}\cos\theta_{i}\cos\theta_{j}$$

Mediando sull'ensemble otteniamo

$$\langle p^2(t=1)\rangle = \hbar^2 k^2 \langle n_s^2 \rangle - 2\hbar^2 k^2 \langle n_s \sum_{i=1}^{n_s} \cos \theta_i \rangle + \hbar^2 k^2 \sum_{i,j=1}^{n_s} bra \cos \theta_i \cos \theta_j \rangle$$
(4.6.13)

Dato che n_s e θ_i sono variabili scorrelate, $\langle n_s \sum_{i=1}^{n_s} \cos \theta_i \rangle = \langle n_s \rangle \sum_{i=1}^{n_s} \langle \cos \theta_i \rangle = 0$, mentre l'unico termine non nullo dell'ultimo addendo si ha per i = j. Troviamo quindi

$$\langle p^2(t=1)\rangle = \hbar^2 k^2 \langle n_s^2 \rangle + \hbar^2 k^2 \sum_{i=1}^{n_s} \langle \cos^2 \theta_i \rangle = \hbar^2 k^2 \langle n_s^2 \rangle + \hbar^2 k^2 \langle n_s \rangle \langle \cos^2 \theta \rangle$$
(4.6.14)

Quindi

$$\begin{split} \langle \Delta p^2(t=1) \rangle &= \langle p^2 \rangle - \langle p \rangle^2 = \hbar^2 k^2 \langle n_s^2 \rangle + \hbar^2 k^2 \langle n_s \rangle \langle \cos^2 \theta \rangle - \hbar^2 k^2 \langle n_s \rangle^2 = \\ &= \hbar^2 k^2 (\langle n_s^2 \rangle - \langle n_s \rangle^2) + \hbar^2 k^2 \langle n_s \rangle \langle \cos^2 \theta \rangle \end{split} \tag{4.6.15}$$

Osserviamo che compare la varianza della variabile stocastica n_s . Dato che i processi sono distinguibili, n_s è una variabile discreta classica e si distribuisce secondo una Poissoniana, per cui la varianza coincide con il valor medio:

$$\langle \Delta p^2(t=1) \rangle = \hbar^2 k^2 \langle n_s \rangle (1 + \langle \cos^2 \theta \rangle)$$
(4.6.16)

e in generale al tempo tsi ha

$$\langle \Delta p^2(t) \rangle = \hbar^2 k^2 \langle n_s \rangle (1 + \langle \cos^2 \theta \rangle) t \equiv 2Dt$$
(4.6.17)

 con

$$D = \frac{\hbar^2 k^2}{2} \langle n_s \rangle (1 + \langle \cos^2 \theta \rangle)$$

e quindi B = 2D.

4.6.1 Melassa ottica

Consideriamo un atomo di massa M su cui incidono flussi di fotoni con impulso $\hbar k$ sia da destra che da sinistra. Sull'atomo agiranno di conseguenza due forze, \mathcal{F}_{right} , \mathcal{F}_{left} . Non possiamo banalmente sommarle vettorialmente in quanto le forze non sono lineari:

$$|\mathcal{F}_{\text{left}}| = |\mathcal{F}_{\text{right}}| = \hbar k \frac{A_{12}}{2} \frac{\sigma F}{\sigma F + A_{12}/2}$$
(4.6.18)

Per poter sommare vettorialmente le forze dobbiamo assumere il regime lineare, ossia $\sigma F \ll A_{12}/2$. In questo regime, $|\mathcal{F}_{right}| = |\mathcal{F}_{left}| = \hbar k \sigma F$. Tuttavia, dato che l'atomo si muove con velocità v, dobbiamo tener conto dell'effetto Doppler non relativistico ($v \ll c$). Supponendo che

$$ec{\mathcal{F}}_{ ext{left}} = \mathcal{F}_{ ext{left}} \hat{\mathbf{z}}$$

 $ec{\mathcal{F}}_{ ext{right}} = -\mathcal{F}_{ ext{right}} \hat{\mathbf{z}}$
 $\mathbf{v} = v \hat{\mathbf{z}}$

abbiamo che, per quanto riguardo il flusso incidente da destra, i fotoni avranno frequenza (ω indica la frequenza nel sistema di riferimento del laboratorio):

$$\omega\left(1+\frac{v}{c}\right) \equiv \omega_{12} \tag{4.6.19}$$

che è quindi la frequenza di transizione a destra. Ricaviamo quindi, nel limite non relativistico:

$$\omega = \omega_{12} - \omega \frac{v}{c} \simeq \omega_{12} - \omega_{12} \frac{v}{c}$$

da cui, posto $k = \omega_{12}/c$, troviamo la nuova condizione di risonanza per i fotoni provenienti da destra:

$$\omega = \omega_{12} - kv \tag{4.6.20}$$

Analogamente si trova, per i fotoni provenienti da sinistra:

$$\omega = \omega_{12} + kv \tag{4.6.21}$$

Quindi la Lorentziana secondo cui si distribuisce la forza va modificata tenendo conto delle nuove condizioni di risonanza:

$$\mathcal{F}_{\text{right}} = -\hbar k \sigma_0 F \frac{A_{12}^2/4}{A_{12}^2/4 + (\omega - \omega_{12} + kv)^2}$$
$$\mathcal{F}_{\text{left}} = \hbar k \sigma_0 F \frac{A_{12}^2/4}{A_{12}^2/4 + (\omega - \omega_{12} - kv)^2}$$
(4.6.22)

Sviluppando per $v \to 0$ otteniamo, al primo ordine

$$\mathcal{F}_{\text{tot}} = \mathcal{F}_{\text{right}} + \mathcal{F}_{\text{left}} \simeq -M\gamma v + \mathcal{O}(v^3)$$
(4.6.23)

con la costante γ data da

$$\gamma = -\frac{4\hbar k^2}{M}\sigma_0 F \frac{A_{12}^2/4}{A_{12}^2/4 + (\omega - \omega_{12})^2} \frac{\omega - \omega_{12}}{A_{12}^2/4 + (\omega - \omega_{12})^2} \equiv -\frac{4\hbar k^2}{M} \langle n_s \rangle \frac{\omega - \omega_{12}}{A_{12}^2/4 + (\omega - \omega_{12})^2}$$
(4.6.24)

 γ è una costante positiva, quindi, dato che $\gamma \propto -(\omega - \omega_{12})$ deve essere $\omega < \omega_{12}$. La costante di diffusione totale, $D_{\rm tot} = D_{\rm right} + D_{\rm left}$ è una costante all'ordine zero. Abbiamo dunque una costante di smorzamento ed una di diffusione, quindi possiamo usare l'equazione di Fokker-Planck, che per $t \gg 1/\gamma$ ha come soluzione

$$P_{1|1}(t \gg 1/\gamma) \propto C e^{-\gamma p^2/2D_{\text{tot}}} = C \exp\left[-\frac{\gamma M}{2D_{\text{tot}}} M v^2\right] \equiv C e^{-Mv^2/2kT}$$
(4.6.25)

Possiamo dunque associare al sistema una temperatura data da

$$\frac{\gamma M}{D_{\text{tot}}} = \frac{1}{kT} \implies kT = \frac{D_{\text{tot}}}{M\gamma} \simeq \hbar A_{12} \sim 1\mu \text{K}$$
(4.6.26)