

ALMA MATER STUDIORUM · UNIVERSITÀ DI BOLOGNA

Scuola di Scienze
Dipartimento di Fisica e Astronomia
Corso di Laurea in Fisica

Generalizzazione degli sviluppi di Sommerfeld e singolarità di Van Hove

Relatore:
Prof. Loris Ferrari

Presentata da:
Leonardo Giammorcaro

Anno Accademico 2019/2020

Introduzione

L'obiettivo della tesi è l'analisi delle funzioni termodinamiche di sistemi fermionici a basse temperature, nei casi in cui la densità degli stati presenta singolarità integrabili nel livello di Fermi. Nella prima parte vengono inquadrati i principi fondamentali dei Fermioni, seguendo la strada che, dalla Statistica di Fermi-Dirac, ha portato alla descrizione formale dei gas fermionici. Nella seconda parte si mostrano le caratteristiche portanti dei reticoli cristallini e si descrive il comportamento degli elettroni in tali strutture. Con il teorema di Bloch si formalizzano le proprietà ondulatorie dei gas elettronici e il loro legame con le simmetrie dei reticoli. Nella terza parte viene introdotto il concetto di densità degli stati energetici, in cui si manifesta la dipendenza da una funzione -detta relazione di dispersione- che collega energia e proprietà ondulatorie prima citate. E' proprio in tale relazione il nucleo del comportamento della densità degli stati, infatti in condizioni legate a certe simmetrie dei reticoli essa perde di regolarità, in punti denominati "Singolarità di Van Hove". Nell'ultima parte si mostrano le modalità di calcolo delle funzioni termodinamiche, analizzando il caso generale in cui la densità degli stati è una funzione regolare, per cui si ricorre agli "Sviluppi di Sommerfeld" per far emergere il comportamento a basse temperature. Si propone quindi un metodo per trovare l'espressione di alcune funzioni - quali potenziale chimico, energia interna del reticolo e lunghezza di schermaggio - nei casi in cui le singolarità cadono sul livello di Fermi, citando i casi più rilevanti fisicamente. Si pone poi l'accento sulla lunghezza di schermaggio, in quanto di grande rilevanza in fenomeni come la superconduttività; ne emergono comportamenti differenti a seconda del tipo di singolarità, che influisce sulla capacità del reticolo di attenuare un campo elettrico esterno. Tali risultati sono infine rappresentati in una tabella comparativa.

Indice

1	Fermioni in Forte Degenerazione	4
1.1	Statistica di Fermi-Dirac	4
2	Elettroni nei solidi e densità degli stati	6
2.1	Reticoli cristallini	6
2.2	Teorema di Bloch	7
2.3	Potenziale di Thomas-Fermi	9
3	Singularità di Van Hove	11
3.1	Singularità nella densità degli stati	11
3.2	Reticolo Unidimensionale	15
3.3	Reticolo Bidimensionale	16
3.4	Reticolo Tridimensionale	16
4	Calcolo delle funzioni termodinamiche	18
4.1	Sviluppi di Sommerfeld	18
4.1.1	Potenziale chimico	19
4.2	Funzioni singolari	20
4.2.1	Potenziale chimico	22
4.2.2	Energia	25
4.2.3	Lunghezza di schermaggio	26
4.3	Reticoli unidimensionali	28
4.3.1	Punto di massimo	28
4.3.2	Punto di minimo	31
4.4	Reticoli bidimensionali	33
4.4.1	Punto di minimo	33
4.4.2	Punto di massimo	35
4.4.3	Punto di sella, divergenza logaritmica	36
4.5	Reticoli tridimensionali	38
4.5.1	Punto di minimo	38
4.5.2	Punto di sella	40

4.5.3	Punto di massimo	41
4.5.4	Punto di sella	43
4.6	Altri casi	45
4.6.1	Generalizzazione della divergenza	45
4.6.2	Logaritmo-Costante	45
4.6.3	Cuspide Generalizzata	46
5	Conclusioni	48
	Bibliografia	51

Capitolo 1

Fermioni in Forte Degenerazione

1.1 Statistica di Fermi-Dirac

I Fermioni sono una classe di particelle dotate di numero quantico di spin semintero. Da tale proprietà discende la caratteristica di non poter occupare simultaneamente lo stesso stato quantistico. Per un sistema di N Fermioni, infatti, vale il cosiddetto "Principio di esclusione di Pauli", che si esprime come antisimmetria della funzione d'onda associata al Fermione. Nell'ambito della meccanica statistica ciò che è rilevante è proprio la modalità in cui i Fermioni si dispongono energeticamente. In un gas di Fermioni i livelli energetici vengono riempiti, a partire dallo stato fondamentale, occupando via via tutti gli stati disponibili senza la possibilità di occupazione multipla. E' necessario allora introdurre una funzione, detta "funzione di occupazione" o "Statistica di Fermi-Dirac" che esprime la percentuale di stati occupati ad un livello energetico ϵ e temperatura fissata T .

$$\bar{F}(\epsilon, T) = \frac{1}{e^{(\epsilon-\mu)/k_B T} + 1} \quad (1.1)$$

La (1.1) tiene conto di un aspetto fondamentale: l'esistenza di un valore energetico, detto "Livello di Fermi" ϵ_F , per cui a temperatura $T = 0K$ la funzione di occupazione vale 1 per $\epsilon < \epsilon_F$, zero per $\epsilon > \epsilon_F$. Quindi allo zero assoluto la totalità dei Fermioni del gas si trova al di sotto di tale livello. Oltre alla temperatura e all'energia, nella (1.1) compaiono due ulteriori grandezze, k_B corrisponde alla Costante di Boltzmann ($k_B = 1.380 \cdot 10^{-23} JK^{-1}$) mentre μ è il potenziale chimico: il valore energetico per cui $\bar{F} = \frac{1}{2}$, ovvero l'annullarsi dell'esponente al denominatore. Dal momento che l'annullarsi della temperatura obbliga tutti i Fermioni a disporsi al di sotto di ϵ_F , per μ (che è una funzione della temperatura) deve valere $\mu(T = 0) = \epsilon_F$. In regime di basse temperature \bar{F} ha un valore prossimo all'unità per energie inferiori al livello di Fermi, si annulla rapidamente appena al di sopra. Allo zero assoluto assume l'aspetto di una funzione a gradino. Questa condizione viene allora detta di "forte degenerazione", perchè vi è una occupazione completa degli stati energetici disponibili ai Fermioni, e corrisponde ai casi

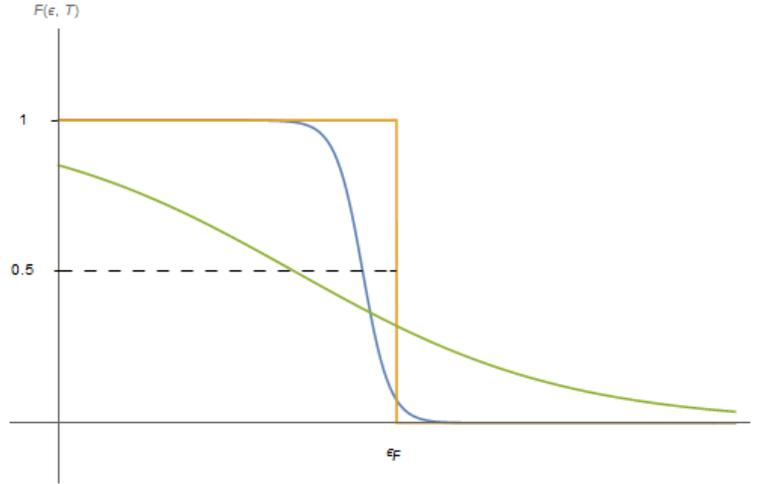


Figura 1.1: Funzione di occupazione di Fermi-Dirac per differenti temperature. In arancio allo zero assoluto, in azzurro e verde per temperature crescenti. I valori per cui $F(\epsilon, T) = \frac{1}{2}$ costituiscono il potenziale chimico $\mu(T)$

in cui $k_B T \ll \epsilon_F$. Nel paragrafo successivo verranno rapidamente mostrati gli aspetti e le leggi dei gas di Fermioni in forte degenerazione, introducendo la funzione di densità degli stati, e le differenze tra un gas di Fermioni liberi e quello in cui entra in gioco un potenziale.

Di fondamentale importanza è il concetto di densità degli stati $g(\epsilon)$, che rappresenta l'estensione al continuo della molteplicità g_α dei livelli energetici, ovvero il numero di stati possibili nel livello energetico ϵ . L'espressione di $g(\epsilon)$ si ricava dall'hamiltoniana del sistema. Per un gas di fermioni liberi in tre dimensioni (dove h_{int} rappresenta il contributo all'hamiltoniana dovuto alla struttura interna del Fermione),

$$H_{lib} = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + h_{int} \quad (1.2)$$

si ottiene:

$$g(\epsilon) = \frac{Vm^{3/2}}{\sqrt{2}\hbar^3\pi^2}\epsilon^{1/2}. \quad (1.3)$$

avendo indicato con V il volume della regione di confinamento delle particelle.

Da ora in avanti l'attenzione sarà rivolta ai casi in cui i Fermioni, in questo caso elettroni, si trovano in strutture cristalline. Le interazioni si fanno più complesse e si richiedono considerazioni più profonde legate alla natura quanto-meccanica del sistema e al tipo di potenziale in atto. Sarà mostrato il Teorema di Bloch, da cui si costruisce la funzione di densità degli stati relativa al reticolo, con le opportune limitazioni e condizioni (condizioni di Born-Von Karman e riduzione alla prima zona di Brillouin). L'analisi poi si sposterà verso casi in cui la densità degli stati presenta delle singolarità.

Capitolo 2

Elettroni nei solidi e densità degli stati

2.1 Reticoli cristallini

Tra i gas di Fermioni più studiati rientrano quelli elettronici, che si formano nelle strutture cristalline e che contribuiscono alle proprietà termodinamiche dei solidi. Una struttura è detta cristallina se presenta una disposizione regolare delle sue componenti. Si definisce allora "reticolo cristallino D-dimensionale" \mathbf{R} una struttura i cui punti possono essere raggiunti tramite opportuna combinazione lineare di una base di vettori \mathbf{b}_α con coefficienti n_α numeri interi.

$$\mathbf{R} = \sum_{\alpha=1}^D n_\alpha \mathbf{b}_\alpha \quad (2.1)$$

Si introduce allora la "cella unitaria": la porzione di reticolo capace di generare l'intera struttura attraverso operazioni di traslazione, che quindi ha i vettori \mathbf{b}_α come lati. Tra le possibili celle unitarie, la "primitiva" è quella che contiene un solo punto del reticolo. Una cella primitiva di notevole interesse è la cella di Wigner-Seitz, che si ottiene congiungendo al punto del reticolo (della cella primitiva) i suoi primi vicini e tracciando dei piani perpendicolari alle congiungenti nel loro punto medio. Un sistema cristallino necessita di una descrizione che tiene conto della interazione tra ioni, tra ioni e elettroni e quella reciproca tra elettroni. L'hamiltoniana di riferimento si ottiene ricorrendo alla approssimazione di Born-Oppenheimer, che si basa sul disaccoppiamento del moto degli ioni e degli elettroni dato dal fatto che la velocità degli ioni è trascurabile rispetto a quella degli elettroni; indicando con \mathbf{u}_i la posizione dello ione i-esimo e \mathbf{r}_i quella dell'elettrone i-esimo:

$$H_{BO} = - \sum_i \frac{\hbar^2}{2M} \nabla_{\mathbf{u}_i}^2 - \sum_i \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{\mathbf{r}_i}^2 + \sum_{i < j} \frac{e^2}{r_{ij}} + U(\mathbf{u}, \mathbf{r}) + G(\mathbf{u}) \quad (2.2)$$

I primi due termini rappresentano rispettivamente l'energia cinetica di ioni ed elettroni, il terzo l'interazione tra elettroni, $U(\mathbf{u}, \mathbf{r})$ è invece l'energia potenziale degli elettroni all'interno del campo generato dagli ioni, infine $G(\mathbf{u})$ è l'energia potenziale tra gli ioni. La periodicità del reticolo cristallino impone che il potenziale efficace $U_{eff}(\mathbf{u}, \mathbf{r})$ del reticolo sia anch'esso periodico. Questa proprietà è fondamentale per dimostrare un importante risultato, il Teorema di Bloch.

2.2 Teorema di Bloch

Sia $U(\mathbf{x})$ il potenziale efficace che caratterizza la struttura cristallina. Dalla periodicità del reticolo deriva invarianza traslazionale anche per il potenziale:

$$U(\mathbf{x} + \mathbf{b}_j) = U(\mathbf{x}) \quad (2.3)$$

Indicando con $\phi(\mathbf{x})$ la funzione d'onda associata all'elettrone nel reticolo, dalla equazione di Shrodinger

$$\mathbf{H}\phi(\mathbf{x}) = \left(\frac{p^2}{2m} + U(\mathbf{x}) \right) \phi(\mathbf{x}) = E\phi(\mathbf{x}) \quad (2.4)$$

si trova:

$$\phi_{\mathbf{x}}(\mathbf{x}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}} u_{\mathbf{k}}(\mathbf{x}) \quad (2.5)$$

dove $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{x})$ è una funzione la cui periodicità ricalca quella della struttura cristallina. Il teorema di Bloch afferma che la funzione d'onda associata all'elettrone si consiste in un'onda piana modulata da una funzione la cui periodicità è la stessa del potenziale.

Dimostrazione

La dimostrazione del Teorema di Bloch [1] viene presentata per reticoli tridimensionali, ma la sua validità è estesa ad ogni valore di D .

Si introduce prima di tutto il concetto di reticolo reciproco. Siano \mathbf{b}_j i vettori che individuano il reticolo cristallino: il reticolo reciproco corrisponde ai vettori \mathbf{a}_j nello spazio dei momenti \mathbf{k} , per i quali vale $\mathbf{a}_i \cdot \mathbf{b}_j = 2\pi\delta_{ij}$. Si introduce poi l'operatore di traslazione $T_{n_1 n_2 n_3}$ tale da trasformare una funzione $f(\mathbf{x})$.

$$T_{n_1 n_2 n_3} f(\mathbf{x}) = f(\mathbf{x} + n_1 \mathbf{b}_1 + n_2 \mathbf{b}_2 + n_3 \mathbf{b}_3) \quad (2.6)$$

Assumendo di avere una funzione d'onda ϕ autostato dell'operatore di traslazione $T_{n_1 n_2 n_3} \phi(\mathbf{x}) = C_j \phi(\mathbf{x})$, gli autovalori C_j possono essere scritti in forma polare $C_j = e^{2\pi i \theta_j}$. Definendo il vettore $\mathbf{k} = \theta_1 \mathbf{a}_1 + \theta_2 \mathbf{a}_2 + \theta_3 \mathbf{a}_3$, combinazione lineare dei vettori del reticolo reciproco, e introducendo la funzione $u(\mathbf{r})$.

$$u(\mathbf{r}) = e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \phi(\mathbf{r}) \quad (2.7)$$

La funzione $u(\mathbf{r})$ ha la stessa periodicità del potenziale, infatti:

$$\begin{aligned} u(\mathbf{r} + \mathbf{b}_j) &= e^{-i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{r}+\mathbf{b}_j)}\phi(\mathbf{r} + \mathbf{b}_j) = e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{b}_j} e^{2\pi i\theta_j}\phi(\mathbf{r}) = \\ &= e^{-2\pi i\theta_j} e^{2\pi i\theta_j} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}\phi(\mathbf{r}) = u(\mathbf{r}) \end{aligned} \quad (2.8)$$

dal momento che $-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{b}_j = -2\pi i\theta_j$, per le relazioni tra i vettori del reticolo reciproco e quelli del reticolo reale. Allora

$$\phi(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}u(\mathbf{r}) \quad (2.9)$$

Grazie alla simmetria traslazionale nel reticolo cristallino, l'operatore di traslazione $T_{n_1n_2n_3}$ commuta con l'operatore hamiltoniano perciò esiste una base simultanea di autofunzioni, che sono autostati dell'energia e "stati di Bloch" (autostati dell'operatore di traslazione, detti anche onde di Bloch).

Il vettore \mathbf{k} prima introdotto è chiaramente il vettore d'onda dell'onda di Bloch, il suo comportamento può essere analizzato riducendo il campo di osservazione ad una sola cella, detta "Prima zona di Brillouin (ZB)", analogo della cella di Wigner-Seitz nel reticolo reciproco, che contiene il punto in cui $\mathbf{k} = 0$. Questo vettore sarebbe libero di variare con continuità all'interno di ZB, ma un sistema quantistico confinato deve avere spettro discreto. Per questa ragione si impone che l'autostato ϕ si annulli sulla superficie di ZB richiedendo che l'onda di Bloch sia periodica (condizione di Born-Von Karman). Avendo associato gli stati di Bloch agli autostati dell'hamiltoniana, si può riprendere il concetto di densità degli stati e adattarlo al contesto. Il numero di stati con energia compresa tra ϵ e $\epsilon + d\epsilon$ corrisponderà al numero di onde di Bloch risonanti nella prima zona di Brillouin, quindi funzioni d'onda che si annullano sulla frontiera della cella.

$$g(\epsilon)d\epsilon = dN_{Bloch} \quad (2.10)$$

Il numero di onde di Bloch corrisponde al numero di vettori risonanti, i quali devono rispondere a determinate condizioni (nello specifico gli stati di interesse sono quelli per cui $\epsilon(k) < \epsilon$). Le condizioni al contorno permettono di esprimere la sommatoria in \mathbf{k} in forma integrale.

$$\sum_{\mathbf{k}} \rightarrow \frac{V}{(2\pi)^D} \int_{ZB} d\mathbf{k} \quad (2.11)$$

Applicando la condizione richiesta:

$$\sum_{\mathbf{k}} \rightarrow \frac{V}{(2\pi)^D} \int_{\epsilon(k) < \epsilon} d\mathbf{k} \quad (2.12)$$

Si deduce allora che:

$$g(\epsilon) = \frac{dN_{Bloch}}{d\epsilon} = \frac{V}{(2\pi)^D} \frac{d}{d\epsilon} \int_{\epsilon(k) < \epsilon} d\mathbf{k} \quad (2.13)$$

2.3 Potenziale di Thomas-Fermi

Come mostrato in precedenza, il sistema cristallino può essere descritto dall'hamiltoniana di Born-Oppenheimer (2.2). Con quest'ultima si descrive una configurazione statica, in cui gli elettroni sono a tutti gli effetti fermi. Aggiungendo al sistema una perturbazione $\delta u(\mathbf{r}) = u(\mathbf{q})e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}}$, un'onda di vettore d'onda \mathbf{q} , si cerca una espressione per gli autostati della hamiltoniana perturbata [2]:

$$[H_0 + \delta u] |k\rangle = \epsilon(k) |k\rangle \quad (2.14)$$

Ad una variazione negli autostati elettronici corrisponde un cambiamento nella densità elettronica:

$$\Delta\rho_{el} = \frac{\delta u(\mathbf{r})}{V} \int g(\epsilon) \frac{dF}{d\epsilon} d\epsilon \quad (2.15)$$

Nel sistema in esame F può essere considerata come la funzione di occupazione di Fermi-Dirac perciò:

$$\frac{dF}{d\epsilon} = -\frac{1}{4} \frac{\beta}{\cosh^2\left(\frac{\beta(\epsilon-\mu)}{2}\right)} \quad (2.16)$$

Anche la densità di carica subisce un cambiamento a seguito della variazione della densità spaziale:

$$\Delta\rho_q = e^{(-)} \Delta\rho_{el} \quad (2.17)$$

La variazione di densità elettronica è dovuta alla capacità della perturbazione $\delta u(\mathbf{r})$ di spostare gli elettroni efficaci, ovvero quel ridotto numero di elettroni che si trovano al di sopra del livello di Fermi, che giocano ruoli fondamentali nelle proprietà dei solidi. Gli effetti di spostamento inducono inoltre un'altra perturbazione, che indicheremo con δu_{ind} . La perturbazione complessiva risulta $\delta U_{tot} = \delta u_0 + \delta u_{ind}$. Attraverso l'equazione di Poisson e la variazione di densità di carica è possibile ricavare l'espressione di δu_{ind} . Dalle leggi di Maxwell del campo elettrico:

$$\begin{aligned} \nabla \times \mathbf{E} &= 0 \\ \nabla \cdot \mathbf{E} &= \frac{\rho}{\epsilon_0} \end{aligned} \quad (2.18)$$

La prima equazione esprime l'irrotazionalità del campo elettrico e il fatto che è conservativo, per cui vale $\mathbf{E} = -\nabla V$, così si può esprimere la seconda:

$$\nabla \cdot (-\nabla V) = \frac{\rho}{\epsilon_0} \quad (2.19)$$

Per il potenziale elettrico di induzione dovuto alla variazione di densità di carica l'equazione di Poisson è:

$$\nabla^2(\delta V_{ind}) = -4\pi \Delta\rho_q = -4\pi e^{(-)} \Delta\rho_{el} \quad (2.20)$$

L'energia potenziale indotta che agisce su una carica q' è il prodotto tra la carica e il potenziale $q'\delta V_{ind}$, ne consegue:

$$\delta u_{ind} = \delta u(\mathbf{r}) - \delta u_0(\mathbf{r}) = -\hat{u}(\mathbf{q})e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} \frac{4\pi e^2}{Vq^2} \int d\epsilon g(\epsilon) \frac{dF}{d\epsilon} \quad (2.21)$$

Dato che l'energia potenziale perturbante è stata espressa come onda, si ricava la componente di Fourier, trovando che il potenziale è espresso come rapporto tra componente di Fourier di u_0 diviso per la costante dielettrica χ .

$$\hat{u}(\mathbf{q}) = \frac{\hat{u}_0(\mathbf{q})}{1 - \frac{4\pi e^2}{Vq^2} \int d\epsilon g(\epsilon) \frac{dF}{d\epsilon}} \quad (2.22)$$

Si può utilizzare questa espressione per ricavare l'energia potenziale tra due cariche all'interno di un metallo distanti \mathbf{r} , detta comunemente potenziale di Thomas Fermi (o di Yukawa). Riscrivendo la (2.22) come

$$\hat{u}(\mathbf{q}) = \frac{\hat{u}_0(\mathbf{q})}{q^2 + q_0^2} \quad (2.23)$$

dove

$$q_0^2 = -\frac{4\pi e^2}{V} \int d\epsilon g(\epsilon) \frac{dF}{d\epsilon} \quad (2.24)$$

Si ricava che il potenziale assume la forma:

$$\delta u(r) = \frac{Q_1 Q_2}{r} e^{-q_0 r} \quad (2.25)$$

Il potenziale coulombiano allora non è identicamente nullo all'interno del conduttore, ma si attenua con la distanza, fino ad un valore $\lambda = \frac{1}{q_0}$ a cui viene dato il significato di lunghezza di penetrazione (o di schermaggio). E' possibile stimare la dipendenza dalla temperatura della lunghezza di schermaggio, ovvero la distanza di attenuazione del campo elettrico all'interno di un materiale. Classicamente si definisce conduttore un materiale capace di schermare completamente un campo esterno. In realtà il campo elettrico non si annulla istantaneamente, ma si attenua molto rapidamente (in circa $10^{-8}cm$, ordine di grandezza delle distanze nel reticolo cristallino).

$$\frac{1}{\lambda^2} = -\frac{4\pi e^2}{V} \int \frac{dF(\epsilon, T)}{d\epsilon} g(\epsilon) d\epsilon = \frac{\pi e^2}{V} \int \frac{\beta}{\cosh^2\left(\frac{\beta(\epsilon-\mu)}{2}\right)} g(\epsilon) d\epsilon \quad (2.26)$$

Nel capitolo successivo verrà sviluppata tale espressione.

Capitolo 3

Singularità di Van Hove

Nel paragrafo 2.2 sono stati mostrati i passaggi utili per costruire la densità degli stati a partire dal Teorema di Bloch. In questo paragrafo si approfondisce tale aspetto, mostrando le condizioni per cui la densità degli stati può avere dei punti in cui la derivata è discontinua. Questi punti vengono chiamati "Singularità di Van Hove" in onore del fisico L. Van Hove che per primo ne analizzò le proprietà nello studio dei fononi[3]. La sua trattazione è stata poi estesa per la densità degli stati elettronici. Nei materiali la presenza di tali singularità garantisce particolari proprietà termodinamiche e conduttive, come per esempio nel caso del grafene.

3.1 Singularità nella densità degli stati

Il numero di stati compreso in un intervallo energetico $(\epsilon, \epsilon + d\epsilon)$ coincide con il numero di vettori d'onda \mathbf{k} di Bloch risonanti nella prima zona di Brillouin. La relazione che intercorre tra energia e momento \mathbf{k} è detta relazione di dispersione e gioca un ruolo fondamentale nella determinazione della densità degli stati. Infatti si può ricavare l'espressione per $g(\epsilon)$ seguendo questo ragionamento [1][4], con l'ausilio di Fig. 3.1. Si considerano due superfici equienergetiche nello spazio dei momenti $\epsilon(\mathbf{k}) = \epsilon$ e $\epsilon(\mathbf{k}) = \epsilon + d\epsilon$, distanti tra loro dk . Notando che

$$d\epsilon = \frac{\partial\epsilon}{\partial k_x} dk_x + \frac{\partial\epsilon}{\partial k_y} dk_y + \frac{\partial\epsilon}{\partial k_z} dk_z = \nabla_{\mathbf{k}}\epsilon \cdot d\mathbf{k} \quad (3.1)$$

si può scrivere:

$$d\epsilon = |\nabla_{\mathbf{k}}\epsilon| dk \quad (3.2)$$

Il volume infinitesimo compreso tra le superfici equienergetiche corrisponde a $dkdS$, dove dS è l'infinitesimo di superficie equienergetica nello spazio dei momenti. Il numero di

stati $g(\epsilon)d\epsilon$ è allora l'integrale di superficie dS diviso il volume disponibile ad ogni stato \mathbf{k} , che vale $\frac{(2\pi)^D}{V}$ per le condizioni di Born-Von Karman [4]. Allora:

$$g(\epsilon)d\epsilon = \frac{V}{(2\pi)^D} \int_{\epsilon(\mathbf{k})=\epsilon} dk dS = \frac{V}{(2\pi)^D} \int_{\epsilon(\mathbf{k})=\epsilon} \frac{d\epsilon}{|\nabla_{\mathbf{k}}\epsilon|} dS \quad (3.3)$$

Per cui, infine:

$$g(\epsilon) = \frac{V}{(2\pi)^D} \int_{\epsilon(\mathbf{k})=\epsilon} \frac{dS}{|\nabla_{\mathbf{k}}\epsilon(\mathbf{k})|} \quad (3.4)$$

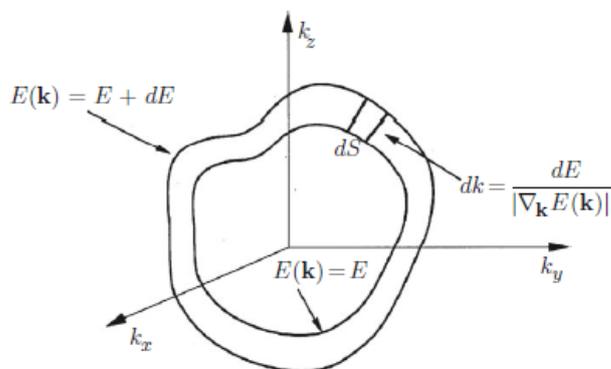


Figura 3.1: Superfici equienergetiche nello spazio dei momenti. Immagine da [4]

Ad influenzare l'andamento di $g(\epsilon)$ è quindi il gradiente della relazione di dispersione $|\nabla_{\mathbf{k}}\epsilon|$. La relazione di dispersione è continua ed ovunque differenziabile, esistono tuttavia dei punti critici, in cui $|\nabla_{\mathbf{k}}\epsilon| = 0$ che rendono singolare il comportamento di $g(\epsilon)$, che, in prossimità di un livello energetico ϵ_c , può divergere, avere punti di discontinuità o di discontinuità nella derivata. Questi punti sono chiamati, per l'appunto, singolarità di Van Hove. Il manifestarsi di queste singolarità non è un semplice aspetto matematico, ma è legato a specifiche simmetrie dei cristalli e alla periodicità del potenziale. Van Hove fu il primo ad investigare tale aspetto e per i suoi scopi si servì di un teorema di topologia detto "teorema di Morse" [5]. Tale teorema afferma che ogni funzione periodica in tutte le sue variabili, possiede un numero di punti critici che dipende unicamente dal numero di variabili.

Per mostrare in che modo le simmetrie di un cristallo possano influenzare il gradiente della relazione di dispersione, si presenta un semplice esempio [6].

Si considera un reticolo cubico a facce centrate, il cui reticolo reciproco è un reticolo cubico a corpo centrato. Le seguenti considerazioni fanno riferimento a Fig. 3.2.

Si indica con \mathbf{g} il vettore che determina la distanza tra le facce della zona di Brillouin. Per ogni vettore \mathbf{k} che termina sulla superficie della zona di Brillouin, esiste un vettore

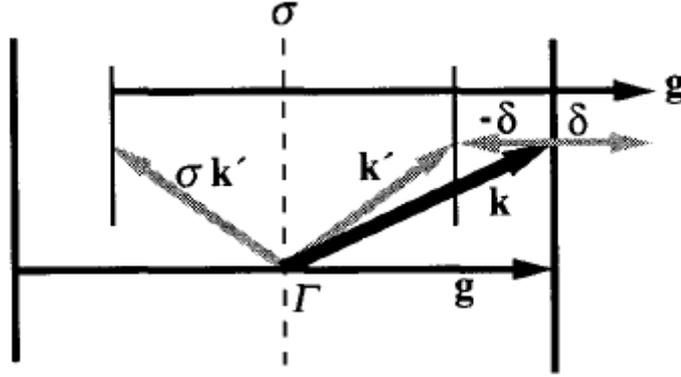


Figura 3.2: Immagine tratta da [6]

\mathbf{k}' tale che $\mathbf{k}' = \mathbf{k} + \mathbf{g}$. Si considera un piano σ parallelo alla faccia della zona di Brillouin e si definisce con $\sigma \mathbf{k}'$ la riflessione di un vettore \mathbf{k}' rispetto a tale piano. L'energia deve essere simmetrica rispetto a tale operazione di simmetria $\epsilon(\mathbf{k}') = \epsilon(\sigma \mathbf{k}')$; inoltre è anche periodica, infatti se si considera un vettore \mathbf{k}'' vale

$$\epsilon(\mathbf{k}'') = \epsilon(\mathbf{k}'' + \mathbf{g}) \quad (3.5)$$

Si valuta ora la componente del gradiente dell'energia considerando il caso in cui \mathbf{k} può variare solo lungo una direzione perpendicolare alla faccia della zona di Brillouin (per esempio la direzione z).

$$\nabla_{\mathbf{k}} \epsilon = (0, 0, \frac{\partial \epsilon}{\partial k_z}) \quad (3.6)$$

dove

$$\frac{\partial \epsilon}{\partial k_z} = \lim_{\delta \rightarrow 0} \frac{\epsilon(\mathbf{k} + \delta) + \epsilon(\mathbf{k} - \delta)}{2\delta} \quad (3.7)$$

Da Fig. 3.2:

$$\begin{aligned} \epsilon(\mathbf{k} - \delta) &\simeq \epsilon(\mathbf{k}') = \epsilon(\sigma \mathbf{k}') \\ &= \epsilon(\sigma \mathbf{k}' + \mathbf{g}) \\ &= \epsilon(\mathbf{k} + \delta) \end{aligned} \quad (3.8)$$

Da cui deriva naturalmente che:

$$|\nabla_{\mathbf{k}} \epsilon| = 0 \quad (3.9)$$

Questo esempio è del tutto generale ed è stato inserito con lo scopo di mostrare come la periodicità del reticolo e dell'energia possano rendere nullo il gradiente della relazione di dispersione.

Sono state definite come singolarità di Van Hove i valori energetici per cui $|\nabla_{\mathbf{k}}\epsilon| = 0$, fatto che, a seconda delle dimensioni del reticolo cristallino, si manifesta con esiti differenti. Per far emergere il comportamento singolare di $g(\epsilon)$ si può espandere l'energia nelle componenti di \mathbf{k} , per $\mathbf{k} \rightarrow 0$, avendo cura di porre l'origine di $\epsilon(\mathbf{k})$ nel punto critico, indicato con $\epsilon(0) = \epsilon_c$ [4] :

$$\epsilon(\mathbf{k}) = \epsilon(0) + \nabla_{\mathbf{k}}\epsilon(\mathbf{k})^T \cdot \mathbf{k} + \frac{1}{2}\mathbf{k}^T H(\epsilon(0))\mathbf{k} + o(\|\mathbf{k}\|^2) \quad (3.10)$$

H indica la matrice hessiana di $\epsilon(\mathbf{k})$. Si introduce il tensore di massa efficace \mathcal{M} , per cui $\mathcal{M}^{-1} = \frac{1}{\hbar^2}H$, un tensore simmetrico che per questo motivo può essere espresso in forma diagonale.

$$\mathcal{M}^{-1} = \begin{bmatrix} \frac{1}{m_x} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{m_y} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{m_z} \end{bmatrix} \quad (3.11)$$

Chiaramente eseguendo i prodotti scalari nella (3.10) e tenendo conto del punto di singolarità per cui $\nabla_{\mathbf{k}}\epsilon = 0$, si ottiene:

$$\epsilon(\mathbf{k}) = \epsilon_c + \sum_{n=1}^D \lambda_n \frac{\hbar^2 k_n^2}{2m_n} \text{ con } \lambda_n = \pm 1 \quad (3.12)$$

Si ricordano brevemente le proprietà di una matrice hessiana H : per un minimo locale H è definita positiva, per un massimo locale è definita negativa, per un punto di sella ha almeno due autovalori di segno discorde. Per poter considerare queste varianti si introducono delle costanti unitarie $\lambda_n = \pm 1$, da cui deriverà una tipologia di singolarità diversa. Per comprendere meglio questo aspetto vengono mostrati alcuni esempi e alcune proprietà e teoremi utili.

Per i nostri scopi è utile ricavare l'espressione per la densità degli stati anche in un'altra forma. Infatti una definizione equivalente è:

$$g(\epsilon) = \sum_n \delta(\epsilon - \epsilon_n) \quad (3.13)$$

Gli ϵ_n sono gli autovalori energetici dell'operatore hamiltoniano. Tale definizione è ben posta, infatti

$$\sum_n \int_{\epsilon_1}^{\epsilon_2} \delta(\epsilon - \epsilon_n) d\epsilon \quad (3.14)$$

corrisponde al numero di stati con energia compresa tra ϵ_1 e ϵ_2 . E' necessario per gli scopi preposti considerare i valori energetici possibili in base alla relazione di dispersione. Sostituendo la sommatoria come in (2.12):

$$g(\epsilon) = \sum_{\mathbf{k}} \delta(\epsilon(\mathbf{k}) - \epsilon) = \frac{V}{(2\pi)^D} \int_{\epsilon(\mathbf{k}) < \epsilon} \delta(\epsilon(\mathbf{k}) - \epsilon) d\mathbf{k} \quad (3.15)$$

Questa nuova espressione per la densità degli stati permette di trattare agevolmente i casi di singolarità, servendosi di una proprietà della delta di Dirac.

Teorema composizione di δ

Sia $F(x)$ una funzione i cui zeri (x_1, x_2, \dots, x_n) sono zeri semplici e distinti, ovvero $F'(x_k) \neq 0$, si ha:

$$\delta[F(x)] = \sum_k \frac{\delta(x - x_k)}{|F'(x_k)|} \quad (3.16)$$

3.2 Reticolo Unidimensionale

Consideriamo ora l'espansione della relazione di dispersione per un un reticolo cristallino unidimensionale.

$$\epsilon(\mathbf{k}) = \epsilon_c + \lambda_x \frac{\hbar^2 k_x^2}{2m_x} \quad (3.17)$$

Per $\lambda_x = 1$, ϵ_c è un valore di minimo, per $\lambda_x = -1$ ϵ_c è un valore di massimo.

Si può risolvere l'integrale di $g(\epsilon)$:

$$g(\epsilon) = \frac{2V}{(2\pi)^3} \int \delta\left(\epsilon_c + \frac{\hbar^2 k_x^2}{2m_x} - \epsilon\right) dk_x \quad (3.18)$$

Ponendo $q^2 = \frac{\hbar^2 k_x^2}{2m_x}$, dunque $q = \frac{\hbar k_x}{\sqrt{2m_x}}$. L'argomento della δ è una funzione $f(q)$ i cui zeri corrispondono a $q_{1/2} = \pm\sqrt{\epsilon - \epsilon_c}$. Inoltre $f'(q_{1/2}) = \pm 2\sqrt{\epsilon - \epsilon_c}$. Dalla (3.16) ricordando che $q_1 = -q_2$:

$$\delta(\epsilon_c - \epsilon + q^2) = \frac{\delta(q - q_1) + \delta(q + q_1)}{2\sqrt{\epsilon - \epsilon_c}} \quad (3.19)$$

Se ϵ_c corrisponde ad un punto di minimo nella relazione di dispersione, la densità degli stati è singolare in ϵ_c , infatti:

$$g(\epsilon) = \frac{2V}{(2\pi)} \frac{\sqrt{2m_x}}{\hbar} \int \frac{\delta(q - q_1) + \delta(q + q_1)}{2\sqrt{\epsilon - \epsilon_c}} dq = \frac{V\sqrt{2m_x}}{\pi\hbar} \frac{1}{\sqrt{\epsilon - \epsilon_c}} \quad (3.20)$$

Nel caso in cui $\lambda_x = -1$ si ha un massimo e la precedente espressione diventa:

$$g(\epsilon) = \frac{2V}{(2\pi)} \frac{\sqrt{2m_x}}{\hbar} \int \frac{\delta(q - q_1) + \delta(q + q_1)}{2\sqrt{\epsilon - \epsilon_c}} dq = \frac{V\sqrt{2m_x}}{\pi\hbar} \frac{1}{\sqrt{\epsilon_c - \epsilon}} \quad (3.21)$$

In un reticolo unidimensionale le singolarità di Van Hove si manifestano con divergenze nella densità degli stati.

3.3 Reticolo Bidimensionale

In due dimensioni, la relazione di dispersione diventa:

$$\epsilon(\mathbf{k}) = \epsilon_c + \lambda_x \frac{\hbar^2 k_x^2}{2m_x} + \lambda_y \frac{\hbar^2 k_y^2}{2m_y} \quad (3.22)$$

I coefficienti possono essere entrambi positivi (minimo in energia), entrambi negativi (massimo in energia) o discordi (punto di sella).

Nel primo caso si ottiene, con analoghe procedure di calcolo:

$$g(\epsilon) = \frac{V \sqrt{m_x m_y}}{\pi \hbar} \left(\frac{1 - \theta(\epsilon_c - \epsilon)}{2} \right) \quad (3.23)$$

Ne emerge una funzione costante a tratti, con valore maggiore per $\epsilon > \epsilon_c$.

Nel secondo caso:

$$g(\epsilon) = \frac{V \sqrt{m_x m_y}}{\pi \hbar} \left(\frac{1 - \theta(\epsilon - \epsilon_c)}{2} \right) \quad (3.24)$$

Funzione a gradino con un valore maggiore per $\epsilon < \epsilon_c$.

Il computo è più complesso quando il punto critico è un punto di sella, ovvero quando i λ_n hanno segno discorde. Si può dimostrare che $g(\epsilon)$ diverge logicamente nel punto ϵ_c :

$$g(\epsilon) = \frac{V \sqrt{m_x m_y}}{\hbar^2 \pi^2} \log \left(\frac{4q_c^2}{|\epsilon - \epsilon_c|} \right) \quad (3.25)$$

3.4 Reticolo Tridimensionale

Consideriamo un reticolo cristallino tridimensionale:

$$\epsilon(\mathbf{k}) = \epsilon_c + \lambda_x \frac{\hbar^2 k_x^2}{2m_x} + \lambda_y \frac{\hbar^2 k_y^2}{2m_y} + \lambda_z \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m_z} \quad (3.26)$$

La densità degli stati si esprime come:

$$g(\epsilon) = \frac{2V}{(2\pi)^3} \int \delta \left(\epsilon_c + \lambda_x \frac{\hbar^2 k_x^2}{2m_x} + \lambda_y \frac{\hbar^2 k_y^2}{2m_y} + \lambda_z \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m_z} - \epsilon \right) dk_x dk_y dk_z \quad (3.27)$$

Le possibili combinazioni sono quattro:

1. Tutti i $\lambda > 0$: punto di minimo.

$$g(\epsilon) = C + \frac{V \sqrt{2m_x m_y m_z}}{\hbar^3 \pi^2} \sqrt{\epsilon - \epsilon_c} \quad (3.28)$$

2. Tutti i $\lambda < 0$: punto di massimo.

$$g(\epsilon) = C + \frac{V\sqrt{2m_x m_y m_z}}{\hbar^3 \pi^2} \sqrt{\epsilon_c - \epsilon} \quad (3.29)$$

3. Due $\lambda > 0$, uno < 0 : punto di sella.

$$g(\epsilon) = C - \frac{V\sqrt{2m_x m_y m_z}}{\hbar^3 \pi^2} \sqrt{\epsilon - \epsilon_c} \quad (3.30)$$

4. Due $\lambda < 0$, uno > 0 : punto di sella.

$$g(\epsilon) = C - \frac{V\sqrt{m_x m_y m_z}}{\hbar^3 \pi^2} \sqrt{\epsilon_c - \epsilon} \quad (3.31)$$

In tre dimensioni le singolarità di Van Hove generano nella funzione di densità un aspetto cuspidale in prossimità del punto critico. Chiaramente il punto di singolarità è un punto di non derivabilità, in quanto nel suo intorno destro o sinistro la derivata è infinita (positivamente o negativamente), mentre nell'altro è nulla.

Capitolo 4

Calcolo delle funzioni termodinamiche

Nei capitoli precedenti sono state analizzate da un punto di vista fisico le singularità di Van Hove. In questa sezione vengono affrontati i principali procedimenti per calcolare le funzioni termodinamiche del sistema.

4.1 Sviluppi di Sommerfeld

Il valor medio di una funzione generica $f(\epsilon)$ si ricava integrando su tutto l'asse reale la funzione scelta, moltiplicata per la densità e per la distribuzione di probabilità $F(\epsilon, T)$.

$$\bar{f} = \int_{-\infty}^{\infty} g(\epsilon) f(\epsilon) F(\epsilon, T) d\epsilon = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{g(\epsilon) f(\epsilon)}{1 + e^{\beta(\epsilon - \mu)}} d\epsilon \quad (4.1)$$

Integrando per parti:

$$\bar{f} = \left[\frac{\int_{-\infty}^{\epsilon} g(\epsilon') f(\epsilon') d\epsilon'}{1 + e^{\beta(\epsilon - \mu)}} \right]_{-\infty}^{\infty} + \frac{\beta}{4} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\int_{-\infty}^{\epsilon} g(\epsilon') f(\epsilon') d\epsilon'}{\cosh^2(\frac{\beta}{2}(\epsilon - \mu))} d\epsilon \quad (4.2)$$

Il primo addendo si annulla perchè, calcolando in ∞ il denominatore diverge, calcolando in $-\infty$ si annulla il numeratore. Introducendo la funzione $\xi(\epsilon) = \int_{-\infty}^{\epsilon} g(\epsilon') f(\epsilon') d\epsilon'$ e con il cambio di variabile

$$\frac{\beta}{2}(\epsilon - \mu) = x \quad (4.3)$$

$$\bar{f} = \frac{\beta}{4} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\xi(\epsilon)}{\cosh^2(\frac{\beta}{2}(\epsilon - \mu))} d\epsilon = \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\xi(2kTx + \mu)}{\cosh^2(x)} dx \quad (4.4)$$

Dato che $g(\epsilon)$ è una funzione regolare, sviluppabile in serie di Taylor attorno al livello di Fermi ϵ_F , lo è anche $\xi(\epsilon)$. Allora si trova l'espressione chiamata generalmente sviluppo di Sommerfeld:

$$\int_{-\infty}^{\infty} \xi^{(1)}(\epsilon) F(\epsilon, T) d\epsilon = \frac{1}{2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(2kT)^{2n} \xi^{(2n)}(\mu)}{2n!} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{x^{2n}}{\cosh^2(x)} dx \quad (4.5)$$

La serie non tiene conto dei termini dispari, infatti:

$$\int_{-\infty}^{\infty} \frac{x^n}{\cosh^2(x)} dx = \begin{cases} 2, & \text{se } n = 0 \\ 0 & \text{se } n \text{ dispari} \\ \frac{2^{n-2}}{2^{n-1}} |B_n| & \text{se } n \text{ pari} \end{cases} \quad (4.6)$$

Dove $|B_n|$ sono i "numeri di Bernulli".

4.1.1 Potenziale chimico

Il potenziale chimico μ rappresenta la quantità di energia libera necessaria ad aggiungere o rimuovere dal sistema un ulteriore sottosistema, a volume e temperatura costanti

$$\mu = \left(\frac{\partial \phi}{\partial N} \right)_{T,V} \quad (4.7)$$

e si ottiene imponendo la conservazione del numero di enti del sistema.

$$N = \int_{-\infty}^{\infty} g(\epsilon) F(\epsilon, T) d\epsilon \quad (4.8)$$

Per riferirsi alla (4.5) si pone $g(\epsilon) = \xi^{(1)}(\epsilon)$, quindi $\xi(\epsilon) = \int_{-\infty}^{\epsilon} g(\epsilon) d\epsilon$.

Allora

$$N = \int_{-\infty}^{\mu} g(\epsilon) d\epsilon + \sum_{n=0}^{\infty} g^{(n)}(\mu) \frac{(2kTx')^n}{n!} \quad (4.9)$$

Il primo termine della serie è a sua volta sviluppabile attorno al livello di Fermi, all'ordine più basso:

$$\int_{-\infty}^{\mu} g(\epsilon) d\epsilon = \int_{-\infty}^{\epsilon_F} g(\epsilon) d\epsilon + g(\epsilon_F) \Delta\mu \quad (4.10)$$

Chiaramente il primo addendo è il numero N di particelle. La (4.9) diventa così:

$$0 = g(\epsilon_F) \Delta\mu + \frac{\pi^2}{6} g^{(1)}(\epsilon_F) (kT)^2 + o(T^4) \quad (4.11)$$

quindi:

$$\Delta\mu = -\frac{\pi^2}{6} \frac{g^{(1)}(\epsilon_F) (kT)^2}{g(\epsilon_F)} + o(T^4) \quad (4.12)$$

4.2 Funzioni singolari

Nei casi che verranno analizzati il valor medio di una generica funzione termodinamica f si può calcolare dividendo il dominio della funzione $g(\epsilon)$ in corrispondenza del punto di singolarità (nei casi analizzati il livello di Fermi ϵ_F , come mostrato in fig. 4.1).

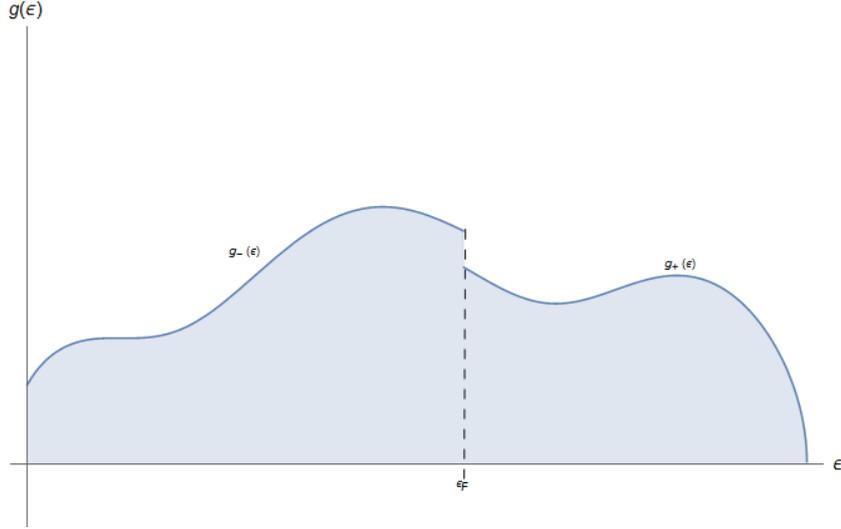


Figura 4.1: Funzione di densità degli stati non derivabile nel livello di Fermi.

$$\begin{aligned}
 \bar{f} &= \int_{-\infty}^{\epsilon_F} \frac{g_-(\epsilon)f(\epsilon)}{1 + e^{\beta(\epsilon-\mu)}} d\epsilon + \int_{\epsilon_F}^{\infty} \frac{g_+(\epsilon)f(\epsilon)}{1 + e^{\beta(\epsilon-\mu)}} d\epsilon \\
 &= \left. \frac{\int_{-\infty}^{\epsilon} g_-(\epsilon')f(\epsilon')d\epsilon'}{1 + e^{\beta(\epsilon-\mu)}} \right]_{-\infty}^{\epsilon_F} + \frac{\beta}{4} \int_{-\infty}^{\epsilon_F} \frac{\int_{-\infty}^{\epsilon} g_-(\epsilon')f(\epsilon')d\epsilon'}{\cosh^2(\frac{\beta}{2}(\epsilon-\mu))} d\epsilon \\
 &\quad + \left. \frac{\int_{\epsilon_F}^{\epsilon} g_+(\epsilon')f(\epsilon')d\epsilon'}{1 + e^{\beta(\epsilon-\mu)}} \right]_{\epsilon_F}^{\infty} + \frac{\beta}{4} \int_{\epsilon_F}^{\infty} \frac{\int_{\epsilon_F}^{\epsilon} g_-(\epsilon')f(\epsilon')d\epsilon'}{\cosh^2(\frac{\beta}{2}(\epsilon-\mu))} d\epsilon
 \end{aligned} \tag{4.13}$$

da cui, operando il cambio di variabile $\frac{\beta\epsilon}{2} = x$ ed esprimendo il termine $\frac{\beta\mu}{2}$ con Δ , si ottiene:

$$\bar{f} = \frac{\int_{-\infty}^{\frac{\beta\epsilon_F}{2}} g_-(\epsilon')f(\epsilon')d\epsilon'}{1 + e^{\beta(\epsilon_F-\mu)}} + \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{\frac{\beta\epsilon_F}{2}} \frac{\int_{-\infty}^{\frac{2x}{\beta}} g_-(\epsilon')f(\epsilon')d\epsilon'}{\cosh^2(x-\Delta)} dx + \frac{1}{2} \int_{\frac{\beta\epsilon_F}{2}}^{\infty} \frac{\int_{\frac{\beta\epsilon_F}{2}}^{\frac{2x}{\beta}} g_+(\epsilon')f(\epsilon')d\epsilon'}{\cosh^2(x-\Delta)} dx \tag{4.14}$$

Dato che:

$$\int_{-\infty}^{\frac{2x}{\beta}} g_-(\epsilon')f(\epsilon')d\epsilon' = \int_{-\infty}^{\epsilon_F} g_-(\epsilon')f(\epsilon')d\epsilon' + \int_{\epsilon_F}^{\frac{2x}{\beta}} g_-(\epsilon')f(\epsilon')d\epsilon' \tag{4.15}$$

isolando il termine $\int_{-\infty}^{\epsilon_F} g_-(\epsilon')f(\epsilon')d\epsilon'$ nella (4.14), e in virtù di:

$$\frac{1}{e^{\beta(\epsilon_F - \mu)} + 1} + \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{\frac{\beta\epsilon_F}{2}} \frac{dx}{\cosh^2(x - \Delta)} = 1 \quad (4.16)$$

operando, nel solo termine in cui è presente $g_-(\epsilon)$, il cambio di variabile $x \rightarrow -x$, e ricordando che per simmetria di $\cosh^2(x)$:

$$\frac{1}{\cosh^2(-(x + \Delta))} = \frac{1}{\cosh^2(x + \Delta)} \quad (4.17)$$

L'espressione per il valore di aspettazione di f diventa:

$$\bar{f} = \int_{-\infty}^{\epsilon_F} g_-(\epsilon')f(\epsilon')d\epsilon' - \frac{1}{2} \int_{-\frac{\beta\epsilon_F}{2}}^{\infty} \frac{\int_{-\frac{2x}{\beta}}^{\epsilon_F} g_-(\epsilon')f(\epsilon')d\epsilon'}{\cosh^2(x + \Delta)} dx + \frac{1}{2} \int_{\frac{\beta\epsilon_F}{2}}^{\infty} \frac{\int_{\epsilon_F}^{\frac{2x}{\beta}} g_+(\epsilon')f(\epsilon')d\epsilon'}{\cosh^2(x - \Delta)} dx \quad (4.18)$$

Le $g(\epsilon)$ di interesse hanno un andamento del tipo $g(\epsilon) = f(|\epsilon - \epsilon_F|)$, motivo per cui l'ulteriore (ed ultimo) cambio di variabile, porta all'espressione:

$$\bar{f} = \int_{-\infty}^{\epsilon_F} g_-(\epsilon')f(\epsilon')d\epsilon' + \frac{1}{2} \int_0^{\infty} \frac{\int_0^{\frac{2x}{\beta}} g_+(\epsilon_F + \epsilon')f(\epsilon_F + \epsilon')d\epsilon'}{\cosh^2(x - \frac{\beta\Delta\mu}{2})} - \frac{\int_0^{\frac{2x}{\beta}} g_-(\epsilon_F - \epsilon')f(\epsilon_F - \epsilon')d\epsilon'}{\cosh^2(x + \frac{\beta\Delta\mu}{2})} dx \quad (4.19)$$

Dove $\Delta\mu(T) = \mu(T) - \epsilon_F$.

Le tre grandezze prese in esame saranno il potenziale chimico μ , l'energia interna ϵ e la lunghezza di schermaggio λ del potenziale efficace di Thomas-Fermi.

4.2.1 Potenziale chimico

Per calcolare il potenziale chimico in condizioni di singolarità si tiene conto della conservazione del numero di particelle ponendo $f = 1$ nella (4.13). Si trova chiaramente il numero di fermioni del sistema:

$$\langle 1 \rangle = \int_{-\infty}^{\epsilon_F} \frac{g_-(\epsilon)}{1 + e^{\beta(\epsilon-\mu)}} d\epsilon + \int_{\epsilon_F}^{\infty} \frac{g_+(\epsilon)}{1 + e^{\beta(\epsilon-\mu)}} d\epsilon = N \quad (4.20)$$

Dunque dalla (4.19):

$$\langle 1 \rangle = \int_{-\infty}^{\epsilon_F} g_-(\epsilon) d\epsilon + \frac{1}{2} \int_0^{\infty} \frac{\int_0^{\frac{2x}{\beta}} g_+(\epsilon_F + \epsilon') d\epsilon'}{\cosh^2(x - \frac{\beta\Delta\mu}{2})} - \frac{\int_0^{\frac{2x}{\beta}} g_-(\epsilon_F - \epsilon') d\epsilon'}{\cosh^2(x + \frac{\beta\Delta\mu}{2})} dx \quad (4.21)$$

A temperatura 0 K tutti i fermioni si trovano al di sotto del livello di Fermi ϵ_F :

$$N = \int_{-\infty}^{\epsilon_F} g_-(\epsilon) d\epsilon \quad (4.22)$$

allora

$$N = N + \frac{1}{2} \int_0^{\infty} \frac{\int_0^{\frac{2x}{\beta}} g_+(\epsilon_F + \epsilon') d\epsilon'}{\cosh^2(x - \frac{\beta\Delta\mu}{2})} - \frac{\int_0^{\frac{2x}{\beta}} g_-(\epsilon_F - \epsilon') d\epsilon'}{\cosh^2(x + \frac{\beta\Delta\mu}{2})} dx \quad (4.23)$$

per cui¹

$$\int_0^{\infty} \frac{\int_0^{\frac{2x}{\beta}} g_-(\epsilon_F - \epsilon) d\epsilon}{\cosh^2(x + \frac{\beta\Delta\mu}{2})} dx = \int_0^{\infty} \frac{\int_0^{\frac{2x}{\beta}} g_+(\epsilon + \epsilon_F) d\epsilon}{\cosh^2(x - \frac{\beta\Delta\mu}{2})} dx \quad (4.24)$$

Ipotizzando che la funzione di densità degli stati sia costituita dalla somma di un termine regolare $g_0(\epsilon)$ e di uno singolare $dg(\epsilon)$ si potrà scrivere:

$$g(\epsilon) = \begin{cases} g_0(\epsilon) + dg_-(\epsilon), & \text{se } \epsilon \leq \epsilon_F \\ g_0(\epsilon) + dg_+(\epsilon), & \text{se } \epsilon > \epsilon_F \end{cases} \quad (4.25)$$

quindi:

$$\int_0^{\infty} \frac{\int_0^{\frac{2x}{\beta}} (dg_-(\epsilon_F - \epsilon) + g_0(\epsilon_F - \epsilon)) d\epsilon}{\cosh^2(\frac{\beta\Delta\mu}{2} + x)} dx = \int_0^{\infty} \frac{\int_0^{\frac{2x}{\beta}} (dg_+(\epsilon_F + \epsilon) + g_0(\epsilon_F + \epsilon)) d\epsilon}{\cosh^2(x - \frac{\beta\Delta\mu}{2})} dx \quad (4.26)$$

¹Da cui in avanti verrà eliminata la differenza (di notazione) tra ϵ ed ϵ'

E' possibile isolare il tratto regolare, infatti

$$\begin{aligned} & \int_0^\infty \frac{\int_0^{\frac{2x}{\beta}} g_0(\epsilon_F + \epsilon) d\epsilon}{\cosh^2\left(x - \frac{\beta\Delta\mu}{2}\right)} dx - \int_0^\infty \frac{\int_0^{\frac{2x}{\beta}} g_0(\epsilon_F - \epsilon) d\epsilon}{\cosh^2\left(\frac{\beta\Delta\mu}{2} + x\right)} dx = \\ & \int_0^\infty \frac{\int_0^{\frac{2x}{\beta}} dg_-(\epsilon_F - \epsilon) d\epsilon}{\cosh^2\left(\frac{\beta\Delta\mu}{2} + x\right)} dx - \int_0^\infty \frac{\int_0^{\frac{2x}{\beta}} dg_+(\epsilon_F + \epsilon) d\epsilon}{\cosh^2\left(x - \frac{\beta\Delta\mu}{2}\right)} dx \end{aligned} \quad (4.27)$$

Da cui, mediante due cambi di variabile che coinvolgono i soli segni e per parità della funzione $\cosh(x)^2$ il primo termine della (4.27) diventa:

$$\int_{-\infty}^0 \frac{\int_0^{\frac{2}{\beta}x} g_0(\epsilon_F + \epsilon) d\epsilon}{\cosh^2\left(\frac{\beta\Delta\mu}{2} - x\right)} dx + \int_0^\infty \frac{\int_0^{\frac{2x}{\beta}} g_0(\epsilon_F + \epsilon) d\epsilon}{\cosh^2\left(x - \frac{\beta\Delta\mu}{2}\right)} dx \quad (4.28)$$

quindi:

$$\int_{-\infty}^\infty \frac{\int_0^{\frac{2x}{\beta}} g_0(\epsilon_F + \epsilon) d\epsilon}{\cosh^2\left(x - \frac{\beta\Delta\mu}{2}\right)} dx \quad (4.29)$$

La funzione $g(\epsilon)$ è regolare se i termini che generano la singolarità sono nulli. In questo caso si nota che, come atteso, le manipolazioni algebriche eseguite non invalidano la possibilità di calcolare μ attraverso il metodo di Sommerfeld. Con il cambio di variabile $x \rightarrow x - \frac{\beta\Delta\mu}{2}$ e con $\epsilon_F = 0$ si trova:

$$\int_{-\infty}^\infty \frac{\int_0^{\frac{2x}{\beta} + \mu} g_0(\epsilon) d\epsilon}{\cosh^2(x)} dx = 0 \quad (4.30)$$

Espressione in cui sono assenti termini di singolarità e che conduce alla (4.12).

Si pone ora il problema di considerare il contributo singolare. Nonostante lo scopo dell'analisi non riguardi lo studio dettagliato del tratto regolare (quindi della (4.29)) esso, in alcuni casi, non può essere trascurato: la sua presenza può influenzare il computo finale del potenziale chimico.

Essendo $g_0(\epsilon)$ una funzione regolare, nulla vieta di conservare quanto trovato con lo sviluppo di Sommerfeld. Un approccio simile si baserebbe sulla conoscenza dettagliata di $g_0(\epsilon)$ e delle sue derivate nel punto ϵ_F , ma nel tratto attorno al punto di singolarità il suo andamento non è noto e rappresenterebbe un aspetto di interesse più matematico che fisico.

Si può allora decidere di mantenere nell'equazione per μ solo la dipendenza dalla temperatura riscrivendo la (4.11) come:

$$g_0(\epsilon_0)\Delta\mu + \tau(kT)^2 + o(T^4) = 0 \quad (4.31)$$

Avendo introdotto una costante τ che abbia ordine di grandezza paragonabile a $g^{(1)}(\epsilon_F)$. L'equazione per determinare il potenziale chimico in condizioni di singolarità assume la forma:

$$g_0(\epsilon_0)\Delta\mu + \tau(kT)^2 = \int_0^\infty \frac{\int_0^{\frac{2x}{\beta}} dg_-(\epsilon_F - \epsilon) d\epsilon}{\cosh^2\left(x + \frac{\beta\Delta\mu}{2}\right)} dx - \int_0^\infty \frac{\int_0^{\frac{2x}{\beta}} dg_+(\epsilon_F + \epsilon) d\epsilon}{\cosh^2\left(x - \frac{\beta\Delta\mu}{2}\right)} dx \quad (4.32)$$

Per agevolare il calcolo si procederà solitamente sviluppando in serie di potenze le funzioni integrali nella variabile $\Delta\mu$ a destra della (4.32). Indicando con :

$$G_-(x, \beta) = \int_0^{\frac{2x}{\beta}} dg_-(\epsilon_F - \epsilon) d\epsilon \quad (4.33)$$

$$G_+(x, \beta) = \int_0^{\frac{2x}{\beta}} dg_+(\epsilon_F + \epsilon) d\epsilon \quad (4.34)$$

Entrambe dunque funzioni che non dipendono da $\Delta\mu$.

Considerando lo sviluppo in serie di Taylor per $\alpha \ll 1$:

$$\frac{1}{\cosh^2(x \pm \alpha)} \approx \frac{1}{\cosh^2(x)} \mp 2\alpha \frac{\tanh(x)}{\cosh^2(x)} + o(\alpha^2) \quad (4.35)$$

Allora:

$$\int_0^\infty \frac{G_-(x, \beta)}{\cosh^2\left(x + \frac{\beta\Delta\mu}{2}\right)} dx \approx \int_0^\infty \frac{G_-(x, \beta)}{\cosh^2(x)} dx - \beta\Delta\mu \int_0^\infty \frac{\tanh(x)G_-(x, \beta)}{\cosh^2(x)} dx + o(\Delta\mu^2) \quad (4.36)$$

$$\int_0^\infty \frac{G_+(x, \beta)}{\cosh^2\left(x - \frac{\beta\Delta\mu}{2}\right)} dx \approx \int_0^\infty \frac{G_+(x, \beta)}{\cosh^2(x)} dx + \beta\Delta\mu \int_0^\infty \frac{\tanh(x)G_+(x, \beta)}{\cosh^2(x)} dx + o(\Delta\mu^2) \quad (4.37)$$

Si può ipotizzare quindi per il potenziale chimico una soluzione del tutto generale, ovvero:

$$\Delta\mu = \frac{\int_0^\infty \frac{G_-(x, \beta)}{\cosh^2(x)} dx - \int_0^\infty \frac{G_+(x, \beta)}{\cosh^2(x)} dx - \frac{\tau}{\beta^2}}{g_0(\epsilon_0) + \beta \left(\int_0^\infty \frac{\tanh(x)G_-(x, \beta)}{\cosh^2(x)} dx + \int_0^\infty \frac{\tanh(x)G_+(x, \beta)}{\cosh^2(x)} dx \right)} \quad (4.38)$$

Nelle condizioni in cui il contributo regolare può essere trascurato, $\tau = 0$ e $g_0(\epsilon_0) = 0$:

$$\Delta\mu = \frac{\int_0^\infty \frac{G_-(x, \beta) - G_+(x, \beta)}{\cosh^2(x)} dx}{\beta \left(\int_0^\infty \frac{\tanh(x)}{\cosh^2(x)} (G_+(x, \beta) + G_-(x, \beta)) dx \right)} \quad (4.39)$$

Una espressione apparentemente complicata che, nella maggioranza dei casi, potrà essere risolta agevolmente e che, successivamente, potrà essere sviluppata a basse temperature.

4.2.2 Energia

Dall'equazione (4.19), l'energia interna del sistema vale

$$\bar{\epsilon} = \epsilon(0) - \int_0^\infty \frac{\int_0^{\frac{2x}{\beta}} g_-(\epsilon_F - \epsilon)(\epsilon_F - \epsilon)d\epsilon}{\cosh^2(x + \frac{\beta\Delta\mu}{2})} dx + \frac{1}{2} \int_0^\infty \frac{\int_0^{\frac{2x}{\beta}} g_+(\epsilon_F + \epsilon)(\epsilon_F + \epsilon)d\epsilon}{\cosh^2(x - \frac{\beta\Delta\mu}{2})} dx \quad (4.40)$$

avendo espresso con $\epsilon(0)$ l'energia allo zero assoluto. Con una procedura analoga a quanto fatto per giungere alla (4.27), si possono isolare i vari contributi energetici:

$$\begin{aligned} \bar{\epsilon} = & \epsilon(0) + \int_{-\infty}^\infty \frac{\int_0^{\frac{2x}{\beta}} (\epsilon_F + \epsilon) g_0(\epsilon_F + \epsilon) d\epsilon}{\cosh^2(x - \frac{\beta\Delta\mu}{2})} dx \\ & - \frac{1}{2} \int_0^\infty \frac{\int_0^{\frac{2x}{\beta}} (\epsilon_F - \epsilon) dg_-(\epsilon_F - \epsilon)d\epsilon}{\cosh^2(x + \frac{\beta\Delta\mu}{2})} dx \\ & + \frac{1}{2} \int_0^\infty \frac{\int_0^{\frac{2x}{\beta}} (\epsilon_F + \epsilon) dg_+(\epsilon_F + \epsilon)d\epsilon}{\cosh^2(x - \frac{\beta\Delta\mu}{2})} dx \end{aligned} \quad (4.41)$$

Si può scrivere:

$$\bar{\epsilon} = \epsilon(0) + \epsilon_{reg} + d\epsilon_- + d\epsilon_+ \quad (4.42)$$

Quando $d\epsilon_+$ e $d\epsilon_-$ si annullano si ricorre ad uno sviluppo di Sommerfeld ottenendo:

$$\epsilon = \epsilon(0) + (kT)^2 \frac{\pi^2}{6} g(\epsilon_F) + o(T^4) \quad (4.43)$$

Per trattare i casi singolari è necessario approssimare la (4.41) per piccoli $\Delta\mu$ come già fatto per il potenziale chimico.

$$\epsilon = \frac{1}{2} \int_0^\infty \frac{[F_+(\frac{2x}{\beta}) - F_-(\frac{2x}{\beta})]}{\cosh^2(x)} dx + \frac{1}{2} \beta \Delta\mu \int_0^\infty [F_+(\frac{2x}{\beta}) + F_-(\frac{2x}{\beta})] \frac{\tanh(x)}{\cosh^2(x)} dx \quad (4.44)$$

Dove si è indicato $F_\pm(\frac{2x}{\beta}) = \int_0^{\frac{2x}{\beta}} (\epsilon_F \pm \epsilon) dg_\pm(\epsilon_F \pm \epsilon)$

4.2.3 Lunghezza di schermaggio

Per la lunghezza di schermaggio è stata dimostrata l'espressione:

$$\begin{aligned}\frac{1}{\lambda^2} &= \frac{-4\pi e^2}{V} \int_{-\infty}^{\infty} g(\epsilon) \frac{d}{d\epsilon} \left[\frac{1}{e^{\beta(\epsilon-\mu)} + 1} \right] d\epsilon \\ &= \frac{\pi\beta e^2}{V} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{g(\epsilon)}{\cosh\left(\frac{\beta(\epsilon-\mu)}{2}\right)^2} d\epsilon\end{aligned}\quad (4.45)$$

Per suddivisioni del dominio la procedura è analoga ai casi precedenti:

$$\frac{1}{\lambda^2} = \frac{2\pi e^2}{V} \left(\int_0^{\infty} \frac{g_-(\epsilon_F - \frac{2x}{\beta})}{\cosh^2\left(\frac{\beta\Delta\mu}{2} + x\right)} + \frac{g_+(\epsilon_F + \frac{2x}{\beta})}{\cosh^2\left(x - \frac{\beta\Delta\mu}{2}\right)} dx \right) \quad (4.46)$$

Identico ragionamento sulla struttura delle $g_{\pm}(\epsilon)$ porta a:

$$\frac{1}{\lambda^2} = \frac{2\pi e^2}{V} \left(\int_{-\infty}^{\infty} \frac{g_0\left(\epsilon_F + \frac{2x}{\beta}\right)}{\cosh^2\left(x - \frac{\beta\Delta\mu}{2}\right)} dx + \int_0^{\infty} \frac{dg_-(\epsilon_F - \frac{2x}{\beta})}{\cosh^2\left(\frac{\beta\Delta\mu}{2} + x\right)} + \frac{dg_+(\epsilon_F + \frac{2x}{\beta})}{\cosh^2\left(x - \frac{\beta\Delta\mu}{2}\right)} dx \right) \quad (4.47)$$

Si evidenzia la ricorrente divisione in due contributi: quello della funzione "regolare" e i termini singolari. Azzerando $dg_{\pm}(\epsilon)$ si può procedere con uno sviluppo di Sommerfeld e calcolare λ per $g(\epsilon)$ regolare.

$$\frac{1}{\lambda^2} = \frac{2\pi e^2}{V} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{g_0\left(\epsilon_F + \frac{2x}{\beta}\right)}{\cosh^2\left(x - \frac{\beta\Delta\mu}{2}\right)} dx \quad (4.48)$$

Risulta conveniente avere $\cosh^2(y)$ all'interno dell'integrale.

$$\begin{aligned}\frac{1}{\lambda^2} &= \frac{2\pi e^2}{V} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{g_0\left(\frac{2y}{\beta} + \mu\right)}{\cosh^2(y)} dy \\ &= \frac{2\pi e^2}{V} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{g_0^{(2n)}(\mu)}{(2n)!} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{(2kTy)^{2n}}{\cosh^2(y)} dy \\ &= \frac{2\pi e^2}{V} \left(2g_0(\mu) + \frac{\pi^2}{6} (kT)^2 g_0^{(2)}(\mu) \right) + o(T)^4\end{aligned}\quad (4.49)$$

Si può espandere $g_0(\mu)$ al primo ordine in ϵ_F :

$$g_0(\mu) = g_0(\epsilon_F) + g_0^{(1)}(\epsilon_F)\Delta\mu \quad (4.50)$$

dalla (4.12), $\Delta\mu = -\frac{\pi^2}{6} \frac{g^{(1)}(\epsilon_F)(kT)^2}{g(\epsilon_F)}$, allora si ottiene

$$\frac{1}{\lambda^2} = \frac{2\pi e^2}{V} \left(2g_0(\epsilon_F) - \frac{\pi^2}{3} (kT)^2 \left[\frac{(g_0^{(1)}(\epsilon_F))^2}{g(\epsilon_F)} - \frac{1}{2} g_0^{(2)}(\epsilon_F) \right] \right) \quad (4.51)$$

Dunque:

$$\lambda = \left[\frac{V}{2\pi e^2 \left(2g_0(\epsilon_F) - \frac{\pi^2}{3} (kT)^2 \left[\frac{(g_0^{(1)}(\epsilon_F))^2}{g(\epsilon_F)} - \frac{1}{2} g_0^{(2)}(\epsilon_F) \right] \right)} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (4.52)$$

$$\lambda = \left[\frac{V}{2\pi e^2 \left(2g_0(\epsilon_F) - \Gamma \frac{\pi^2}{3} (kT)^2 \right)} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (4.53)$$

Dove per semplicità $\Gamma = \frac{(g_0^{(1)}(\epsilon_F))^2}{g(\epsilon_F)} - \frac{1}{2} g_0^{(2)}(\epsilon_F)$

Si deduce che a basse temperature λ può avere due diversi comportamenti, che dipendono dal segno di $g_0^{(2)}(\epsilon_F)$. Se negativo, la lunghezza di schermaggio aumenta con la temperatura, nel caso in cui è positivo e vale $g_0^{(2)}(\epsilon_F) > 2 \frac{(g_0^{(1)}(\epsilon_F))^2}{g(\epsilon_F)}$, il termine in $(kT)^2$ è positivo e λ decresce con la temperatura. Allo zero termico:

$$\lambda_0 = \left[\frac{V}{4\pi e^2 g_0(\epsilon_F)} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (4.54)$$

Nel caso in cui non possono essere trascurate le $dg_{\pm}(\epsilon)$ è necessario sviluppare in serie di potenze l'espressione per $\frac{1}{\lambda^2}$ per valori di $\Delta\mu \approx 0$, come già mostrato nella (4.35). D'ora in avanti si trascurerà inoltre il contributo regolare della funzione di densità per snellire i calcoli e rendere più evidenti i risultati.

$$\begin{aligned} \frac{1}{\lambda^2} \approx & \frac{2\pi e^2}{V} \left(\int_0^\infty \frac{dg_-(\epsilon_F - \frac{2x}{\beta}) + dg_+(\frac{2x}{\beta} + \epsilon_F)}{\cosh^2(x)} dx \right. \\ & \left. + \beta \Delta\mu \int_0^\infty \left[dg_+(\epsilon_F + \frac{2x}{\beta}) - dg_-(\epsilon_F - \frac{2x}{\beta}) \right] \frac{\tanh(x)}{\cosh^2(x)} dx \right) \end{aligned} \quad (4.55)$$

4.3 Reticoli unidimensionali

Si analizza ora l'andamento delle funzioni termodinamiche per reticoli cristallini unidimensionali. Come calcolato nel capitolo 2, nella relazione di dispersione il punto critico è il livello di Fermi $\epsilon_c = \epsilon_F$, punto di minimo o di massimo, fatto che influenza la funzione di densità degli stati. Da ora in avanti il procedimento di base sarà sostituire l'espressione della densità degli stati, calcolarne l'integrale ed inserire nella (4.39). A meno di particolari accortezze, verranno mostrati solamente i calcoli chiave, mentre sarà analizzato più profondamente il risultato finale. Le costanti sono raggruppate in un unico valore $\xi = \frac{V\sqrt{2m_x}}{\pi\hbar}$, dove V indica il volume generalizzato del reticolo, in questo caso una lunghezza.

4.3.1 Punto di massimo

Come mostrato nella (3.21), la densità degli stati è così costituita:

$$g(\epsilon) = \begin{cases} g_-(\epsilon) = C + \xi(\epsilon_F - \epsilon)^{-\frac{1}{2}} & \text{se } \epsilon < \epsilon_F \\ g_+(\epsilon) = C & \text{se } \epsilon > \epsilon_F \end{cases} \quad (4.56)$$

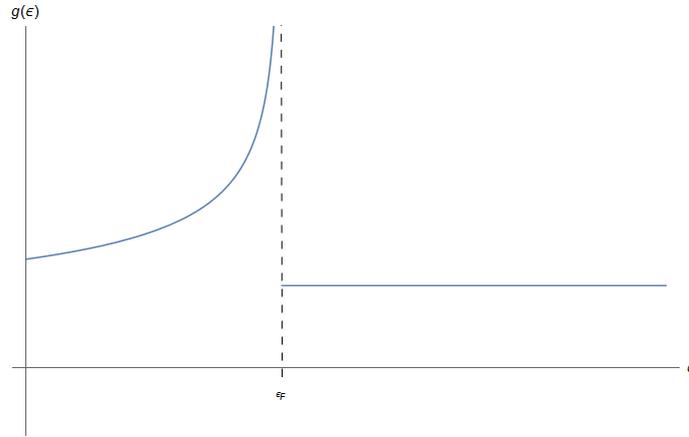


Figura 4.2:

Per calcolare il potenziale chimico si ricorre alla (4.39), che riscriviamo:

$$\Delta\mu = \frac{\int_0^\infty \frac{G_-(x,\beta) - G_+(x,\beta)}{\cosh^2(x)} dx}{\beta \left(\int_0^\infty \frac{\tanh(x)}{\cosh^2(x)} (G_+(x,\beta) + G_-(x,\beta)) dx \right)} \quad (4.57)$$

Allora:

$$G_-(x,\beta) = \int_0^{\frac{2x}{\beta}} dg_-(\epsilon_F - \epsilon) d\epsilon = \int_0^{\frac{2x}{\beta}} \left(C + \xi\epsilon^{-\frac{1}{2}} \right) d\epsilon = \frac{2xC}{\beta} + 2\xi\sqrt{\frac{2x}{\beta}} \quad (4.58)$$

$$G_+(x, \beta) = \int_0^{\frac{2x}{\beta}} dg_+(\epsilon + \epsilon_F) d\epsilon = \int_0^{\frac{2x}{\beta}} C d\epsilon = \frac{2xC}{\beta} \quad (4.59)$$

Si compone la (4.57), avendo cura di indicare con $P(\alpha) = \int_0^\infty \frac{x^\alpha}{\cosh^2(x)} dx$ e $L(\alpha) = \int_0^\infty x^\alpha \frac{\tanh(x)}{\cosh^2(x)} dx$. Infatti, data la difficoltà di una risoluzione analitica, questi coefficienti verranno valutati con metodi numerici. Si ottiene allora facilmente:

$$\Delta\mu = \frac{2\sqrt{2}\xi P\left(\frac{1}{2}\right) \sqrt{kT}}{4CL(1) + 2\sqrt{2}L\left(\frac{1}{2}\right) \xi \frac{1}{\sqrt{kT}}} \quad (4.60)$$

Per far emergere il comportamento a basse temperature è necessario espandere la (4.60) in serie di potenze attorno a zero. Essendo tuttavia funzione definita solamente in un intorno destro di T non è possibile procedere con un comune sviluppo in serie di Taylor. Si utilizza allora un metodo iterativo detto "sviluppo in serie di Puiseux" [7], che viene svolto grazie all'ausilio del programma Wolfram Mathematica.

In questo caso, per $x \ll 1$:

$$\begin{aligned} \frac{\sqrt{x}}{a + x^{-\frac{1}{2}}} &= \frac{x}{1 + a\sqrt{x}} = \sum_{n=0}^{\infty} a^n (-\sqrt{x})^n x \\ &\approx x - ax^{(3/2)} + a^2x^2 - a^3x^{(5/2)} + o(x^3) \end{aligned} \quad (4.61)$$

Il potenziale chimico allora si compone della somma di due serie distinte, una serie di potenze intere, con coefficienti positivi, ed una di potenze semintere con coefficienti negativi che partono dall'esponente $\frac{3}{2}$ e proseguono incrementandosi di un'unità.

Indicando allora i primi tre termini dello sviluppo ²:

$$\Delta\mu = \frac{P\left(\frac{1}{2}\right) (kT)}{2L\left(\frac{1}{2}\right)} - \frac{CL(1)P\left(\frac{1}{2}\right) (kT)^{3/2}}{\sqrt{2}L\left(\frac{1}{2}\right)^2 \xi} + \frac{C^2L(1)^2P\left(\frac{1}{2}\right) (kT)^2}{L\left(\frac{1}{2}\right)^3 \xi^2} + o(T^{\frac{5}{2}}) \quad (4.62)$$

Per semplificare la lettura di formule ricche di costanti, si tenderà ad omettere i coefficienti $P(\alpha)$ e $L(\alpha)$ e le costanti numeriche, lasciando solamente i termini C e ξ , che denotano la struttura di $g(\epsilon)$ e che non possono essere omesse per garantire la giusta unità di misura.

$$\Delta\mu \simeq kT - \frac{C(kT)^{3/2}}{\xi} + \frac{C^2(kT)^2}{\xi^2} \quad (4.63)$$

Per calcolare l'energia si esegue una procedura del tutto analoga. Per cui:

²La scelta di indicare tre termini dello sviluppo non è casuale, permette di ottenere espressioni più semplici per le funzioni che dipendono da $\Delta\mu$.

$$\epsilon = 2CP(2)(kT)^2 - \frac{2}{3}\sqrt{2}\Delta\mu L \left(\frac{3}{2}\right) \xi\sqrt{kT} + \frac{2}{3}\sqrt{2}\xi P \left(\frac{3}{2}\right) (kT)^{3/2} \quad (4.64)$$

Si sostituisce l'espressione per il potenziale chimico e si omettono le costanti:

$$\epsilon \simeq \epsilon(0) + \xi(kT)^{3/2} + C(kT)^2 - \frac{C^2(kT)^{5/2}}{\xi} \quad (4.65)$$

in quanto, una volta inserito $\Delta\mu$, il contributo complessivo in $(kT)^{\frac{3}{2}}$ e in $(kT)^2$ è in entrambi i casi positivo. Per la lunghezza di schermaggio:

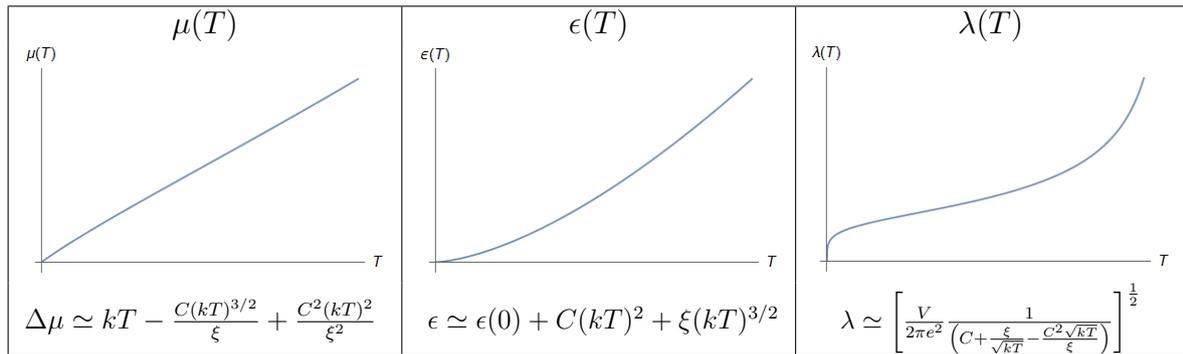
$$\frac{1}{\lambda^2} = \frac{2\pi e^2}{V} \left(2CP(0) - \frac{\beta\Delta\mu (L(-\frac{1}{2})\xi)}{\sqrt{2}\sqrt{kT}} + \frac{\xi P(-\frac{1}{2})}{\sqrt{2}\sqrt{kT}} \right) \quad (4.66)$$

Sostituendo il potenziale chimico si ottiene:

$$\frac{1}{\lambda^2} \simeq \frac{2\pi e^2}{V} \left(\frac{\xi}{\sqrt{kT}} + C - \frac{C^2\sqrt{kT}}{\xi} \right) \quad (4.67)$$

$$\lambda \simeq \left[\frac{V}{2\pi e^2} \frac{1}{\left(C + \frac{\xi}{\sqrt{kT}} - \frac{C^2\sqrt{kT}}{\xi} \right)} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (4.68)$$

Al contrario di quanto visto nel caso regolare, allo zero termico λ non converge ad un valore finito, ma si annulla grazie alla presenza del termine in $(kT)^{-\frac{1}{2}}$ che rende divergente il denominatore.



4.3.2 Punto di minimo

Richiamando la (3.20):

$$g(\epsilon) = \begin{cases} g_-(\epsilon) = C & \text{se } \epsilon < \epsilon_F \\ g_+(\epsilon) = C + \xi(\epsilon - \epsilon_F)^{-\frac{1}{2}} & \text{se } \epsilon > \epsilon_F \end{cases} \quad (4.69)$$

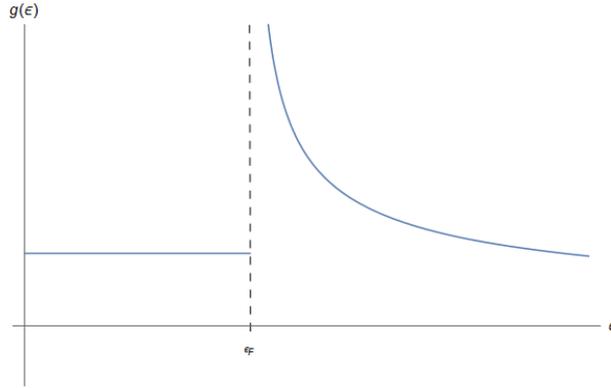


Figura 4.3:

Il calcolo per il potenziale chimico è analogo a quanto visto al paragrafo 4.3.1, a meno di un cambio di segno.

$$\begin{aligned} \Delta\mu &= -\frac{2\sqrt{2}\xi P\left(\frac{1}{2}\right)\sqrt{kT}}{4CL(1) + 2\sqrt{2}L\left(\frac{1}{2}\right)\xi\frac{1}{\sqrt{kT}}} \\ &= -\frac{2C^2L(1)^2P\left(\frac{1}{2}\right)(kT)^2}{L\left(\frac{1}{2}\right)^3\xi^2} + \frac{\sqrt{2}CL(1)P\left(\frac{1}{2}\right)(kT)^{3/2}}{L\left(\frac{1}{2}\right)^2\xi} - \frac{P\left(\frac{1}{2}\right)(kT)}{L\left(\frac{1}{2}\right)} + o(T^{\frac{5}{2}}) \quad (4.70) \\ &\simeq -kT + \frac{C(kT)^{3/2}}{\xi} - \frac{C^2(kT)^2}{\xi^2} \end{aligned}$$

Mentre l'energia risulta:

$$\begin{aligned} \epsilon &= \epsilon(0) + (2CP(2)(kT)^2 + \frac{2}{3}\sqrt{2}\Delta\mu L\left(\frac{3}{2}\right)\xi\sqrt{kT} + \frac{2}{3}\sqrt{2}\xi P\left(\frac{3}{2}\right)(kT)^{3/2}) \\ &\simeq \epsilon(0) + \xi(kT)^{3/2} + C(kT)^2 - \frac{C^2(kT)^{5/2}}{\xi} \end{aligned} \quad (4.71)$$

e la lunghezza di schermaggio:

$$\lambda \simeq \left[\frac{V}{2\pi e^2 \left(C + \frac{\xi}{\sqrt{kT}} - \frac{C^2\sqrt{kT}}{\xi} \right)} \right]^{1/2} \quad (4.72)$$

Nelle due configurazioni il potenziale chimico ha segno opposto, mentre energia interna del sistema e lunghezza di schermaggio sono identiche. In condizione di forte degenerazione il potenziale chimico è positivo, in quanto è la somma del livello di Fermi e di un infinitesimo del livello di Fermi. Ciò significa che aggiungere particelle al sistema non è conveniente energeticamente, perchè gli stati sono densamente occupati. Il termine $\Delta\mu$ tuttavia non ha un segno definito. Quando la densità degli stati è regolare e crescente in ϵ_F si ha $\Delta\mu < 0$, il che significa che al crescere della temperatura risulta meno difficile inserire componenti nel sistema. In generale si può provare ad estendere questo concetto anche ai casi singolari: si nota infatti che nel primo caso, dove la divergenza è a sinistra di ϵ_F il $\Delta\mu$ è rigorosamente negativo, viceversa nel caso in cui $g(\epsilon)$ diverge a destra di ϵ_F . L'energia interna invece è identica perchè l'integrale delle $g(\epsilon)$ su tutto l'asse reale è identico e quindi lo è il numero totale di stati.

4.4 Reticoli bidimensionali

Le singolarità di Van Hove in reticoli bidimensionali si manifestano nella densità degli stati con discontinuità o con divergenze logaritmiche.

4.4.1 Punto di minimo

Si analizza il caso in cui la funzione di densità degli stati è costante a tratti, con un "salto" nel livello di Fermi; quando ϵ_F è un punto di minimo, $g(\epsilon)$ è indipendente dall'energia ed è così strutturata:

$$g(\epsilon) = \begin{cases} g_-(\epsilon) = C & \text{se } \epsilon < \epsilon_F \\ g_+(\epsilon) = D & \text{se } \epsilon > \epsilon_F \end{cases} \quad (4.73)$$

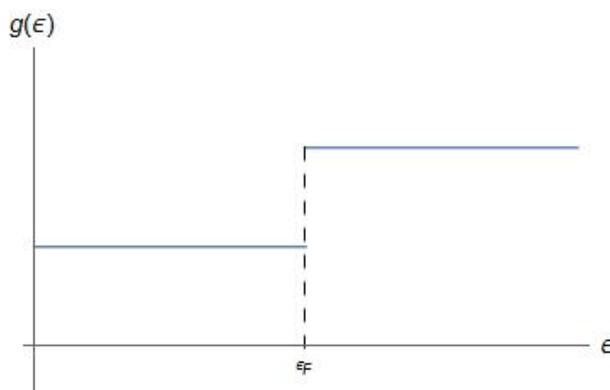


Figura 4.4:

Il calcolo è diretto e più agevole rispetto ai casi appena mostrati, infatti dalla (4.39) si può trovare una espressione che non ha bisogno di essere espansa in serie:

$$\Delta\mu = -\frac{kT \log(4)(D - C)}{C + D} \quad (4.74)$$

Dipendenza lineare e segno sempre negativo.

L'energia vale:

$$\begin{aligned} \epsilon &= \frac{1}{12} \pi^2 (kT)^2 (C + D) + \frac{1}{2} \Delta\mu kT \log(4)(D - C) \\ &= \frac{1}{12} \pi^2 (kT)^2 (C + D) - \frac{(kT)^2 \log^2(4)(C - D)^2}{2(C + D)} \end{aligned} \quad (4.75)$$

Quindi positiva e quadratica nella temperatura.

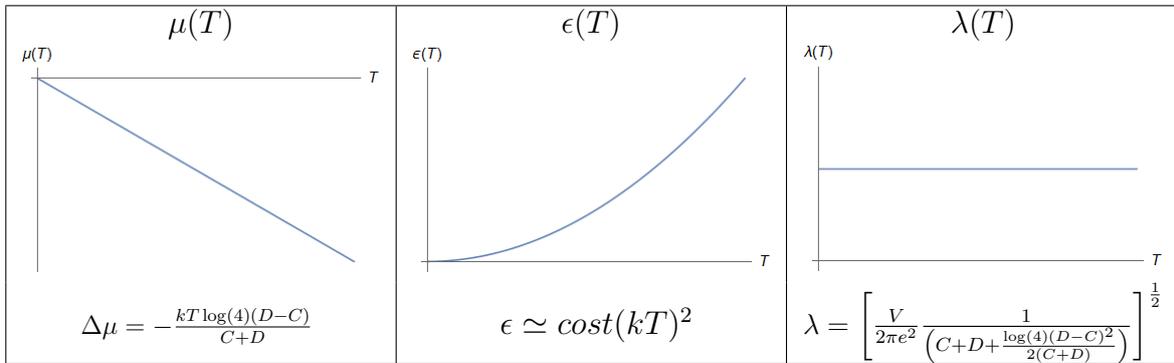
Per quanto riguarda λ :

$$\frac{1}{\lambda^2} = (C + D) + \frac{\Delta\mu(C - D)}{2kT} = (C + D) + \frac{\log(4)(D - C)^2}{2(C + D)} \quad (4.76)$$

$$\lambda = \left[\frac{V}{2\pi e^2} \frac{1}{\left(C + D + \frac{\log(4)(D-C)^2}{2(C+D)} \right)} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (4.77)$$

Indipendente dalla temperatura.

Tale configurazione tende a $g(\epsilon) = \text{costante}$ per $C = D$ e come atteso dal modello di Sommerfeld (almeno ai primi ordini dello sviluppo), il potenziale chimico è nullo e di conseguenza lo è il secondo termine nell'energia e la lunghezza di schermaggio $\lambda \propto \frac{1}{\sqrt{C+D}}$



4.4.2 Punto di massimo

Se ϵ_F è un punto di minimo nella relazione di dispersione, la densità degli stati è costante a tratti, con una discontinuità decrescente.

$$g(\epsilon) = \begin{cases} g_-(\epsilon) = C & \text{se } \epsilon < \epsilon_F \\ g_+(\epsilon) = D & \text{se } \epsilon > \epsilon_F \end{cases} \quad (4.78)$$

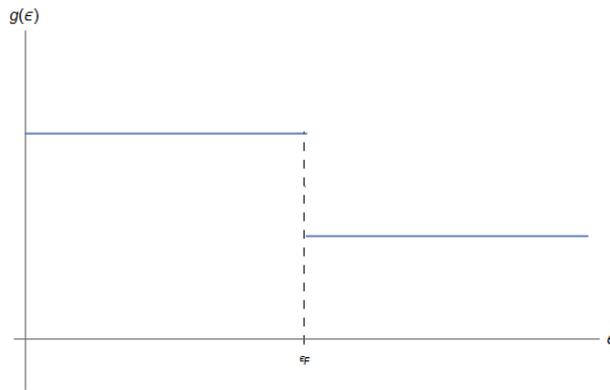


Figura 4.5:

Chiaramente non è necessario alcun calcolo aggiuntivo, bisogna solamente tener conto che $C > D$. Il potenziale chimico è lineare e positivo. Valgono infatti le stesse considerazioni fatte per le singolarità in reticoli unidimensionali. Come atteso energia totale e lunghezza di schermaggio non subiscono variazioni, in quanto la differenza tra C e D si trova solamente al quadrato.

4.4.3 Punto di sella, divergenza logaritmica

Quando il punto critico dell'energia è un punto di sella e il reticolo è bidimensionale, la densità degli stati diverge logaritmicamente attorno al livello di Fermi.

$$g(\epsilon) = \begin{cases} g_-(\epsilon) = -\xi \log(\epsilon_F - \epsilon) & \text{se } \epsilon < \epsilon_F \\ g_+(\epsilon) = -\xi \log(\epsilon - \epsilon_F) & \text{se } \epsilon > \epsilon_F \end{cases} \quad (4.79)$$

Dove è stata introdotta la costante $\xi = \frac{V\sqrt{m_x m_y}}{\hbar^2 \pi^2}$.

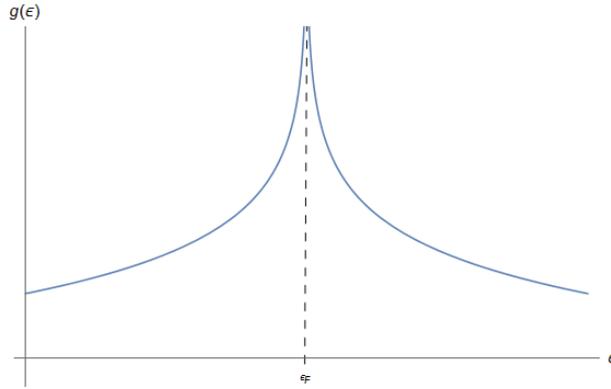


Figura 4.6:

L'equazione (4.39) mostra facilmente che per ogni funzione di densità simmetrica rispetto al livello di Fermi il potenziale chimico è identicamente nullo, in quanto le funzioni integrali $G_-(\epsilon)$ e $G_+(\epsilon)$ sono identiche e la loro differenza è nulla. Il caso in esame è uno di questi. La densità degli stati diverge con la stessa rapidità a destra e sinistra del livello di Fermi, per cui:

$$\Delta\mu(T) = 0 \quad (4.80)$$

Il potenziale chimico μ allora vale ϵ_F per tutte le temperature, ciò significa che per aggiungere una particella è necessario spendere una energia pari al livello di Fermi, qualunque sia la temperatura (da ricordare che tali approssimazioni valgono in regime di forte degenerazione, quindi a basse temperature).

Il valore nullo del potenziale chimico agevola il computo energetico, dalla (4.44):

$$\epsilon = \frac{1}{2} \int_0^\infty \frac{[F_+(\frac{2x}{\beta}) - F_-(\frac{2x}{\beta})]}{\cosh^2(x)} dx \quad (4.81)$$

$$F_\pm(\frac{2x}{\beta}) = -\xi \int_0^{\frac{2x}{\beta}} (\pm\epsilon) \log(\epsilon) d\epsilon = \mp \xi \frac{1}{16} \beta^2 x^2 (-2 \log(\beta x) + 1 + \log(4)) \quad (4.82)$$

quindi

$$F_+\left(\frac{2x}{\beta}\right) - F_-\left(\frac{2x}{\beta}\right) = -\frac{\xi}{8}\beta^2 x^2(-2\log(\beta x) + 1 + \log(4)) \quad (4.83)$$

La complessa risoluzione dell'integrale nella (4.81) è affidata a Mathematica:

$$\epsilon = \epsilon(0) + -\frac{1}{6}\xi(kT)^2 \left(3 \left(\gamma^{(0,1)} \left(1, \frac{1}{2} \right) - \gamma^{(0,1)}(1, 1) \right) + \pi^2 (\log(kT) - \gamma - \log(2)) \right) \quad (4.84)$$

Nella (4.84), γ è la "Gamma di Eulero", mentre i coefficienti $\gamma^{(a,b)}(x, y)$ sono le "Gamma di Stieltjes", i coefficienti della serie di Laurent della Zeta di Riemann. L'andamento con la temperatura è approssimativamente:

$$\epsilon \simeq \epsilon(0) + \xi(kT)^2 (1 - \xi \log(kT)) \quad (4.85)$$

A basse temperature $-\log(kT) > 0$, quindi il contributo di entrambi i termini è positivo e l'energia cresce con un andamento più rapido della semplice dipendenza quadratica.

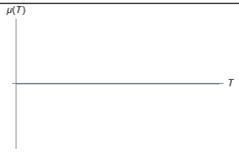
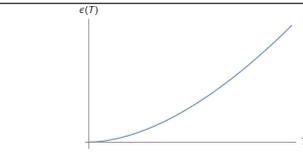
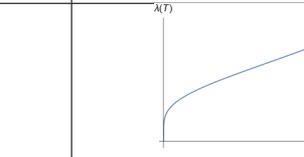
Per la lunghezza di schermaggio vale invece:

$$\frac{1}{\lambda^2} \simeq \frac{2\pi e^2}{V} \left[2\xi \left(\gamma - \log\left(\frac{\pi kT}{2}\right) \right) \right] \quad (4.86)$$

Dove γ è la Gamma di Eulero.

$$\lambda \simeq \left[\frac{V}{2\pi e^2} \frac{1}{(2\xi (\gamma - \log(\frac{\pi kT}{2})))} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (4.87)$$

Ciò esprime il fatto che per temperature molto basse la lunghezza di schermaggio cresce logicamente, partendo da un valore nullo allo zero assoluto.

$\mu(T)$	$\epsilon(T)$	$\lambda(T)$
		
$\Delta\mu = 0$	$\epsilon \simeq \epsilon(0) + \xi(kT)^2 (1 - \xi \log(kT))$	$\lambda \simeq \left[\frac{V}{2\pi e^2} \frac{1}{(2\xi (\gamma - \log(\frac{\pi kT}{2})))} \right]^{1/2}$

4.5 Reticoli tridimensionali

Abbiamo già visto che le singolarità di Van Hove per un reticolo tridimensionale sono di quattro tipologie. Attorno al livello di Fermi, $g(\epsilon)$ è da un lato costante e dall'altro ha una dipendenza dall'energia come radice quadrata. Viene introdotta la costante $\xi = \frac{V\sqrt{2m_x m_y m_z}}{\hbar^3 \pi^2}$.

4.5.1 Punto di minimo

$$g(\epsilon) = \begin{cases} g_-(\epsilon) = C & \text{se } \epsilon \leq \epsilon_F \\ g_+(\epsilon) = C + \xi(\epsilon - \epsilon_F)^{\frac{1}{2}} & \text{se } \epsilon > \epsilon_F \end{cases} \quad (4.88)$$

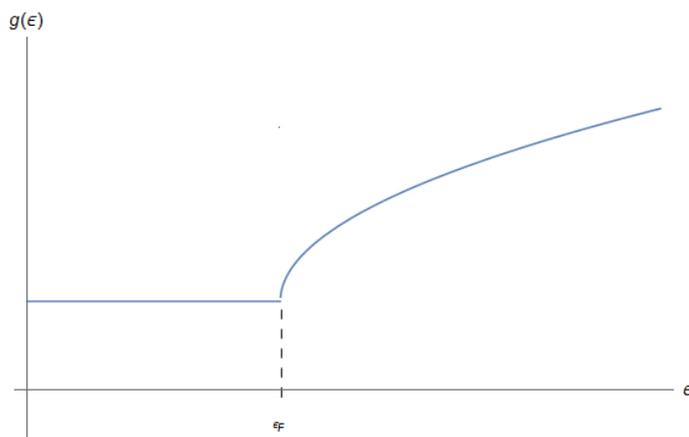


Figura 4.7:

Adottando le stesse procedure si calcola:

$$\Delta\mu = -\frac{4\sqrt{2}(kT)^{3/2}\xi P\left(\frac{3}{2}\right)}{3\left(4CL(1) + \frac{4}{3}\sqrt{2}\sqrt{kT}L\left(\frac{3}{2}\right)\xi\right)} \quad (4.89)$$

La serie di Puiseux per tale espressione viene ricondotta allo sviluppo per $x \ll 1$:

$$f(x) = \frac{x^{\frac{3}{2}}}{a + x^{\frac{1}{2}}} = \frac{x^{3/2}}{a} - \frac{x^2}{a^2} + \frac{x^{5/2}}{a^3} - \frac{x^3}{a^4} + o(x^{7/2}) \quad (4.90)$$

$$\begin{aligned} \Delta\mu &= \frac{2(kT)^2 L\left(\frac{3}{2}\right)\xi^2 P\left(\frac{3}{2}\right)}{9C^2 L(1)^2} - \frac{\sqrt{2}(kT)^{3/2}\xi P\left(\frac{3}{2}\right)}{3CL(1)} + o(T^{\frac{5}{2}}) \\ &\simeq -\frac{\xi(kT)^{\frac{3}{2}}}{C} + \frac{\xi^2(kT)^2}{C^2} \end{aligned} \quad (4.91)$$

Per quanto riguarda l'energia interna:

$$\begin{aligned}\epsilon &= \epsilon(0) + \frac{1}{2} \left(4C(kT)^2 P(2) + \frac{8}{5} \sqrt{2} \Delta\mu(kT)^{3/2} L\left(\frac{5}{2}\right) \xi + \frac{8}{5} \sqrt{2} (kT)^{5/2} \xi P\left(\frac{5}{2}\right) \right) \\ &\simeq \epsilon(0) + \frac{\xi^3 (kT)^{7/2}}{C^2} - \frac{\xi^2 (kT)^3}{C} + C(kT)^2 + \xi(kT)^{5/2} \simeq \epsilon(0) + C(kT)^2 + \xi(kT)^{5/2}\end{aligned}\quad (4.92)$$

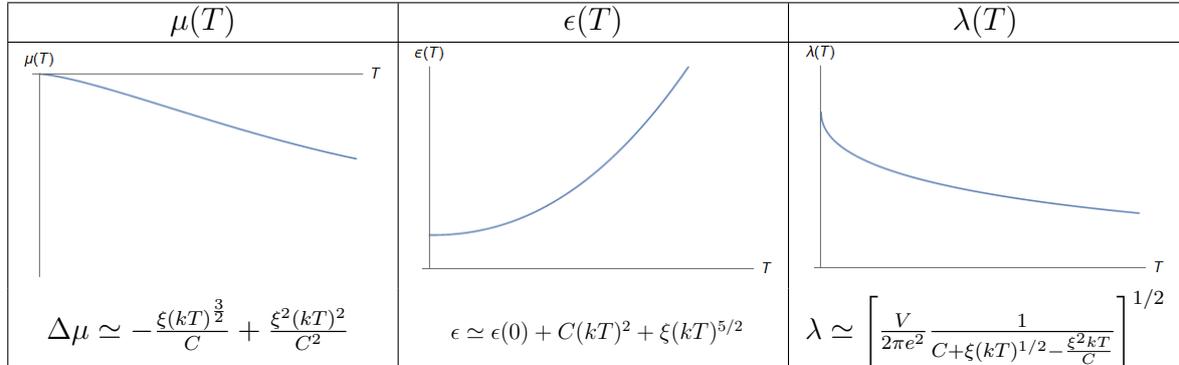
Invece per λ vale:

$$\begin{aligned}\frac{1}{\lambda^2} &= \frac{2\pi e^2}{V} \left(2CP(0) + \sqrt{2} \sqrt{kT} \xi P\left(\frac{1}{2}\right) + \sqrt{2} \Delta\mu(kT)^{-1/2} L\left(\frac{1}{2}\right) \xi \right) \\ &\simeq \frac{2\pi e^2}{V} \left(\frac{\xi^3 (kT)^{3/2}}{C^2} - \frac{\xi^2 kT}{C} + C + \xi \sqrt{kT} \right)\end{aligned}\quad (4.93)$$

Per cui:

$$\lambda \simeq \left[\frac{V}{2\pi e^2} \frac{1}{\left(C + \xi(kT)^{1/2} - \frac{\xi^2 kT}{C} \right)} \right]^{1/2}\quad (4.94)$$

E la lunghezza di schermaggio allo zero assoluto vale: $\lambda_0 = \left[\frac{V}{2\pi e^2 C} \right]$, risultato in accordo con la teoria, infatti in questo caso $g(\epsilon_F) = C$.



4.5.2 Punto di sella

$$g(\epsilon) = \begin{cases} C, & \text{se } \epsilon \leq \epsilon_F \\ C - \xi(\epsilon - \epsilon_F)^{\frac{1}{2}}, & \text{se } \epsilon > \epsilon_F \end{cases} \quad (4.95)$$

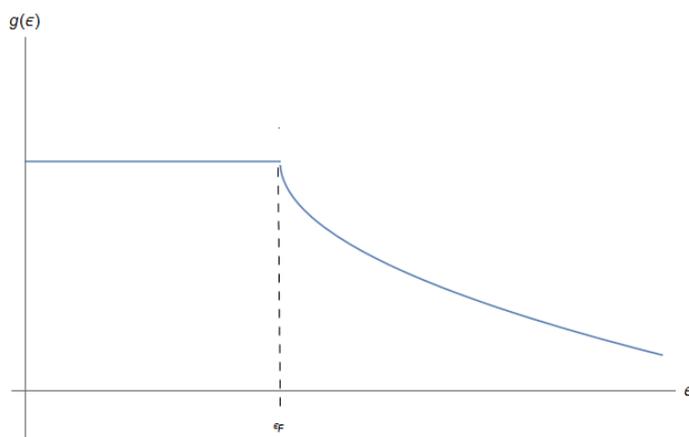


Figura 4.8:

Questo caso è soggetto alla stessa analisi del caso in 4.5.1, con la differenza che davanti a ξ si trova un segno meno.

$$\begin{aligned} \Delta\mu &\simeq \frac{2(kT)^2 L \left(\frac{3}{2}\right) \xi^2 P \left(\frac{3}{2}\right)}{9C^2 L(1)^2} + \frac{\sqrt{2}(kT)^{3/2} \xi P \left(\frac{3}{2}\right)}{3CL(1)} \\ &\simeq \frac{(kT)^{\frac{3}{2}} \xi}{C} + \frac{(kT)^2 \xi^2}{C^2} \end{aligned} \quad (4.96)$$

$$\epsilon \simeq \epsilon(0) - \xi(kT)^{5/2} + C(kT)^2 \quad (4.97)$$

$$\frac{1}{\lambda^2} \approx \frac{2\pi e^2}{V} \left(C - \frac{(kT)\xi^2}{C} - \sqrt{(kT)\xi} \right) \quad (4.98)$$

$\mu(T)$	$\epsilon(T)$	$\lambda(T)$
<p>The graph shows a function \$\mu(T)\$ plotted against \$T\$. The curve starts at the origin and increases monotonically with an increasing slope, representing a square-root-like growth.</p>	<p>The graph shows a function \$\epsilon(T)\$ plotted against \$T\$. The curve starts at a positive value on the y-axis and increases monotonically with an increasing slope, representing a square-root-like growth.</p>	<p>The graph shows a function \$\lambda(T)\$ plotted against \$T\$. The curve starts at a high value on the y-axis and decreases monotonically with a decreasing slope, representing an inverse square-root-like decay.</p>
$\Delta\mu = \frac{\xi^2(kT)^2}{C^2} + \frac{\xi(kT)^{\frac{3}{2}}}{C}$	$\epsilon \simeq \epsilon(0) - \xi(kT)^{5/2} + C(kT)^2$	$\lambda = \left[\frac{V}{2\pi e^2} \frac{1}{\left(C - \xi(kT)^{1/2} - \frac{\xi^2 kT}{C} \right)} \right]^{1/2}$

4.5.3 Punto di massimo

Se il livello di Fermi è un massimo nella relazione di dispersione per un reticolo tridimensionale:

$$g(\epsilon) = \begin{cases} C + \xi(\epsilon_F - \epsilon)^{\frac{1}{2}}, & \text{se } \epsilon \leq \epsilon_F \\ C, & \text{se } \epsilon > \epsilon_F \end{cases} \quad (4.99)$$

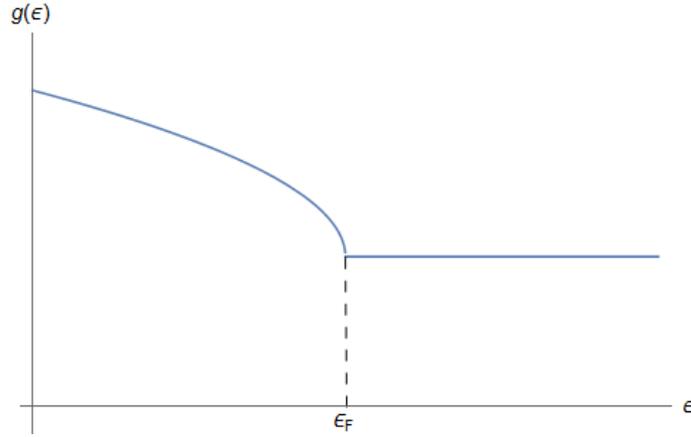


Figura 4.9:

L'espressione per il potenziale chimico è analoga a quella trovata nel paragrafo 4.5.1, ma di segno opposto, infatti:

$$\Delta\mu = \frac{4\sqrt{2}(kT)^{3/2}\xi P\left(\frac{3}{2}\right)}{3\left(4CL(1) + \frac{4}{3}\sqrt{2}\sqrt{kT}L\left(\frac{3}{2}\right)\xi\right)} \quad (4.100)$$

Come in precedenza, questa espressione può essere sviluppata in serie di potenze generalizzate (serie di Puiseux).

$$\Delta\mu \simeq \frac{\sqrt{2}(kT)^{3/2}\xi P\left(\frac{3}{2}\right)}{3CL(1)} - \frac{2(kT)^2\left(L\left(\frac{3}{2}\right)\xi^2 P\left(\frac{3}{2}\right)\right)}{9(C^2L(1)^2)} \simeq \frac{\xi(kT)^{3/2}}{C} - \frac{\xi^2(kT)^2}{C^2} \quad (4.101)$$

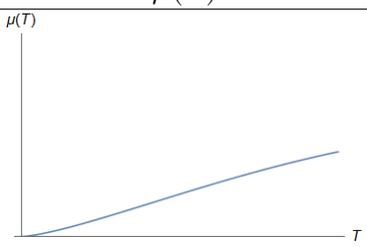
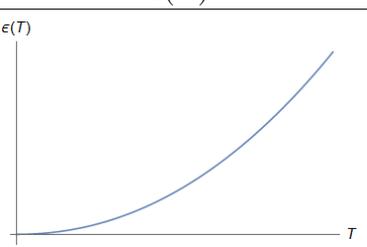
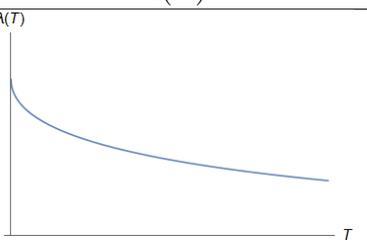
L'energia:

$$\epsilon \simeq \epsilon(0) + C(kT)^2 + \xi(kT)^{5/2} \quad (4.102)$$

Mentre per quanto concerne λ vale:

$$\frac{1}{\lambda^2} = \frac{2\pi e^2}{V} \left(C + \xi\sqrt{kT} - \frac{\xi^2 kT}{C} \right) \quad (4.103)$$

$$\lambda \simeq \left[\frac{V}{2\pi e^2(C + \xi\sqrt{kT} - \frac{\xi^2 kT}{C})} \right]^{1/2} \quad (4.104)$$

$\mu(T)$	$\epsilon(T)$	$\lambda(T)$
 <p>$\Delta\mu = \frac{\xi(kT)^{3/2}}{C} - \frac{\xi^2(kT)^2}{C^2}$</p>	 <p>$\epsilon \simeq \epsilon(0) + C(kT)^2 + \xi(kT)^{5/2}$</p>	 <p>$\lambda \simeq \left[\frac{V}{2\pi e^2(C + \xi\sqrt{kT} - \frac{\xi^2 kT}{C})} \right]^{1/2}$</p>

4.5.4 Punto di sella

Nei casi in cui attorno al livello di Fermi la funzione di densità degli stati si presenta così:

$$g(\epsilon) = \begin{cases} C - \xi(\epsilon_F - \epsilon)^{\frac{1}{2}}, & \text{se } \epsilon \leq \epsilon_F \\ C, & \text{se } \epsilon > \epsilon_F \end{cases} \quad (4.105)$$

Come già mostrato, per calcolare le funzioni termodinamiche è sufficiente cambiare il

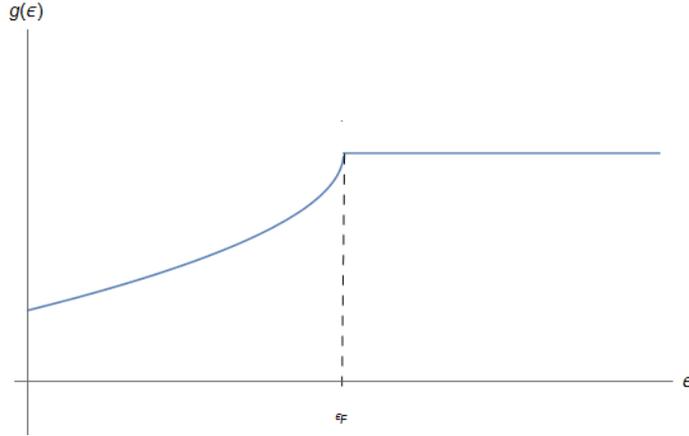


Figura 4.10:

segno di ξ all'interno di quanto ricavato nel paragrafo 4.5.3, si ottiene quindi:

$$\Delta\mu \simeq -\frac{\sqrt{2}(kT)^{3/2}\xi P\left(\frac{3}{2}\right)}{3CL(1)} - \frac{2(kT)^2\left(L\left(\frac{3}{2}\right)\xi^2 P\left(\frac{3}{2}\right)\right)}{9(C^2L(1)^2)} \simeq -\frac{\xi(kT)^{3/2}}{C} - \frac{\xi^2(kT)^2}{C^2} \quad (4.106)$$

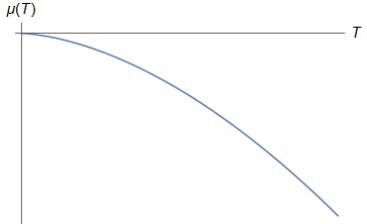
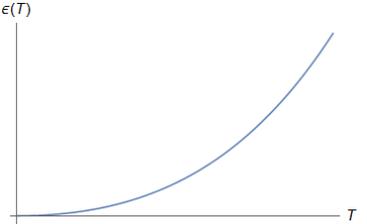
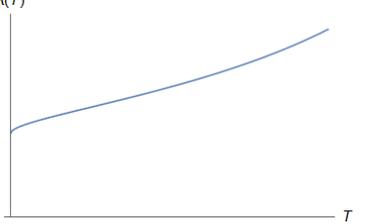
L'energia:

$$\epsilon \simeq \epsilon(0) + C(kT)^2 - \xi(kT)^{5/2} \quad (4.107)$$

Il calcolo di λ porta a:

$$\frac{1}{\lambda^2} \simeq \frac{2\pi e^2}{V} \left(C - \xi\sqrt{kT} - \frac{\xi^2 kT}{C} \right) \quad (4.108)$$

$$\lambda \simeq \left[\frac{V}{2\pi e^2 \left(C - \xi\sqrt{kT} - \frac{\xi^2 kT}{C} \right)} \right]^{1/2} \quad (4.109)$$

$\mu(T)$	$\epsilon(T)$	$\lambda(T)$
		
$\Delta\mu \simeq -\frac{\xi(kT)^{3/2}}{C} - \frac{\xi^2(kT)^2}{C^2}$	$\epsilon \simeq \epsilon(0) + C(kT)^2 - \xi(kT)^{5/2}$	$\lambda \simeq \left[\frac{V}{2\pi\epsilon^2 \left(C - \xi\sqrt{kT} - \frac{\xi^2 kT}{C} \right)} \right]^{1/2}$

Si nota come il potenziale chimico sia differente nei quattro casi riportati per il reticolo tridimensionale.

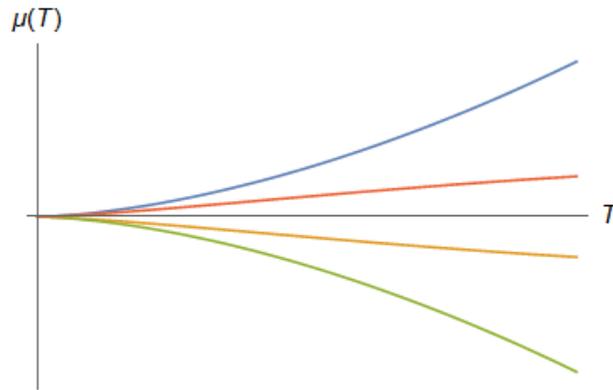


Figura 4.11: Potenziale chimico $\Delta\mu$ in funzione della temperatura. In azzurro il risultato del par. 4.5.1, in rosso par. 4.5.4, in arancio par.4.5.2 , in verde par. 4.5.3

4.6 Altri casi

In questa sezione vengono mostrati altri casi di singolarità della densità degli stati, che non rientrano propriamente tra le "Singolarità di Van Hove". Questi casi vogliono essere una generalizzazione di quelli mostrati in precedenza, tuttavia, data la difficoltà di sviluppi generalizzati a basse temperature, viene nella maggiorparte dei casi riportato il solo calcolo del potenziale chimico.

4.6.1 Generalizzazione della divergenza

Si presenta il caso in cui la densità degli stati diverge con un andamento $\epsilon^{-\gamma}$, dove γ è un numero frazionario positivo:

$$g(\epsilon) = \begin{cases} g_-(\epsilon) = C + \xi(\epsilon_F - \epsilon)^{-\alpha} & \text{se } \epsilon < \epsilon_F \\ g_+(\epsilon) = C & \text{se } \epsilon > \epsilon_F \end{cases} \quad (4.110)$$

Per il potenziale chimico vale una espressione di questo tipo:

$$\Delta\mu = \frac{\xi kTP(1-\alpha)}{\xi L(1-\alpha) - 2^{\alpha+1}(\alpha-1)CL(1)(kT)^\alpha} \quad (4.111)$$

Per cui può valere una espansione :

$$\frac{x}{a + bx^\alpha} = \frac{x}{a} - \frac{bx^{\alpha+1}}{a^2} + o(x^2) \quad (4.112)$$

Allora:

$$\Delta\mu \simeq kT - \text{cost}(kT)^{\alpha+1} \quad (4.113)$$

4.6.2 Logaritmo-Costante

$$g(\epsilon) = \begin{cases} g_-(\epsilon) = -\xi \log(\epsilon_F - \epsilon) & \text{se } \epsilon < \epsilon_F \\ g_+(\epsilon) = C & \text{se } \epsilon > \epsilon_F \end{cases} \quad (4.114)$$

$$\Delta\mu = \frac{kT \log(2)(-2C - 2\xi \log(kT) + \xi \log(2))}{-\xi \left(2 \left(\zeta^{(1,1)}(-1, 1) - \zeta^{(1,1)}\left(-1, \frac{1}{2}\right) + \log(\pi) \right) + \log(kT) \right) + C + \xi(\gamma + 1 + \log(2))} \quad (4.115)$$

Trascurando le costanti numeriche:

$$\Delta\mu \approx \frac{kT(C - \xi \log(kT) + \xi)}{-\xi \log(kT) + C + \xi} \approx kT \quad (4.116)$$

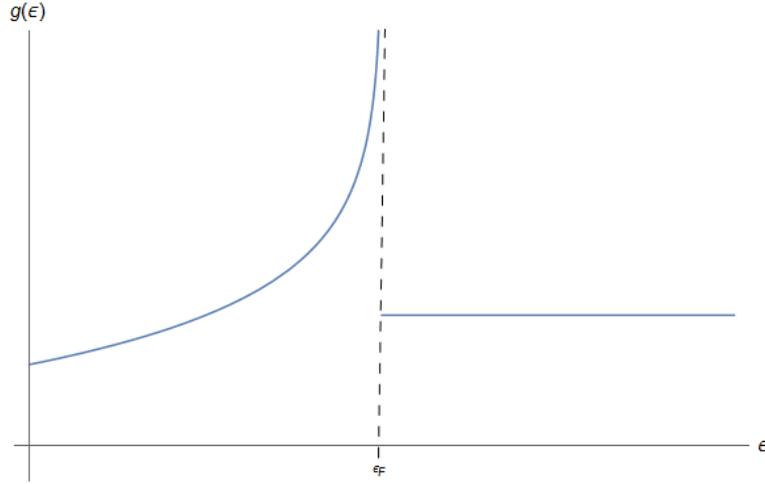


Figura 4.12:

La lunghezza di schermaggio vale:

$$\frac{1}{\lambda^2} = \frac{\Delta\mu \left(\frac{C}{2} - \frac{1}{6}\xi(-36 \log(A) - 3 \log(kT) + 3\gamma + 3 + \log(16)) \right)}{kT} + C - \xi \log\left(\frac{\pi kT}{2}\right) + \gamma\xi \quad (4.117)$$

Nell'equazione si possono semplificare $\Delta\mu$ e kT , così da ottenere, tralasciando anche in questo caso le costanti:

$$\lambda \simeq \left[\frac{V}{2\pi e^2} \frac{1}{(C - \xi \log(kT))} \right]^{1/2} \quad (4.118)$$

Per l'energia interna si riporta una espressione molto semplificata:

$$\epsilon \simeq \epsilon(0) + (C + \xi)(kT)^2 + \xi(kT)^2(\log(kT)) \quad (4.119)$$

Il caso speculare, ovvero quello in cui $g(\epsilon)$ diverge logaritmicamente in ϵ_F^+ ed è costante per $\epsilon < \epsilon_F$, presenta lo stesso risultato per energia e λ , con potenziale chimico di segno opposto.

4.6.3 Cuspide Generalizzata

Un altro caso matematicamente interessante è quello in cui nel livello di Fermi si trova un punto cuspidale in questa forma:

$$g(\epsilon) = \begin{cases} g_-(\epsilon) = C - \xi(\epsilon_F - \epsilon)^\eta, & \text{se } \epsilon < \epsilon_F \\ g_+(\epsilon) = C - \xi(\epsilon - \epsilon_F)^\nu & \text{se } \epsilon > \epsilon_F \end{cases} \quad (4.120)$$

Gli esponenti η e ν sono frazionari. E' chiaro che per $\eta = \nu$ la pendenza della curva è la stessa a sinistra e a destra dell'intorno e dunque il potenziale chimico è nullo.

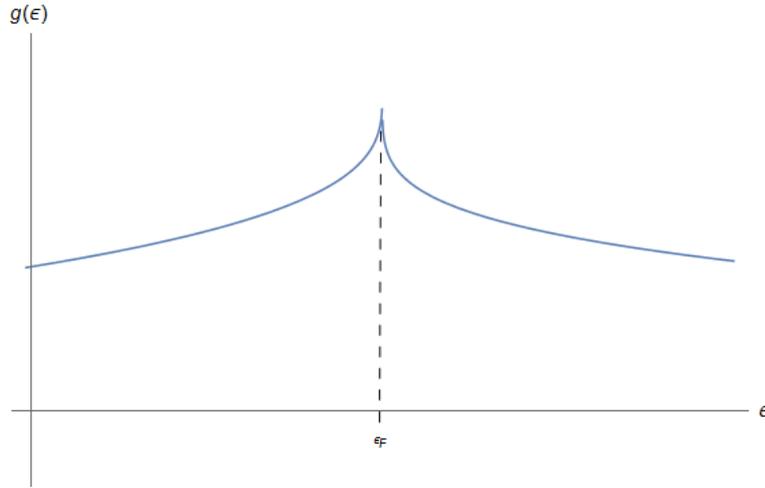


Figura 4.13:

Generalizzando quanto svolto nei capitoli precedenti, il potenziale chimico vale:

$$\Delta\mu = \frac{\frac{2^{\eta+1}\xi P(\eta+1)(kT)^{\eta+1}}{\eta+1} - \frac{2^{\nu+1}\xi P(\nu+1)(kT)^{\nu+1}}{\nu+1}}{4CL(1) + \frac{2^{\eta+1}\xi L(\eta+1)(kT)^\eta}{\eta+1} + \frac{2^{\nu+1}\xi L(\nu+1)(kT)^\nu}{\nu+1}} \quad (4.121)$$

$$\Delta\mu \simeq \frac{\xi [(kT)^{\eta+1} - (kT)^{\nu+1}]}{C + \xi [(kT)^\eta + (kT)^\nu]} \quad (4.122)$$

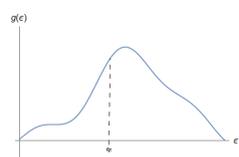
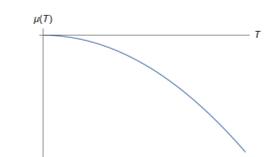
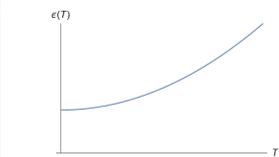
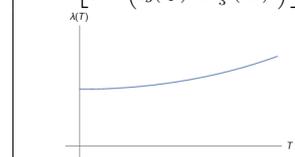
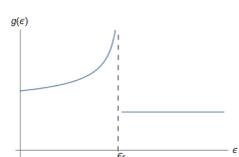
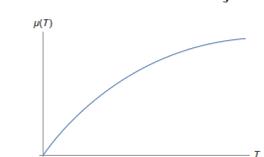
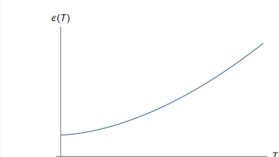
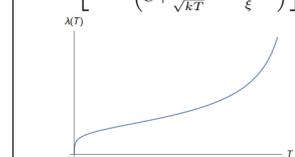
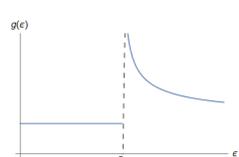
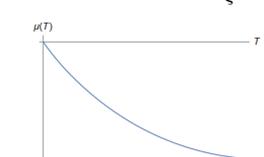
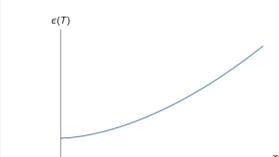
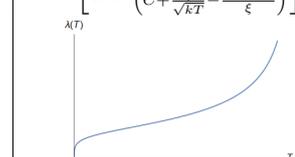
Tra i due termini al numeratore, a basse temperature a dominare è quello con esponente minore, quindi se $\eta > \nu$, $\Delta\mu$ è negativo, se $\eta < \nu$ è positivo. La complessità di questa espressione rende difficile ottenere uno sviluppo a basse temperature e questo è il motivo per viene omissis.

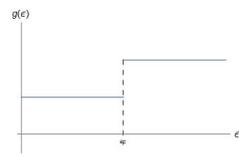
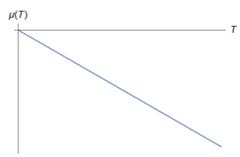
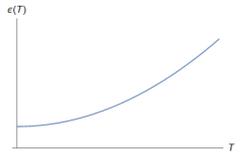
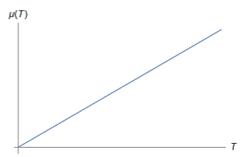
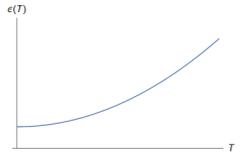
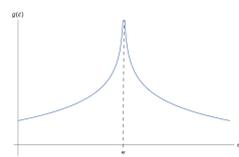
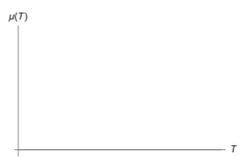
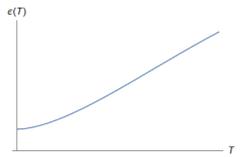
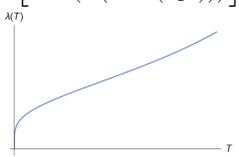
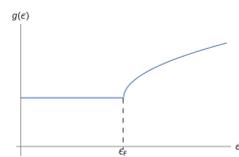
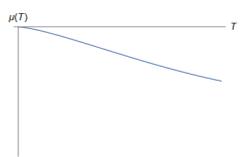
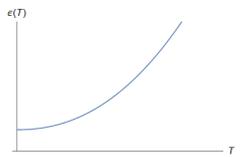
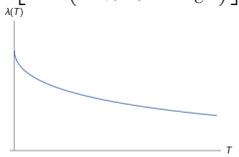
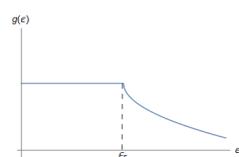
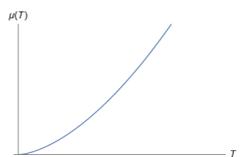
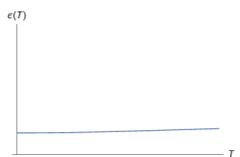
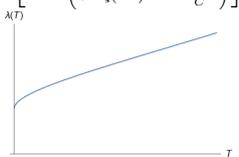
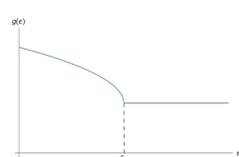
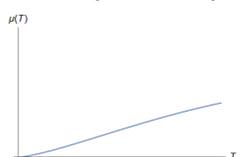
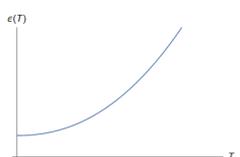
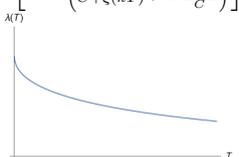
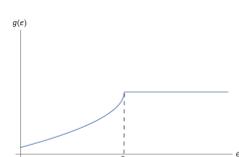
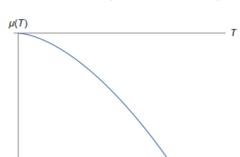
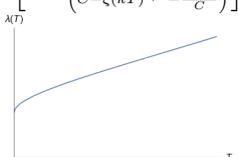
Capitolo 5

Conclusioni

Tabella Riassuntiva

In questa sezione viene riportata una tabella riassuntiva in cui sono presenti le formule delle funzioni termodinamiche unite ai grafici.

$g(\epsilon)$	$\mu(T)$	$\epsilon(T)$	$\lambda(T)$
<p>Regolare</p> 	$\Delta\mu \simeq -\frac{\pi^2}{6} \frac{g'(\epsilon_F)}{g(\epsilon_F)} (kT)^2$ 	$\epsilon \simeq \epsilon(0) + (kT)^2 \frac{\pi^2}{6} g(\epsilon_F)$ 	$\lambda \simeq \left[\frac{V}{2\pi e^2 (2g(\epsilon_F) - \Gamma \frac{\pi^2}{3} (kT)^2)} \right]^{1/2}$ 
$(\epsilon_F - \epsilon)^{-\frac{1}{2}}$ 	$\Delta\mu \simeq kT - \frac{C(kT)^{3/2}}{\xi}$ 	$\epsilon \simeq \epsilon(0) + C(kT)^2 + \xi(kT)^{3/2}$ 	$\lambda \simeq \left[\frac{V}{2\pi e^2 \left(C + \frac{\xi}{\sqrt{kT}} - \frac{C^2 \sqrt{kT}}{\xi} \right)} \right]^{1/2}$ 
$(\epsilon - \epsilon_F)^{-\frac{1}{2}}$ 	$\Delta\mu \simeq -kT + \frac{C(kT)^{3/2}}{\xi}$ 	$\epsilon \simeq \epsilon(0) + C(kT)^2 + \xi(kT)^{3/2}$ 	$\lambda \simeq \left[\frac{V}{2\pi e^2 \left(C + \frac{\xi}{\sqrt{kT}} - \frac{C^2 \sqrt{kT}}{\xi} \right)} \right]^{1/2}$ 

<p>Costante a tratti</p> 	$\Delta\mu \simeq -\frac{kT \log(4)(D-C)}{C+D}$ 	$\epsilon \simeq \epsilon(0) + \frac{(kT)^2((C+D)^2 - (C-D)^2)}{12(C+D)}$ 	$\lambda \simeq \left[\frac{V}{2\pi e^2} \frac{1}{\left(C+D + \frac{\log(4)(D-C)^2}{2(C+D)} \right)} \right]^{1/2}$ 
<p>Costante a tratti</p> 	$\Delta\mu \simeq \frac{kT \log(4)(C-D)}{C+D}$ 	$\epsilon \simeq \epsilon(0) + \frac{(kT)^2((C+D)^2 - (C-D)^2)}{12(C+D)}$ 	$\lambda \simeq \left[\frac{V}{2\pi e^2} \frac{1}{\left(C+D + \frac{\log(4)(D-C)^2}{2(C+D)} \right)} \right]^{1/2}$ 
<p>Logaritmo</p> 	$\Delta\mu = 0$ 	$\epsilon \simeq \epsilon(0) + \xi(kT)^2(1 - \log(kT))$ 	$\lambda \simeq \left[\frac{V}{2\pi e^2} \frac{1}{2\xi(\gamma - \log(\frac{\pi kT}{2}))} \right]^{1/2}$ 
<p>Cuspide 1</p> 	$\Delta\mu \simeq -\frac{\xi(kT)^{3/2}}{C} + \frac{\xi^2(kT)^2}{C^2}$ 	$\epsilon \simeq \epsilon(0) + C(kT)^2 + \xi(kT)^{5/2}$ 	$\lambda \simeq \left[\frac{V}{2\pi e^2} \frac{1}{\left(C + \xi(kT)^{1/2} - \frac{\xi^2 kT}{C} \right)} \right]^{1/2}$ 
<p>Cuspide 2</p> 	$\Delta\mu \simeq \frac{\xi^2(kT)^2}{C^2} + \frac{\xi(kT)^{3/2}}{C}$ 	$\epsilon \simeq \epsilon(0) + C(kT)^2 - \xi(kT)^{5/2}$ 	$\lambda \simeq \left[\frac{V}{2\pi e^2} \frac{1}{\left(C - \xi(kT)^{1/2} - \frac{\xi^2 kT}{C} \right)} \right]^{1/2}$ 
<p>Cuspide 3</p> 	$\Delta\mu \simeq \frac{\xi(kT)^{3/2}}{C} - \frac{\xi^2(kT)^2}{C^2}$ 	$\epsilon \simeq \epsilon(0) + C(kT)^2 + \xi(kT)^{5/2}$ 	$\lambda \simeq \left[\frac{V}{2\pi e^2} \frac{1}{\left(C + \xi(kT)^{1/2} - \frac{\xi^2 kT}{C} \right)} \right]^{1/2}$ 
<p>Cuspide 4</p> 	$\Delta\mu \simeq -\frac{\xi(kT)^{3/2}}{C} - \frac{\xi^2(kT)^2}{C^2}$ 	$\epsilon \simeq \epsilon(0) + C(kT)^2 - \xi(kT)^{5/2}$ 	$\lambda \simeq \left[\frac{V}{2\pi e^2} \frac{1}{\left(C - \xi(kT)^{1/2} - \frac{\xi^2 kT}{C} \right)} \right]^{1/2}$ 

Confrontando i risultati espressi in tabella si possono generalizzare alcuni comportamenti delle funzioni termodinamiche prese in considerazione, tenendo presenti i procedimenti con cui sono state ricavate. I ragionamenti riportati si riferiscono a casi in cui vige la condizione di forte degenerazione, cioè occupazione densa degli stati energetici, che avviene a basse temperature. Quando un sistema è fortemente degenerato, risulta energeticamente sconveniente aggiungere particelle, infatti il potenziale chimico μ è positivo ed ha un valore prossimo al livello di Fermi. Per garantire la positività di $\mu = \epsilon_F + \Delta\mu$ è necessario che $\Delta\mu$ sia sempre piccolo in valore assoluto, con questa considerazione è possibile svolgere degli sviluppi in serie (eq. (4.36)) ed agevolare i calcoli.

Da un punto di vista fisico l'analisi di λ è certamente quella più interessante, infatti essa gioca un ruolo fondamentale nelle proprietà elettriche e conduttive dei solidi. Secondo la (4.52), la lunghezza di schermaggio assume - in condizioni di regolarità - un valore finito allo zero assoluto, ma aumenta al crescere dell'agitazione termica. Con l'incremento di λ , il campo elettrico si diffonde più profondamente nella struttura, e a ciò corrisponde una diminuzione della capacità conduttiva, dal momento che si definisce come conduttore un materiale capace di schermare totalmente - almeno in prima approssimazione - il campo elettrico. I risultati ottenuti, che si ricorda valgono solamente in regime di basse temperature, mostrano alcune analogie con il caso regolare ed alcune differenze da approfondire. Allo zero termico ci si aspetta, come indicato nella (4.54), che λ dipenda inversamente da $g(\epsilon_F)$. Questo fatto si riproduce nella quasi totalità dei casi, infatti per tutte le singolarità cuspidali si ottiene $\lambda(0) \propto \frac{1}{C}$, con C che sta ad indicare proprio $g(\epsilon_F)$. Quando la densità degli stati diverge in ϵ_F , apparentemente la lunghezza di schermaggio si annulla allo zero assoluto. Un risultato che deve essere circoscritto alla approssimazione di Thomas-Fermi, che cessa di valere a distanze molto ridotte. Si può comunque affermare che la rapida decrescita, che si manifesta nel caso della divergenza logaritmica bi-dimensionale, può essere interpretata come una delle cause di superconduttività ad alta T_c (temperatura critica al di sotto della quale il materiale diventa superconduttivo). Tale fenomeno è stato infatti riscontrato per la struttura bidimensionale dell'ossido rameico CuO_2 [8], dove l'analisi spettroscopica delle bande ha evidenziato una singolarità di Van Hove (divergenza logaritmica per l'appunto) proprio vicino al livello di Fermi. Come spiegato in dettaglio in [8], è lecito attendersi che, nel contesto delle singolarità di Van Hove, un elemento che incide nei fenomeni superconduttivi sia proprio la rapidità con cui la densità degli stati diverge in un punto singolare.

Bibliografia

- [1] Ashcroft, Neil; Mermin, N. David (1976). *Solid State Physics*. New York: Holt, Rinehart and Winston. ISBN 978-0-03-083993-1 Cap.8 , Pag. 143-145
- [2] Loris Ferrari, *Appunti per il corso di complementi di struttura della materia*, 2017
- [3] Van Hove, Léon (15 March 1953). *The Occurrence of Singularities in the Elastic Frequency Distribution of a Crystal* Physical Review. American Physical Society (APS). 89 (6): 1189–1193. doi:10.1103/physrev.89.1189. ISSN 0031-899X
- [4] Giuseppe Grosso, Giuseppe Pastori Parravicini, *Solid State Physics, Second Edition* (Academic Press) pag. 99-104.
- [5] Charles Kittel, *Quantum Theory of Solids, Second Edition* (John Wiley & Sons), 1987 Pag.91
- [6] Simon L. Altmann *Band theory of solids, an Introduction from the Point of View of Symmetry*, Oxford Science Publications, (1991, Oxford University Press, USA) Pag. 132-136
- [7] Davenport, J. H.; Siret, Y.; and Tournier, E. *Computer Algebra: Systems and Algorithms for Algebraic Computation, 2nd ed.* San Diego: Academic Press, 1993, Pag. 90-92
- [8] Radtke RJ, Norman MR. *Relation of extended Van Hove singularities to high-temperature superconductivity within strong-coupling theory* Phys Rev B Condens Matter. 1994 Oct 1;50(13):9554-9560. doi: 10.1103/physrevb.50.9554. PMID: 9975009.
- [9] J.M. Ziman, *Principle of the theory of solids* (Cambridge University Press)
- [10] Loris Ferrari, *Elementi di Termodinamica statistica*, 2012