

Complementi di struttura della materia

Valerio Tognetti

Dipartimento di Fisica dell'Universita' di Firenze.

Via G.Sansone 1, 50019 Sesto Fiorentino.

Anno 2005-2006.

Gli stati della materia ed i potenziali di interazione.
Il problema della meccanica statistica.
Necessita' della meccanica quantistica.
I gas.
I gas quantistici.
Effetti quantistici.
Lo stato solido.
Le vibrazioni nei solidi.
Assorbimento dovuto ai fononi.
Strutture cristalline.
Lo scattering dei raggi x.
Elettroni nei cristalli.
Coefficienti di trasporto.
La conducibilita' elettrica.
La conducibilita' termica.
Lo stato liquido.
Funzione di struttura, $g(r)$.
Meccanica statistica dei liquidi classici.
I coefficienti del viriale.
Dinamica dei liquidi.
Proprieta' magnetiche della materia.
Il magnetismo forte.
Il campo molecolare.
Eccitazioni magnetiche.
Termodinamica del ferromagnete.
Risonanza magnetica.
Interazione di "radiazione" con la materia.
Funzioni di correlazione.
La superconduttivita'

REFERENZE

Il libro di testo di riferimento e':

D.L. Goodstein: "States of Matter", Dover 1985

Altro libro di testo puo' anche essere:

R. Fieschi, R. De Renzi: "Struttura della materia", La Nuova Italia, 1995.

Un libro piu' fenomenologico e':

A.J. Walton: " Three Phases of Matter", Oxford Univ.Press 1989.

Come ulteriore riferimento

per lo stato solido:

C.Kittel: " Introduction to Solid State Physics". Ultima edizione (settima), 1996, J.Wiley, N.Y. Vi e' anche una traduzione in italiano della terza edizione; ed. Boringhieri

per lo stato liquido:

PA Egelstaff: " An Introduction to the Liquid State" (Oxford Series on Neutron Scattering in Condensed Matter, No 7)

Libri ad un livello piu' avanzato:

F. Bassani, U. Grassano: "Fisica dello stato solido" Bollati Boringhieri, Torino 2000

J-P Hansen, McDonald: " Theory of Simple Liquids". 2nd Editions, Academic Press, London, 1986.

Il testo fondamentale per i fisici dei solidi:

N.W. Ashcroft, N.D. Mermin: " Solid State Physics" HRW Int.Ed.1976.

Infine uno dei testi piu' moderni per lo studio della struttura della materia, con gli attuali principali campi di indagine:

P.L. Taylor, O. Heinonen: " A quantum approach to condensed matter physics", Cambridge Univ. Press, 2002.

La lettura di questo libro richiede la conoscenza elementare dei metodi della teoria dei campi, seconda quantizzazione per bosoni e fermioni. Questi metodi possono essere trovati in:

H. Haken: "Quantum field theory of solids", North-Holland.

PREMESSE

1 Gli stati della materia ed i potenziali d'interazione.

1.1 La scala atomica

E' fondamentale in fisica fissare la scala delle grandezze di cui ci dobbiamo occupare. Noi ci occuperemo degli atomi, di come interagiscono e di come si aggregano. La scala fondamentale di lunghezza e' la dimensione dell'atomo che puo' essere assunta dell'ordine dell'Angstrom (10^{-8} cm)¹, con massa dell'ordine di $\sim 10^{-23} g$. L'interazione fra gli atomi si svolge in genere su distanze dello stesso ordine eccetto in particolari situazioni. A questo raggio di interazione corrisponde per gli atomi un'energia di interazione dell'ordine $0.25 \div 2.5 \text{ eV}$ ².

Se si tiene conto della natura quantistica degli atomi si ottiene una frequenza del quanto, $\omega \sim 10^{14} \text{ s}^{-1}$, che corrisponde ad una frequenza di radiazione infrarossa. Si tenga presente che la dimensione dell'ordine dell'Angstrom deriva dal principio di indeterminazione $\Delta x \sim \hbar/\Delta p \sim 10^{-27}/(10^{-27}10^8) \sim 10^{-8} \text{ cm}$. Si ricordi che gli elettroni pesano circa 2000 volte meno degli atomi e quindi hanno un moto molto piu' veloce; le loro frequenze di emissione corrispondono a radiazioni ottiche od ultraviolette (per l'atomo di idrogeno) con energie $\geq 1.5 \text{ eV}$ ³. Gli elettroni hanno una velocita' non relativistica dell'ordine del centesimo della velocita' della luce.

Studiando la materia condensata gli effetti quantistici possono diventare importanti con l'abbassarsi della temperatura. Un parametro importante e' (Feynman):

$$f = \frac{\hbar\omega_0}{2K_B T}. \quad (1.1)$$

dove la costante $K_B \sim 1.4 \cdot 10^{-16} \text{ erg } K^{-1}$, fissa la scala di energia ed ω_0 e' una frequenza caratteristica che fissa la spaziatura dei livelli (assumiamo che $\frac{1}{2}\hbar\omega_0$ sia l'energia dello stato fondamentale). Per esempio sia $V(x_0)$ il potenziale nel minimo x_0 ed M la massa dell'atomo, si ha:

$$\omega_0^2 = \frac{V''(x_0)}{M}. \quad (1.2)$$

¹Le dimensioni degli atomi decrescono evidentemente quando si passa dalla fase gassosa alla fase liquida e poi (molto meno) alla fase solida. Un modo per stimare le dimensioni, in un liquido e in un solido, e' quello di prendere un volume molare V_m , contenente N_m atomi. Si puo' stimare il diametro: $d^3 = V_m/N_m$.

Si ottiene ad esempio (in $\text{Å} = 10^{-8} \text{ cm}$) $He \sim 2.8$; $N \sim 3$; $Hg \sim 2.5$.

²Ricordarsi che $1 \text{ eV} \sim 1.6 \cdot 10^{-12} \text{ erg}$ e che l'energia cinetica media classica di un atomo e' dell'ordine del $K_B T_{300K} \sim 1/40 \text{ eV}$. (Per questo gli atomi possono aggregarsi a temperatura ambiente!)

³L'energia dei fotoni ottici e' $1.5 \text{ eV} < \hbar\omega < 3 \text{ eV}$

Quando $f \rightarrow 0$ siamo nel limite classico, perché la temperatura è così alta che non si vede la discretezza dei livelli. Gli effetti quantistici possono essere trascurati. Gli scambi di energia con l'ambiente (termostato) sono dell'ordine di $K_B T$ e non dipendono dalle energie caratteristiche del sistema. La sola scala è la temperatura.

Invece quando $f \sim 1$ gli effetti quantistici sono importanti in quanto non si può trascurare la discretezza dei livelli. Inoltre l'entità degli scambi di energia in media, dipendono dalle energie caratteristiche del sistema. La termodinamica in un sistema a temperatura T dipende dalla dinamica.

Notare bene che il *parametro f è adimensionale* come deve essere ogni parametro che viene detto piccolo o grande rispetto ad uno.

Un altro parametro di confronto per capire se gli effetti quantistici sono importanti è dato dalla lunghezza d'onda di De Broglie:

$$\lambda_0 = \frac{2\pi\hbar}{p} \quad (1.3)$$

Quando $\lambda_0 \sim 10^{-8} \text{ cm}$ gli effetti quantistici sono importanti alle temperature più basse⁴. Questi effetti diventano sempre meno importanti al crescere della temperatura. Vedremo che la corretta grandezza da prendere in esame sarà la *lunghezza d'onda termica* di De Broglie.

1.2 Tre stati della materia

Una utile anche se non completa classificazione della materia è quella in gas, liquidi e solidi.⁵ Infatti ci sono molte sostanze che possono essere sottoposte a transizioni reversibili, riproducibili e ben riconoscibili tra questi stati. L'acqua è forse l'esempio più evidente. Vi sono però sostanze in cui questa demarcazione non è ben definita come le materie plastiche ed i vetri. Tenteremo ora di dare una descrizione delle principali caratteristiche di questi tre stati della materia, anche se essa non potrà essere precisa e si servirà di espressioni quali *piccolo* o *grande*, *veloce* o *lento* che sono piuttosto vaghe ed avranno bisogno di ulteriori precisazioni.⁶

Fra le proprietà che sarà utile confrontare vi sono la comprimibilità, la rigidità, la viscosità di questi tre stati della materia. Una sostanza è *fortemente* comprimibile se una data pressione produce un *grande* cambiamento di volume. La rigidità è l'*abilità* di opporsi a forze dirette a cambiare la forma del corpo senza variazione

⁴ He : $\lambda \sim 0.8 \text{ \AA}$; O_2 : $\lambda \sim 0.3 \text{ \AA}$.

⁵D.L. Goodstein: "States of Matter", Dover 1985

⁶A.J.Walton: "Three Phases of Matter", Oxford Univ.Press 1989.

di volume. In fine la viscosita' é una misura della resistenza a cambiare la forma quando un corpo si muove nella sostanza ad una data velocita'.

Gas

I gas hanno bassa densita', sono fortemente comprimibili per grandi intervalli di volume, non hanno rigidita' ed hanno bassa viscosita'. Le molecole si trovano a grande distanza rispetto al loro diametro e non vi é ordine nella loro disposizione. Data la posizione di una o due molecole non é possibile prevedere dove saranno disposte le altre. Le molecole si muovono a caso con velocita' dell'ordine di $0.5 \cdot 10^4$ cm/s ⁷. Il rapporto fra energia cinetica K_N ed energia potenziale V_N é molto maggiore di uno [$K_N/V_N \gg 1$]

La bassa densita' é causata dal basso numero di molecole per volume unitario, la grande comprimibilita' dal fatto che le distanze fra le molecole possono essere alterate su grandi valori. La mancanza di rigidita' é dovuta al fatto che ogni configurazione va bene e la bassa viscosita' dal fatto che, essendoci poche molecole per unita' di volume, se ne incontrano poche durante il moto in una unita' di tempo.

Liquidi

I liquidi sono molto piu' densi dei gas (circa 10^3 volte) ed hanno bassa comprimibilita'. Non hanno rigidita', ma hanno una viscosita' circa 100 volte piu' alta dei gas ordinari. Le molecole sono impacchettate insieme cosi' strettamente che ogni molecola é circondata da un numero (non fisso!) di vicini che é dell'ordine dei primi vicini di un cristallo cubico a facce centrate. Data la posizione di una molecola é ora possibile sapere quante molecole sono a contatto, anche se la struttura non é regolare e non é fissa nel tempo. Le molecole si muovono ancora con velocita' simili a quelle del gas alla stessa temperatura, ma ora il moto é parzialmente vibrazionale e parzialmente traslazionale [$K_N/V_N \simeq 1$]. La densita' é alta per l'alto numero di molecole per volume unitario, il grande impacchettamento determina la bassa comprimibilita', non vi é rigidita' perche' la configurazione varia continuamente nel tempo. La viscosita' é piuttosto alta per l'alto numero di molecole che si oppone ai moti piu' veloci.

Solidi

Le densita' e comprimibilita' sono vicine a quelle del liquido, ma vi é una forte rigidita'. É importante dire che i solidi hanno un ben definito punto di fusione e che se essi sono formati lentamente dalla fase liquida, si presentano come *cristalli*. Si formano piani e facce con angoli ben precisi che si ripetono su distanze

⁷La velocita' media degli atomi (o molecole) di un gas puo' essere stimata da $v = \sqrt{K_B T/M}$; $v(T = 300 K) \sim 5 \cdot 10^4$ cm/s.

macroscopiche formando il *reticolo cristallino*, e che contengono un numero enorme (dell'ordine 10^{20}) di molecole. A dire il vero solo l'ordine cristallino con la sua invarianza traslazionale rappresenta un solido all'equilibrio termodinamico; per esempio lo stato vetroso non e' uno stato di equilibrio.

Le distanze fra gli atomi sono molto piccole e vanno da un diametro di unione come nei metalli ad un massimo di due diametri come in un cristallo leggero, tipo ghiaccio. Le molecole si muovono ancora ad alta velocita', ma il moto e' ora solo vibrazionale, con frequenze che generalmente cadono nell'infrarosso. Se la temperatura di fusione non e' ben definita, ma vi e' una transizione di stato quando la sostanza e' raffreddata, si ottiene un solido amorfo. Esso puo' essere pensato come un liquido ad alta viscosita' che e' stato raffreddato in una certa configurazione. Questa configurazione e' disordinata come quella di un liquido ma puo' cambiare solo su una scala di tempi macroscopici (dell'ordine dei secoli).

1.3 Interazione fra gli atomi

Va messo in risalto, una volta per tutte, che le uniche forze che tengono insieme gli atomi a temperature finite ($\geq 4.2 K$) sono le forze elettrostatiche fra le cariche elettroniche, bilanciate dalle cariche positive dei nuclei.

Tuttavia, come vedremo, poiche' il moto degli elettroni e' molto piu' rapido di quello dei nuclei, l'interazione fra gli atomi si manifesta attraverso un'interazione efficace fra di essi ed e' questa interazione che viene misurata negli esperimenti.

Consideriamo adesso due atomi e cerchiamo di capire a che tipo di forze essi debbano essere soggetti.

1- Quando due atomi sono ben separati non ci devono essere forze significative fra di essi, $F(\mathbf{r}) \rightarrow 0$ quando $r \rightarrow \infty$.

2- La forza al diminuire della distanza diventa attrattiva e tende a porre gli atomi a contatto.

3- Gli atomi hanno dimensioni finite! Diminuendo la distanza i nuclei tendono ad avvicinarsi e la forza diventa repulsiva. Questo effetto e' dovuto al principio di Pauli per cui due elettroni non possono occupare lo stesso stato. In prima approssimazione si puo' pensare l'atomo come una sfera rigida (il covolume nell'equazione di van der Waals).

4- Sotto appropriate condizioni di temperatura e pressione, tutti i sistemi devono avere una fase solida ordinata (solido cristallino).

Anche se tutto questo e' detto per due atomi, lo possiamo ripetere per molecole, liquidi e solidi. Infatti non si ha attivita' chimica durante una transizione di fase da gas-liquido, o liquido-solido. Bisogna pero' tener presente che nei sistemi densi,

come i liquidi ed i solidi, non ci possiamo limitare a potenziali a due "corpi". Infatti sovrapposizioni delle funzioni d'onda di tre e quattro corpi non sono trascurabili determinando potenziali che dipendono simultaneamente dalle coordinate di tre, quattro atomi. Potenziali a tre corpi (Teller) risultano essere essenziali per la stabilita' di questi sistemi.

1.4 Il potenziale di interazione

Fra due atomi deve quindi esistere un potenziale di interazione in modo che la forza fra i due sia data da:

$$F(\mathbf{r}) = -\frac{dV(\mathbf{r})}{d\mathbf{r}}. \quad (1.4)$$

Il nostro sistema si deve dunque porre all'equilibrio nel minimo di questo potenziale.

In linea di principio, questo potenziale potrebbe essere ricavato da un calcolo quantistico che tenga conto di tutti gli elettroni dei due atomi (i nuclei non partecipano!). Tuttavia il calcolo e' molto complicato anche se viene fatto con i moderni calcolatori dai chimici. I fisici ricorrono spesso a modelli che possono essere utili per studiare gli andamenti qualitativi.

Per modellare questi potenziali bisogna tener conto che vi deve essere una forza repulsiva, molto forte e con raggio cortissimo ed una forza attrattiva, anch'essa in generale a raggio molto breve.

Mie nel 1907 propose di usare leggi di potenza negative e suggerì il seguente modello, con forza centrale:

$$V(r) = -\frac{A}{r^m} + \frac{B}{r^n}, \quad A > 0, \quad B > 0. \quad (1.5)$$

Lennard-Jones propose il seguente potenziale, che e' del tipo Mie.

$$V(r) = 4\epsilon\left[-\left(\frac{\sigma}{r}\right)^6 + \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12}\right], \quad (1.6)$$

Il parametro ϵ ha le dimensioni di un'energia, mentre il parametro σ ha la dimensione di una lunghezza. L'energia ϵ rappresenta la profondita' della buca, mentre la lunghezza σ e' la distanza a cui $V(\sigma) = 0$. Il primo termine ha carattere attrattivo e puo' essere spiegato (in seguito) come un'interazione dipolo-dipolo indotto. Il secondo termine modella un potenziale molto ripido vicino a quello di una sfera dura di diametro σ . Questo potenziale modella abbastanza bene il potenziale di interazione di atomi con distribuzione sferica di carica come gli atomi dei gas nobili.

Abbiamo parlato di questo potenziale (1.6) a titolo esemplificativo e perche' molto usato come riferimento.

L'ordine di grandezza dell'interazione attrattiva puo' essere stabilito ricordando che il potenziale [LJ-(1.6)] e' un potenziale centrale di atomi simmetrici come i gas nobili. In questi gas il baricentro delle cariche positive (protoni) e quello delle negative (elettroni) coincidono in media con fluttuazioni che provocano un'interazione fra dipoli elettrici (forze di van der Waals) . Ne deriva ⁸ un valore dell'energia di interazione, su distanze dell'ordine di $r \sim 3 - 4 \text{ \AA}$, (per l'Argon), dell'ordine di $10^{-2} eV$ che e' in accordo con la temperatura alla quale l'Argon solidifica. L'energia repulsiva, dovuta al principio di Pauli e' enorme perche' e' legata ad un salto di livello elettronico: per l'elio e' dell'ordine di $70 eV$.

Nello studio dei liquidi e' spesso usato un modello di sfera dura:

$$\begin{aligned} V(r) &= \infty, \quad r < \sigma \\ V(r) &= 0, \quad r > \sigma. \end{aligned} \quad (1.7)$$

Infine nel legame ionico, essendo l'interazione di tipo Coulombiano si usa il seguente potenziale:

$$\begin{aligned} V(r) &= \infty, \quad r < \sigma \\ V(r) &= -\frac{e^2}{r}, \quad r > \sigma. \end{aligned} \quad (1.8)$$

L'ordine di grandezza dell'interazione nel legame ionico, puo' essere facilmente stimato, prendendo due cariche ($1.6 \cdot 10^{-19} C$ a distanza dell'ordine dell'Angstrom. Si ottengono energie dell'ordine di $5 eV$.

⁸E' istruttivo esaminare il modo con cui si deriva questo valore:

Il dipolo del primo atomo $p_1 = ed$ produce un campo $E_1 \sim p_1/r^3$. Questo campo induce un dipolo su l'altro atomo $p_2 \sim \alpha p_1/r^3$ dove α e' la polarizzazione che deve avere le dimensioni di una lunghezza al cubo $\alpha \sim d^3$. Prendendo $d \sim 10^{-8} cm$ si ottiene, in unita' CGS:

$$U \sim -C/r^6; \quad C \sim 10^{-59},$$

che stima l'ordine dell'energia di legame al valore $U \sim 10^{-14} erg$.

2 Introduzione alla termodinamica e meccanica statistica.

2.1 I modelli.

Il modello piu' semplice che possiamo trattare e' quello di un gas perfetto. Si tratta di particelle che non interagiscono fra di loro tramite un potenziale e di dimensioni trascurabili rispetto allo spazio (scatola) a disposizione. Studieremo questo gas prima nel suo limite classico e poi vedremo gli effetti dovuti alle fluttuazioni quantistiche.

Sia m la massa delle particelle $\sim 10^{-24}g$ per atomi di dimensioni dell'ordine di $10^{-8}cm$ ed $\hbar \sim 10^{-27}ergs$ la costante di Planck. Il numero di particelle e' dell'ordine di quello di Avogadro $\sim 10^{23}$.

I livelli di energia di una particella in questa scatola di lunghezza L e volume L^3 sono dati da:

$$\epsilon_q = \frac{\hbar^2 q^2}{2m}. \quad (2.1)$$

Il vettore d'onda \mathbf{q} ha tre componenti:

$$q^2 = \left(\frac{2\pi}{L}\right)^2 (l_x^2 + l_y^2 + l_z^2); \quad l_\alpha = \dots, -1, 0, +1, \dots \quad (2.2)$$

e lo stato di una particella e' assegnato tramite questi tre numeri.

Si noti che ad uno stato di energia corrisponde un numero di stati che cresce con l'energia della particella.

Specifichiamo cosa si intende per gas perfetto:

1-non vi e' potenziale di interazione $V(\mathbf{r})$.

2-la "dimensione lineare" della particella e' molto piu' piccola di L , da poter considerare la particella puntiforme.

3-nel limite classico la presenza di una particella non modifica il comportamento di un'altra particella.

Quando gli effetti quantistici diventano importanti, la dimensione della particella *cresce* e la presenza di una particella influenza le altre.

Tuttavia per avere un *gas statistico* bisogna che le particelle *interagiscano* in modo da scambiarsi energia ed andare all'equilibrio termico. Questo puo' avvenire con gli urti contro le pareti della scatola in modo che alla fine:

1-Le condizioni iniziali diventano irrilevanti (equilibrio termico)

2-Fissata l'energia totale del sistema, tutti i possibili stati sono ugualmente probabili. Questo principio é dettato dalla nostra ignoranza (ma e' vero?) e porta all'irreversibilita' (notare che il tempo ha una freccia). Gli stati con particelle con energia vicina al valore medio sono tanti e quindi piu' probabili, mentre quelli con una particella che si prende tutta l'energia sono molti di meno.

Non ci sono altri postulati. Tutta la meccanica statistica e' basata sul conteggio di questi stati.

Supponiamo di aver fatto questo conteggio. Come e' scritto sulla tomba di Boltzmann, l'entropia del sistema S e' definita:

$$S = K_B \log \Gamma, \quad (2.3)$$

con la costante $K_B \sim 10^{-16} \text{erg K}^{-1}$ che fissa una scala di energia. Vi e' una sostanziale differenza fra K_B e le vere costanti (*dimensionate!*) poste dalla natura: $\hbar \sim 10^{-27} \text{erg s}$ e $c = 3 \cdot 10^{10} \text{cm s}^{-1}$.

Per conoscere S dobbiamo quindi conoscere Γ e questo e' noto se conosciamo E , V ed N :

$$S = S(E, V, N)$$

S cresce con E se N e V sono tenute costanti. Quindi si puo' invertire:

$$E = E(S, V, N)$$

Poiche'

$$dE = \left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_{N,V} dS + \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_{S,N} dV + \left(\frac{\partial E}{\partial N}\right)_{S,V} dN, \quad (2.4)$$

si ricava, *temperatura*:

$$T = \left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_{N,V}, \quad (2.5)$$

pressione:

$$-P = \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_{S,N}, \quad (2.6)$$

e *potenziale chimico*:

$$\mu = \left(\frac{\partial E}{\partial N}\right)_{S,V}, \quad (2.7)$$

2.2 Equilibrio termico.

Vediamo il loro comportamento all'equilibrio. Per esempio consideriamo la grandezza temperatura, T . Se due corpi sono all'equilibrio il contatto e' superfluo, sia prima che dopo di esso avranno la stessa energia: perche' questo avvenga devono

avere la stessa temperatura T . Infatti, se sono in equilibrio, il numero degli stati e':

$$\Gamma_t = \Gamma_1 \Gamma_2$$

da cui si ha l'additivita' dell'entropia:

$$S_t = S_1 + S_2 . \quad (2.8)$$

Se il sistema e' all'equilibrio non ci puo' essere flusso di energia e le quantita' $\Gamma_1 \Gamma_2$ e $S_1 + S_2$ devono essere massime. Dal momento che:

$$\delta(E_1 + E_2) = 0 ,$$

che

$$\delta E_1 = T_1 \delta S_1 ; \quad \delta E_2 = T_2 \delta S_2 ,$$

e che

$$\delta S_1 + \delta S_2 = 0 ,$$

deve essere:

$$T_1 \delta S_1 + T_2 \delta S_2 = 0 , \quad \rightarrow \quad T_1 = T_2 . \quad (2.9)$$

Nello stesso modo si puo' dimostrare che all'equilibrio la pressione deve essere uguale e lo stesso deve accadere per il potenziale chimico se le particelle possono essere scambiate.

Conoscendo $E(S, V, N)$ si possono conoscere pressione e numero di particelle. Infine:

$$dE = TdS - PdV + \mu dN . \quad (2.10)$$

Rimane qualcosa da dire sulle fluttuazioni e sulla precisione nella conoscenza delle grandezze statistiche come l'energia. Vi sono due sorgenti di imprecisione. quella statistica e quella quantistica data dal principio di indeterminazione $\delta E \delta t \sim \hbar$.

La seconda e' molto piccola rispetto alle energie macroscopiche in gioco. Si ha infatti

$$\delta E \sim \hbar / \tau$$

dove τ e' la vita media del livello di cui misuriamo l'energia. Anche se prendiamo (tempo medio fra due collisioni), $\tau \sim 10^{-12} s$ abbiamo $\delta E \sim 10^{-15} erg$.

Per quanto riguarda l'errore statistico nell'effettuare il conteggio degli stati, dovuto all'incertezza della determinazione dell'energia si vede che, se

$$\Gamma \sim 10^N , \quad N \sim 10^{23}$$

un errore di conteggio di un fattore N , porta ad un nuovo:

$$\Gamma' \sim 10^{(10^{23}+23)}$$

che e' insignificante quando si considera il logaritmo per avere l'entropia.

Quindi potremo parlare tranquillamente di energia definita, pressione definita, temperatura definita " in modo esatto " .

Il terzo principio della termodinamica dice che l'entropia e' zero allo zero assoluto. Questo vuol dire che a $T = 0$ si deve avere solo uno stato a disposizione, lo stato fondamentale che *deve essere unico*. E' molto importante per le statistiche quantiche.

La termodinamica tratta principalmente problemi in equilibrio dove cioe' sono definiti T , P , N .

La termodinamica di non equilibrio e' un problema piu' difficile e per alcuni aspetti ancora aperto. D'altra parte i sistemi fuori equilibrio sono piu' interessanti. L'organismo vivente e' un sistema fuori equilibrio. Un caso particolare, piu' facile, e' il caso di sistemi composti da molti sottosistemi, ciascuno dei quali puo' essere definito in equilibrio. Allora in ciascuno di questi sottoinsiemi possono essere definite T , P e N .

3 Termodinamica.

3.1 I principi della termodinamica.

La termodinamica puo' essere dedotta da quattro assiomi, chiamati *principi*.

Il principio zero da' un senso al concetto di temperatura (uno scalare). "Due sistemi in equilibrio termico con un terzo (piccolo, detto termometro) sono in equilibrio termico fra loro".

Il primo principio non e' altro che la conservazione dell'energia, definendo l'energia termica.

$$dE = \bar{d}Q + \bar{d}R, \quad Q = \text{calore}, \quad R = \text{lavoro}$$

Consideriamo un pistone che scorre in un cilindro riempito di gas a pressione P . E' ben noto che:

$$dR = \frac{\mathcal{F}}{A}(Adx) = -PdV, \quad \left(\frac{\delta E}{\delta V}\right)_Q = -P.$$

notare la convenzione del segno meno!

Bisogna ricordare che la trasformazione, senza scambio di calore-adiabatica-, comporta che non si cambi il numero degli stati anche se ovviamente cambiano -in valore- i livelli di energia.

Lavoro puo' essere fatto in altri modi: lavoro magnetico, elettrico e cosi' via.

Supponiamo di tenere il pistone fisso e aggiungiamo energia (radiazione).

$$dE = TdS$$

In totale, per un numero fisso di particelle:

$$dE = TdS - PdV$$

Il secondo principio della termodinamica dice che l'entropia di un sistema fuori equilibrio tende a crescere fino ad arrivare al massimo. Questo significa che fuori equilibrio gli stati a disposizione sono meno di quelli all'equilibrio. A causa delle fluttuazioni statistiche il sistema tende ad occupare sempre piu' stati. Il principio introduce l'irreversibilita' e la freccia del tempo.

Il terzo principio della termodinamica ($S = 0$ quando $T = 0$) ci dice che non possiamo fare termodinamica a $T = 0$. Inoltre l'unicita' dello stato fondamentale, necessaria per il principio, porta *l'indistinguibilita'*.

3.2 I potenziali termodinamici.

Abbiamo visto che l'informazione termodinamica viene fornita da $E(S, V, N)$, tuttavia si misura piu' facilmente, T e P . Inoltre molto spesso abbiamo a che fare con sistemi "aperti" a temperatura costante T invece che con sistemi ad energia costante E . E' quindi piu' conveniente riferirsi a potenziali termodinamici differenti.

Tutta questa parte di termodinamica non e' altro che l'applicazione dei moltiplicatori di Lagrange per determinare i massimi e minimi condizionati e l'applicazione della teoria del cambiamento di variabili tramite la trasformazione di Legendre.

Trattiamo prima i sistemi con numero fisso di particelle

In un sistema in interazione con un bagno termico che lo tiene all'equilibrio a temperatura $T = \text{cost.}$, la quantita' che deve essere presa in considerazione e' l'energia libera,

$$F = E - TS. \quad (3.1)$$

Differenziando F si ha:

$$dF = -SdT - PdV. \quad (3.2)$$

con:

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V, \quad P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T. \quad (3.3)$$

Si deve notare che mentre e' facile contare gli stati in sistemi isolati ($E = \text{cost.}$) e' piu' difficile fare lo stesso con $T = \text{cost.}$.

La funzione di Gibbs e' definita da:

$$G = F + PV = E - TS + PV. \quad (3.4)$$

da cui:

$$dG = -SdT + VdP. \quad (3.5)$$

con:

$$S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P, \quad V = \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T. \quad (3.6)$$

che risulta utile per trattare sistemi a pressione costante come nel caso delle transizioni di fase.

Consideriamo il caso della coppia di variabili, S e P . Si definisce entalpia:

$$W = G + TS = E + PV. \quad (3.7)$$

da cui:

$$dW = TdS + VdP. \quad (3.8)$$

con:

$$T = \left(\frac{\partial W}{\partial S}\right)_P, \quad V = \left(\frac{\partial W}{\partial P}\right)_S. \quad (3.9)$$

Essa viene anche chiamata funzione calore perche' $dW|_P = TdS|_P = dQ$.

Tutti questi potenziali termodinamici dipendono da una coppia di variabili essendo fisso il numero di particelle. Poiche' essi rappresentano differenziali esatti, utilizzando il teorema di Schwarz otteniamo ad esempio:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{\partial}{\partial T}\left[-\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T\right]_V = \frac{\partial}{\partial V}\left[-\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V\right]_T = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T. \quad (3.10)$$

Questa e' una *relazione di Maxwell*. Supponiamo di aver un gas in un cilindro in interazione con un bagno termico a temperatura T . Se cambiamo volume, cambiamo l'energia delle singole particelle. Essendoci diversa energia, l'entropia cambia. Questa relazione permette di conoscere questo cambiamento misurando la variazione di pressione con la temperatura a volume costante.

Altre relazioni di Maxwell:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S &= -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V \\ \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P &= \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S \\ \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T &= -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P. \end{aligned} \quad (3.11)$$

Trattiamo ora il caso di sistemi con numero variabile di particelle

In questo caso anche le particelle possono essere scambiate con il bagno e compare un importante potenziale, *il potenziale chimico*. Avremo $E(S, V, N)$ e quindi:

$$dE = TdS - PdV + \mu dN \quad (3.12)$$

dove e' definito il potenziale chimico gia' introdotto in (2.7):

$$\mu = \left(\frac{\partial E}{\partial N}\right)_{S,V}. \quad (3.13)$$

Si ha inoltre

$$dF = -SdT - PdV + \mu dN \quad (3.14)$$

$$dG = -SdT + VdP + \mu dN \quad (3.15)$$

$$dW = TdS + VdP + \mu dN, \quad (3.16)$$

e percio':

$$\mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{T,V} = \left(\frac{\partial G}{\partial N}\right)_{T,P} = \left(\frac{\partial W}{\partial N}\right)_{P,S}. \quad (3.17)$$

In altre parole, aggiungere una particella vuol dire cambiare l'energia di μdN :

$$\mu dN = \delta E|_{S,V} = \delta F|_{T,V} = \delta G_{T,P} = \delta W|_{S,P}. \quad (3.18)$$

Le variabili P , T e μ sono intensive, mentre E , S e V sono estensive. Allora:

$$d(\lambda E) = Td(\lambda S) - Pd(\lambda V) + \mu d(\lambda N),$$

oppure

$$\lambda dE + Ed\lambda = \lambda(TdS - PdV + \mu dN) + (TS - PV + \mu N)d\lambda. \quad (3.19)$$

Poiche' λ e' arbitrario deve essere:

$$\begin{aligned} E &= TS - PV + \mu N \\ G(P,T) &= \mu N. \end{aligned} \quad (3.20)$$

Inoltre:

$$d\mu = -\frac{S}{N}dT + \frac{V}{N}dP. \quad (3.21)$$

Dalla (3.18) si vede che se si vuole aggiungere una particella al sistema, senza spendere energia mantenendo l'entropia costante, deve essere μ negativo. Infatti aggiungere una particella vuol dire aumentare il numero di stati con conseguente aumento dell'entropia; per lasciare l'energia costante μ deve essere negativo. Vedremo che $\mu = 0$ porta alla *condensazione dei bosoni*. Vedremo inoltre che μ potrà essere positivo (nei fermioni), ma in questo caso dovremo spendere energia per aggiungere una particella al sistema.

Dal momento che μ e N sono variabili coniugate, potremo definire nuovi potenziali termodinamici per esempio $E - \mu N$. Tuttavia dalla (3.20) si trova che deve esserci un legame tra E e μ , (non si puo' definire $G - \mu N$). Definiamo il potenziale di Landau:

$$\Omega = E - \mu N. \quad (3.22)$$

Si trova:

$$\begin{aligned} d\Omega &= -SdT - PdV - Nd\mu \\ \Omega &= -PV. \end{aligned} \quad (3.23)$$

In ogni trasformazione deve essere:

$$\delta\Omega|_{T,V,\mu} = \delta E|_{S,V,N} = \delta F|_{T,V,N} = \delta G|_{T,P,N} = \delta W|_{S,P,N}. \quad (3.24)$$

4 Il problema della meccanica statistica

4.1 La funzione di partizione

Consideriamo un sistema in interazione con un bagno termico (riserva) che lo tiene all'equilibrio termico. Sistema piu' riserva, costituiscono un sistema isolato, con energia costante E_0 , un numero di stati disponibili Γ_0 e quindi entropia S_0 . Il numero totale di particelle e' N_0 . Il bagno ha E' , Γ' , S' e N' . Le corrispondenti quantita' del sistema sono E , Γ , S e N . Il bagno termico e' molto piu' grande del sistema, cioe':

$$E_\alpha \ll E' \sim E_0, \quad N_\alpha \ll N' \sim N_0, \quad (4.1)$$

qualunque sia lo stato (α) in cui si trova il sistema. Inoltre si assume che l'interazione sistema bagno sia in media piccola. In queste condizioni la temperatura T ed il potenziale chimico μ rimangono costanti. Mentre l'energia totale E_0 e' costante l'energia del sistema fluttua insieme all'energia del bagno con cui e' in interazione. La temperatura T rimane costante. Siano Γ e Γ' il numero di stati del sistema e del bagno. Si ha:

$$\Gamma_0 = \Gamma\Gamma', \quad S_0 = S + S'$$

All'equilibrio per il sistema piu' bagno, ogni stato e' equiprobabile, essendo l'energia costante. La probabilita' e':

$$w_0 = \frac{1}{\Gamma_0}. \quad (4.2)$$

Supponiamo che il sistema sia in uno stato α . Il numero di stati che il bagno puo' assumere dipende da E_α e N_α : chiamiamo Γ'_α il numero di questi stati del bagno. Il numero totale di stati nel sistema totale e' una frazione di Γ_0 , data da:

$$\Gamma_{t,\alpha} = 1 \cdot \Gamma'_\alpha. \quad (4.3)$$

Come si vede, uno stato α del sistema e' piu' o meno probabile in dipendenza del numero di stati del bagno. E' il bagno, quindi, che fissa la probabilita' di un dato stato. In definitiva la probabilita' di uno stato α e':

$$w_\alpha = \frac{\Gamma'_\alpha}{\Gamma_0}. \quad (4.4)$$

Durante le fluttuazioni di energia per il sistema in equilibrio a temperatura T il sistema spazza vari stati α con probabilita' w_α . Quest'ultima quantita' e' cruciale

in meccanica statistica. Infatti, supponiamo di considerare una grandezza f . Il valor medio e':

$$\bar{f} = \sum_{\alpha} w_{\alpha} f_{\alpha}, \quad \sum_{\alpha} w_{\alpha} = 1. \quad (4.5)$$

Questa equazione (4.5) ci dice che ogni stato deve essere pesato dalla probabilita'.

Se il sistema e' nello stato α il bagno ha entropia:

$$S'_{\alpha} = K_B \log \Gamma'_{\alpha}, \quad (4.6)$$

dove deve essere:

$$S'_{\alpha} \equiv S'(E', N') = S'(E_0 - E_{\alpha}, N_0 - N_{\alpha}). \quad (4.7)$$

Ricordando che $S_0 = K_B \log \Gamma_0$ si ottiene:

$$S_0 - S'_{\alpha} = -K_B \log \frac{\Gamma'_{\alpha}}{\Gamma_0} = -K_B \log w_{\alpha}. \quad (4.8)$$

La quantita' in (4.8) non e' l'entropia del sistema perche' esso e' nello stato α e quindi la sua entropia e' zero. Tuttavia se si media la quantita' in (4.8) su tutti gli stati del sistema (con il peso w_{α}) si ottiene l'entropia S:

$$S = S_0 - \bar{S}'_{\alpha} = \sum_{\alpha} w_{\alpha} (-K_B \log w_{\alpha}). \quad (4.9)$$

Dalla (4.8) si ottiene:

$$w_{\alpha} = e^{-\frac{S_0 - S'_{\alpha}}{K_B}} = A e^{\frac{S'_{\alpha}}{K_B}}, \quad (4.10)$$

dove la costante A dovra' essere determinata dalle condizioni di normalizzazione. Poiche' il sistema e' molto piccolo rispetto al bagno e vi interagisce debolmente, teniamo conto di (4.1) e sviluppiamo in serie la (4.7), per ottenere

$$S'_{\alpha} = S'(E_0, N_0) - \left(\frac{\partial S'}{\partial E'}\right)_{V', N'} E_{\alpha} - \left(\frac{\partial S'}{\partial N'}\right)_{V', E'} N_{\alpha}. \quad (4.11)$$

Teniamo conto ora delle definizioni di temperatura e potenziale chimico ⁹; queste quantita' sono costanti e determinate dal bagno data la piccolezza del sistema:

$$S'_{\alpha} = \text{cost} - \frac{E_{\alpha}}{T} + \frac{\mu N_{\alpha}}{T}, \quad (4.12)$$

⁹Sia

$$dE' = TdS' - PdV' + \mu dN', \quad dS' = \frac{1}{T}dE' + \frac{P}{T}dV' - \frac{\mu}{T}dN'$$

si ricava

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S'}{\partial E'}\right)_{V', N'}, \quad -\frac{\mu}{T} = \left(\frac{\partial S'}{\partial N'}\right)_{V', E'}.$$

da cui sostituendo nella (4.10) ed inglobando tutte le costanti in B , si ottiene:

$$w_\alpha = B e^{-\frac{E_\alpha - \mu N_\alpha}{K_B T}}, \quad (4.13)$$

che e' l'espressione cercata con la costante di normalizzazione:

$$\frac{1}{B} = \sum_\alpha e^{-\frac{E_\alpha - \mu N_\alpha}{K_B T}}. \quad (4.14)$$

Si possono allora determinare le grandezze termodinamiche:

$$N = \frac{\sum_\alpha N_\alpha e^{-\frac{E_\alpha - \mu N_\alpha}{K_B T}}}{\sum_\alpha e^{-\frac{E_\alpha - \mu N_\alpha}{K_B T}}}, \quad (4.15)$$

$$E = \frac{\sum_\alpha E_\alpha e^{-\frac{E_\alpha - \mu N_\alpha}{K_B T}}}{\sum_\alpha e^{-\frac{E_\alpha - \mu N_\alpha}{K_B T}}}. \quad (4.16)$$

Da queste equazioni si ricava $E(T, V, \mu)$ mentre sarebbe meglio ottenere $E(S, V, N)$. Ricaviamo ora l'entropia attraverso la (4.9):

$$\begin{aligned} S &= -K_B \sum_\alpha w_\alpha \log w_\alpha \\ S &= -K_B \log B \sum_\alpha w_\alpha + \frac{1}{T} \sum_\alpha E_\alpha w_\alpha - \frac{\mu}{T} \sum_\alpha w_\alpha N_\alpha \\ &= -K_B \log B + \frac{E - \mu N}{T}, \end{aligned} \quad (4.17)$$

da cui, ricordando la definizione del potenziale di Landau:

$$E - TS - \mu N = \Omega = K_B T \log B, \quad (4.18)$$

$$\Omega = -K_B T \log \sum_\alpha e^{-\frac{E_\alpha - \mu N_\alpha}{K_B T}}. \quad (4.19)$$

Questa relazione e' fondamentale e lega la termodinamica alla meccanica statistica, dandoci proprio quello che si cerca, cioe' $\Omega(T, V, \mu)$. Da questa relazione (4.19) si puo' ricavare tutta la termodinamica, una volta risolto il problema quantistico di trovare E_α e N_α .

Abbiamo lavorato con V , T e μ tenute fisse. Se invece vogliamo lavorare con un sistema a costanti V , T ed N si ha evidentemente $N_\alpha = N$ e si ha:

$$\Omega = -K_B T \log e^{\frac{\mu N}{K_B T}} \sum_\alpha e^{-\frac{E_\alpha}{K_B T}} \quad (4.20)$$

e quindi:

$$F = \Omega + \mu N = -K_B T \log \sum_{\alpha} e^{-\frac{E_{\alpha}}{K_B T}}. \quad (4.21)$$

Le grandezze:

$$Z = \sum_{\alpha} e^{-\frac{E_{\alpha}}{K_B T}}. \quad (4.22)$$

$$\mathcal{Z} = \frac{1}{B} = \sum_{\alpha} e^{-\frac{E_{\alpha} - \mu N_{\alpha}}{K_B T}}, \quad (4.23)$$

sono chiamate rispettivamente *funzione di partizione* e *funzione di gran partizione* di un sistema all'equilibrio termico a temperatura T e volume V . Nel primo caso il sistema ha fissato anche il numero di particelle.

$$F = -K_B T \log Z, \quad e \quad \Omega = -K_B T \log \mathcal{Z}. \quad (4.24)$$

\Rightarrow *Importante notare* All'equilibrio tutti gli stati del sistema totale $S + R$ sono egualmente probabili. Tuttavia gli stati del sistema saranno piu' o meno probabili a secondo di quanti stati avra' il bagno quando il sistema e' in un particolare stato. Questo e' il punto cruciale. Tutto e' basato su saper contare questi stati del bagno.

4.2 Proprieta' di Z e \mathcal{Z}

Perche' si chiamano funzioni di (grande) partizione? Se l'energia e' data da due contributi, diciamo:

$$E_{\alpha} = H_i + G_j,$$

si ha:

$$Z = \sum_{i,j} e^{-\frac{H_i + G_j}{K_B T}} = \sum_i e^{-\frac{H_i}{K_B T}} \sum_j e^{-\frac{G_j}{K_B T}} = Z_H Z_G. \quad (4.25)$$

Questa proprieta' vale nel caso classico. Nel caso quantistico, l'operatore Hamiltoniana e' in genere formato da due pezzi che non commutano fra loro per es. $p^2/2 + \omega^2 x^2$. In questo caso si ha che:

$$\exp[A + B] \neq \exp[A] \exp[B] \quad (4.26)$$

Infatti si possono conoscere gli autostati dell'energia totale e non, contemporaneamente, quelli dell'energia cinetica e dell'energia potenziale.

Per semplicita' limitiamoci al caso di particelle a numero fissato. Nella nostra trattazione ci siamo riferiti ad uno stato α ed abbiamo visto che tutto dipende dal

valore E_α . Generalmente a questo stesso valore di energia sono associati vari stati e d'altra parte noi siamo interessati a classificare gli stati con il valore dell'energia: invece di chiederci quale sia la probabilita' w_α di avere un certo stato α e' piu' significativo chiederci quale sia la probabilita' $w(E_\alpha)$ di avere uno stato di energia E_α . Se ρ_{E_α} e' il numero degli stati con energia E_α si ha:

$$w(E_\alpha) = \rho_{E_\alpha} w_\alpha. \quad (4.27)$$

Il numero di stati con energia E_α e':

$$\Gamma_{totE_\alpha} = \Gamma' \rho_{E_\alpha}, \rightarrow w(E_\alpha) = \rho_{E_\alpha} \frac{\Gamma'}{\Gamma_0}.$$

\Rightarrow Il risultato finale viene ad essere:

$$w(E_\alpha) = \frac{1}{Z} \rho_{E_\alpha} e^{-\frac{E_\alpha}{K_B T}}. \quad (4.28)$$

Come si vede al crescere dell'energia la densita' degli stati cresce, mentre il peso statistico diminuisce fino a che si arriva al compromesso che da' il massimo. A temperatura zero, e' possibile solo lo stato fondamentale. Ovviamente, per avere la funzione di partizione Z (o \mathcal{Z}) si puo' sommare sull'energia invece che su gli stati:

$$Z = \sum_{\alpha} e^{-\frac{E_\alpha}{K_B T}} = \sum_{E_\alpha} \rho_{E_\alpha} e^{-\frac{E_\alpha}{K_B T}}. \quad (4.29)$$

In questa media la maggior parte del contributo viene dalla (piccola) zona dove $w(E_\alpha)$ presenta un picco (molto pronunciato quando N e' grande).

4.3 La densita' degli stati

Un sistema macroscopico a temperatura finita presenta un'occupazione di un numero enorme di livelli molto vicini l'uno a l'altro. Possiamo quindi pensare all'energia, che ora chiamiamo \mathcal{E} , per distinguerla dall'energia di equilibrio E , come continua. La probabilita' di avere l'energia compresa fra \mathcal{E} ed $\mathcal{E} + d\mathcal{E}$ e':

$$w(\mathcal{E})d\mathcal{E}, \quad \text{con} \quad \int_0^\infty w(\mathcal{E})d\mathcal{E} = 1, \quad (4.30)$$

Il numero di stati in questo intervallo $d\mathcal{E}$ e' $\rho(\mathcal{E})d\mathcal{E}$. La quantita' $\rho(\mathcal{E})$ e' chiamata *densita' degli stati*. Si ha:

$$w(\mathcal{E}) = \frac{1}{Z} \rho(\mathcal{E}) e^{-\frac{\mathcal{E}}{K_B T}}, \quad \text{e} \quad Z = \int_0^\infty \rho(\mathcal{E}) e^{-\frac{\mathcal{E}}{K_B T}} d\mathcal{E}. \quad (4.31)$$

Una grandezza $f(\mathcal{E})$ ha il seguente valore medio:

$$\bar{f} = \frac{1}{Z} \int_0^\infty f(\mathcal{E}) \rho(\mathcal{E}) e^{-\frac{\mathcal{E}}{K_B T}} d\mathcal{E}. \quad (4.32)$$

Facciamo un commento sull'estensione dell'integrale fino a $+\infty$. Questo sembrerebbe contrastare l'ipotesi che l'energia del sistema sia piccola rispetto a quella dell'intero sistema piú bagno. Tuttavia dobbiamo ricordare che l'interazione sistema-bagno e' l'energia piú piccola ed il suo ordine di grandezza é $K_B T$. Nell'integrale in (4.31) e (4.32) il contributo dei modi con $\mathcal{E} \gg K_B T$ é completamente trascurabile.

Finalmente l'energia libera viene scritta nell'ipotesi del continuo, nel seguente modo:

$$F = -K_B T \log \int_0^\infty \rho(\mathcal{E}) e^{-\frac{\mathcal{E}}{K_B T}} d\mathcal{E}. \quad (4.33)$$

L'intero problema é ricondotto al calcolo di $\rho(\mathcal{E})$. La funzione da integrare presenta generalmente un picco molto pronunciato rispetto al suo valore medio, in modo che puo' essere sufficiente calcolare $\rho(\mathcal{E})$ intorno al valore del picco. Notare che questo puo' essere fatto per qualunque grandezza termodinamica.

4.4 Grandezze termodinamiche

Dalle definizioni di F ed Ω date in (4.24) si possono ottenere tutte le quantità termodinamiche. Poiché: $E = F + TS$ si ha,

$$S = -\frac{\partial F}{\partial T} = K_B \log Z + \frac{K_B T}{Z} \frac{\partial Z}{\partial T}, \quad (4.34)$$

da cui

$$E = \frac{K_B T^2}{Z} \left(\frac{\partial Z}{\partial T} \right)_{V,N} \quad (4.35)$$

Ricavando:

$$\frac{\partial Z}{\partial T} = \frac{1}{K_B T^2} \sum_{\alpha} E_{\alpha} e^{-\frac{E_{\alpha}}{K_B T}}$$

si riottiene l'energia media

$$E = \frac{1}{Z} \sum_{\alpha} E_{\alpha} e^{-\frac{E_{\alpha}}{K_B T}}$$

In modo simile possiamo procedere con la funzione di gran partizione \mathcal{Z} , per trovare il numero medio di particelle. (esercizio)

Un'utile quantità e' la pressione che si ottiene nel seguente modo:

$$P = -\frac{\partial F}{\partial V} = \frac{K_B T}{Z} \frac{\partial Z}{\partial V} = -\frac{1}{Z} \sum_{\alpha} \left(\frac{\partial E_{\alpha}}{\partial V} \right)_{T,N} e^{-\frac{E_{\alpha}}{K_B T}}. \quad (4.36)$$

5 Conteggio degli stati.

5.1 Distinguibilità degli stati: gas perfetto

Consideriamo un insieme di particelle (dell'ordine di $\sim 10^{23}$) con Hamiltoniana:

$$\mathcal{H} = \mathcal{T} + \mathcal{V}$$

Nel caso che $\mathcal{V} = 0$ le particelle hanno solo energia cinetica e il sistema e' un *gas perfetto*. Si dice poi *gas perfetto ideale* ad una *temperatura* T il gas perfetto dove gli effetti di degenerazione quantistica sono trascurabili. Questo vuol dire che la localizzazione delle particelle e' tale da permetterne la distinguibilita', (preciseremo in seguito).

Ci sono due metodi per calcolare la funzione di (grande) partizione di un gas perfetto. Nel primo le particelle sono considerate singoli sottosistemi indipendenti salvo tener conto nel conteggio degli stati delle limitazioni imposte dall'indistinguibilita'. Nel secondo invece (detto della rappresentazione del numero di occupazione), individuati gli stati di energia delle singole particelle, teniamo conto di quante particelle possano esserci in ciascun stato, senza pretendere di sapere quali siano queste particelle. Il secondo metodo e' molto piu' intuitivo da applicare, ma purtroppo e' limitato al caso del gas perfetto, $\mathcal{V} = 0$, anche se puo' essere esteso perturbativamente quando l'interazione e' piccola.

Il primo metodo puo' essere comunque generalizzato a sistemi interagenti. Infatti richiede di conoscere lo stato del sistema a partire dagli stati delle singole particelle. Questo e' in genere difficile, ma fattibile in via di principio. Supponiamo ora che nell'intervallo di energia da considerare, il numero di stati a disposizione sia molto piu' grande del numero di particelle che devono occuparli. Questo avviene quando la temperatura e' molto alta e la densita' e' molto bassa (gas perfetto ideale). Lo stato di una particella non e' influenzato dallo stato delle altre ¹⁰. Se mettiamo una (delle N) particella in uno stato, avremo $N - 1$ scelte in cui mettere la successiva e cosi' via. Saranno quindi $N!$ i modi possibili. Questo numero rappresenta tutte le permutazioni che scambiano le particelle. A causa dell'indistinguibilita' tutti questi scambi non fanno accedere ad un nuovo stato. Dovremo dividere il risultato classico per $N!$. Quando si abbassa la temperatura,

¹⁰Teniamo presente che a causa dell'indeterminazione quantistica, anche se $\mathcal{V} = 0$, quando una particella e' in un determinato stato, ci possono essere vincoli agli stati che possono occupare le altre particelle.

o si aumenta la densità, questo non è più sufficiente. Bisogna tener conto che due (tre ecc.) particelle "interagiscono" fra di loro come se ci fosse un potenziale di interazione \mathcal{V} . L'indistinguibilità quantistica causa un'interazione che si aggiunge all'eventuale interazione fra le particelle. Il calcolo diventa sempre più difficile, (esempio Elio liquido).

5.2 Gas perfetto ideale con il primo metodo

Sia ϵ_q l'energia di una particella ed è data dall'espressione (2.1). Poiché la funzione di partizione di una singola particella è:

$$Z_1 = \sum_q e^{-\frac{\epsilon_q}{K_B T}}, \quad (5.1)$$

si ha

$$Z = \frac{1}{N!} (Z_1)^N, \quad \text{in modo che } F = -NK_B T \log Z_1 + K_B T \log N!. \quad (5.2)$$

Per ricavare l'equazione di stato, dobbiamo derivare la pressione:

$$P(T, V) = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = \frac{NK_B T}{Z_1} \frac{\partial Z_1}{\partial V}. \quad (5.3)$$

Utilizzando l'espressione (5.1) per Z_1 si ottiene, ($L = V^{1/3}$, $\epsilon_q \sim V^{-2/3}$):

$$\frac{\partial Z_1}{\partial V} = -\frac{1}{K_B T} \sum_q \frac{\partial \epsilon_q}{\partial V} e^{-\frac{\epsilon_q}{K_B T}} = \frac{(2/3)}{VK_B T} \sum_q \epsilon_q e^{-\frac{\epsilon_q}{K_B T}}. \quad (5.4)$$

Sostituendo nella (5.3) si ottiene:

$$P = \frac{2N}{3V} \bar{\epsilon} = \frac{2E}{3V}, \quad \bar{\epsilon} = \frac{1}{Z_1} \sum_q \epsilon_q e^{-\frac{\epsilon_q}{K_B T}}, \quad (5.5)$$

dove $\bar{\epsilon}$ è l'energia media di una particella.

Per trovare l'equazione di stato dovremmo calcolare $\bar{\epsilon}$ che nel limite in cui i livelli possono essere considerati continui può essere calcolata per mezzo di integrali del tipo:

$$\bar{\epsilon} = \frac{\int \epsilon \rho(\epsilon) \exp[-\epsilon/(K_B T)] d\epsilon}{\int \rho(\epsilon) \exp[-\epsilon/(K_B T)] d\epsilon}. \quad (5.6)$$

Torneremo dopo su questo calcolo.

5.3 Gas perfetto ideale tramite i numeri di occupazione

Occupiamoci ora del secondo metodo. Concentriamo la nostra attenzione sui possibili stati di particella singola (lo possiamo fare perché $\mathcal{V} = 0$) e determiniamo uno stato in base al numero di particelle che lo possono occupare senza voler determinare l'individuabilità di esse. Il numero n_q di particelle con energia ϵ_q diventa la variabile. (Rappresentazione in termini del numero di occupazione.) Il potenziale di Landau del modo q è:

$$\Omega_q = -K_B T \log \sum_{n_q} e^{-\frac{n_q(\epsilon_q - \mu)}{K_B T}}, \quad (5.7)$$

dove $n_q = 0, 1, 2, \dots$. Il potenziale chimico μ è costante perché il sistema è all'equilibrio. Il potenziale di Landau del sistema è quindi:

$$\Omega = \sum_q \Omega_q, \quad (5.8)$$

dove la somma su q significa la somma sugli stati di particella singola. È evidente che così si elimina la distinguibilità. È evidente che questo può essere fatto solo per un gas perfetto.

Facciamo ora l'approssimazione di gas perfetto ideale. Per ogni stato q la probabilità che non sia occupato è molto vicina ad uno, mentre c'è una probabilità molto piccola che ci sia una particella, ancora più bassa che ce ne siano due, ecc. La probabilità di avere n_q particelle nello stato q è:

$$w_{n_q} = e^{-\frac{\Omega_q - n_q(\epsilon_q - \mu)}{K_B T}}$$

In particolare:

$$w_0 = e^{-\frac{\Omega_q}{K_B T}} \sim 1,$$

Allora:

$$w_1 = e^{-\frac{\epsilon_q - \mu}{K_B T}} \ll 1,$$

$$w_2 = e^{-\frac{2(\epsilon_q - \mu)}{K_B T}} = (w_1)^2 \ll w_1.$$

Vengono presi solo i termini in w_1 che è assunto $\ll 1$. Il valore di w_1 sarà il più grande per l'energia più piccola, cioè quella dello stato fondamentale (ϵ_0) della singola particella. Richiedere che $w_1 \ll 1$ vuol dire allora:

$$e^{-\frac{\mu}{K_B T}} \ll 1 \quad \frac{\mu}{K_B T} \rightarrow -\infty. \quad (5.9)$$

Abbiamo già visto che nel gas perfetto ideale μ deve essere negativo ed ora aggiungiamo $|\mu| \gg K_B T$. Un'importante quantità è il numero di occupazione medio \bar{n}_q dello stato q .

$$\bar{n}_q = \frac{\sum_{n_q} n_q e^{-\frac{n_q(\epsilon_q - \mu)}{K_B T}}}{\sum_{n_q} e^{-\frac{n_q(\epsilon_q - \mu)}{K_B T}}} \simeq e^{-\frac{\epsilon_q - \mu}{K_B T}}. \quad (5.10)$$

Allo stesso livello abbiamo:

$$\Omega_q = -K_B T \log[1 + e^{-\frac{\epsilon_q - \mu}{K_B T}}] \quad (5.11)$$

$$\simeq -K_B T \log(1 + \bar{n}_q) \simeq -K_B T \bar{n}_q. \quad (5.12)$$

Per l'intero gas, si ha:

$$\begin{aligned} F - G &= \Omega = -PV, \\ -PV &= \Omega = -K_B T \sum_q \bar{n}_q, \\ PV &= NK_B T, \end{aligned} \quad (5.13)$$

che è l'equazione di stato del gas perfetto ideale.

Importante notare che in questa derivazione non è necessario sapere niente su ϵ_q . Normalmente si considera un gas dotato solo di energia cinetica $\epsilon = \frac{p^2}{2m}$, però il risultato sarebbe lo stesso, *qualunque sia l'energia* purché si tratti di un sistema di particelle non interagenti, ($\mathcal{V} = 0$).

Con il primo metodo sembrerebbe necessario conoscere l'espressione di $\bar{\epsilon}_q$ data dalla (5.6). Tuttavia questo non può essere vero. In seguito mostreremo che le cose si riarrangiano in modo da ritrovare l'equazione di stato (5.13).

5.4 Le fluttuazioni.

Vogliamo ora calcolare l'accuratezza nella determinazione delle quantità termodinamiche.

Sia

$$\mathcal{E} = \frac{1}{2m} \sum_i p_i^2,$$

Si definisce:

$$P^2 = 2m\mathcal{E} = \sum_i p_i^2, \quad (5.14)$$

un vettore impulso a $3N$ dimensioni. Gli stati sono i punti di una sfera a $3N$ dimensioni nello spazio P . La probabilità di avere uno stato con energia \mathcal{E} e':

$$w(\mathcal{E}) = \frac{1}{Z} \rho(\mathcal{E}) e^{-\beta \mathcal{E}}. \quad (5.15)$$

dove $\rho(\mathcal{E})$ é la densita' degli stati del sistema con N particelle. Allora:

$$\rho(\mathcal{E}) d\mathcal{E} \sim \frac{\partial V}{\partial \mathcal{E}} d\mathcal{E} \sim P^{3N-1} \frac{\partial P}{\partial \mathcal{E}} d\mathcal{E} \sim (\mathcal{E}^{\frac{1}{2}})^{3N-1} \mathcal{E}^{-\frac{1}{2}} d\mathcal{E} \sim \mathcal{E}^{(3N/2)-1} d\mathcal{E}. \quad (5.16)$$

Si ha allora:

$$w(\mathcal{E}) = C_N \mathcal{E}^{(3N/2)-1} e^{-\beta \mathcal{E}}, \quad (5.17)$$

con la condizione di rinormalizzazione che fissa C_N .

$$1 = \int w(\mathcal{E}) d\mathcal{E} = C_N \int \mathcal{E}^{(3N/2)-1} e^{-\beta \mathcal{E}} d\mathcal{E}, \quad (5.18)$$

da cui, usando la variabile $x = \mathcal{E}/(K_B T)$:

$$\frac{1}{C_N} = (K_B T)^{3N/2} \int_0^\infty x^{(3N/2)-1} e^{-x} dx = \Gamma\left(\frac{3N}{2}\right) (K_B T)^{3N/2}. \quad (5.19)$$

Inserendo la costante di normalizzazione, si ha:

$$w(\mathcal{E}) = \frac{1}{\Gamma\left(\frac{3N}{2}\right)} \left(\frac{\mathcal{E}}{K_B T}\right)^{(3N/2)-1} \frac{1}{K_B T} e^{-\frac{\mathcal{E}}{K_B T}}, \quad (5.20)$$

ritrovando la nota espressione per una singola particella:

$$w(\epsilon) = \frac{1}{\Gamma\left(\frac{3}{2}\right)} \left(\frac{\epsilon}{K_B T}\right)^{(1/2)} \frac{1}{K_B T} e^{-\frac{\epsilon}{K_B T}}.$$

Si vede che $w(\mathcal{E})$, parte da zero ¹¹, e sale con $(\frac{\mathcal{E}}{K_B T})$, arriva ad un massimo e poi va a zero per il prevalere dell'esponenziale. Questo massimo rappresenta il valore piu' probabile dell'energia ed é tanto piu' acuto al crescere del numero di particelle. Nei sistemi macroscopici $N \sim 10^{23}$, questo massimo é estremamente acuto: il valore medio coincide con il valore piu' probabile.

Per vedere questo calcoliamo le due quantitá.

Il valore piu' probabile si ottiene da:

$$\frac{\partial}{\partial \mathcal{E}} [\mathcal{E}^{(3N/2)-1} e^{-\frac{\mathcal{E}}{K_B T}}],$$

¹¹La formula e' classica. In realta' vi e' una particella nello stato fondamentale

cioé:

$$\mathcal{E}_{max} = \left(\frac{3N}{2} - 1\right)K_B T.$$

Il valore medio é invece:

$$\bar{\mathcal{E}} = \int \mathcal{E} w(\mathcal{E}) d\mathcal{E} = C_N (K_B T)^{(3N/2)+1} \int x^{3N/2} e^{-x} dx = \frac{3N}{2} K_B T.$$

E' evidente che i due valori \mathcal{E}_{max} e $\bar{\mathcal{E}}$ che per una particella sono:

$$\mathcal{E}_{max} = \frac{1}{2} K_B T, \quad \bar{\mathcal{E}} = \frac{3}{2} K_B T,$$

coincidono per $N \rightarrow \infty$.

Per misurare l'entitá di queste fluttuazioni di energia consideriamo la quantitá:

$$\Delta E = \mathcal{E} - E, \tag{5.21}$$

dove,

$$E = \bar{\mathcal{E}} = \int \mathcal{E} w(\mathcal{E}) d\mathcal{E},$$

é l'energia media. $[\bar{\Delta E} = 0]$.

Le fluttuazioni vengono misurate dallo scarto quadratico medio:

$$\bar{\mathcal{E}}^2 - E^2; \quad \bar{\mathcal{E}}^2 = \int \mathcal{E}^2 w(\mathcal{E}) d\mathcal{E}. \tag{5.22}$$

Questa quantita' e' derivata da $F = -K_B T \log Z$:

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 F}{\partial T^2} &= \frac{\partial^2}{\partial T^2} (-K_B T \log Z) \\ &= \frac{E^2 - \bar{\mathcal{E}}^2}{K_B T^3}. \end{aligned} \tag{5.23}$$

Perció:

$$\bar{\mathcal{E}}^2 - E^2 = -K_B T^3 \frac{\partial^2 F}{\partial T^2} = K_B T^2 C_v. \tag{5.24}$$

Dal momento che:

$$E = \frac{3}{2} N K_B T, \quad C_v = \frac{\partial E}{\partial T} = \frac{3}{2} N K_B,$$

si ha:

$$\frac{\sqrt{\bar{\mathcal{E}}^2 - E^2}}{E} \sim \frac{\sqrt{N}}{N} \sim \frac{1}{\sqrt{N}}.$$

6 Necessita' della meccanica quantistica.

6.1 Passaggio al continuo

Abbiamo visto che per un sistema macroscopico i livelli di energia possono essere visti come un continuo a condizione che la loro separazione sia piccola rispetto a $K_B T$ e quindi ricondurre *le somme ad integrali* ritrovando i metodi della meccanica statistica classica.

In meccanica statistica classica, il principio di equiprobabilità degli stati in un sistema isolato ad energia costante, ci dice che la densità degli stati è una costante. Tuttavia classicamente non è possibile valutare questa costante.

Usando la meccanica quantistica abbiamo visto precedentemente che l'indistinguibilità delle particelle porta alla divisione per $N!$. Ora facciamo vedere come questa costante possa essere dedotta.

Nella meccanica statistica classica, essendo la traiettoria di ogni particella ben definita, possiamo usare il concetto di spazio delle fasi. Se N_0 è il numero delle particelle del sistema, questo spazio ha $2f_0 = 6N_0$ dimensioni; ogni "punto" individua uno stato del sistema e quindi il numero degli stati è proporzionale alla zona permessa al nostro sistema nello spazio delle fasi. Bisognerebbe chiarire un po' meglio il concetto di "punto" e fissare questa costante di proporzionalità. Se noi scrivessimo l'entropia come.

$$S = K_B \log \Delta, \quad \Delta = \int \dots \int_{[f_0]} d[p_j] d[r_j],$$

Scriveremmo una formula sbagliata perché Δ ha dimensioni di una potenza f_0 -sima di un'azione es. $[(erg \cdot s)^{f_0}]$ mentre l'argomento del logaritmo deve essere adimensionato. Quindi la costante che noi cerchiamo dovrà avere le stesse dimensioni, in modo da rendere l'argomento del logaritmo adimensionato. Dividiamo allora lo spazio delle fasi Δ in tanti segmenti di lunghezza Δr_k e Δp_k e chiamiamo questo prodotto:

$$\tau = \Delta r_k \Delta p_k. \quad (6.1)$$

Lo spazio delle fasi viene diviso in tanti cubetti di dimensioni τ^{f_0} . Il numero degli stati a disposizione risulta:

$$\Gamma_0 = \frac{\Delta}{\tau^{f_0}} = \frac{1}{\tau^{f_0}} \int \dots \int'_{[f_0]} d[p_j] d[r_j], \quad (6.2)$$

dove con il segno (') si intende che l'integrale e' ristretto ai valori di r_j ed p_j nelle celle che contengono la relazione:

$$E_0 = E_0([p_j], [r_j]). \quad (6.3)$$

Così facendo Γ_0 risulta proporzionale ad un volume formato da una striscia che contiene la superficie (6.3).

Ripetendo tutti i ragionamenti fatti precedentemente si ottiene:

$$S_0 = K_B \log \int \dots \int'_{[f_0]} d[p_j] d[r_j] - K_B \log \tau^{f_0},$$

per il sistema totale, mentre si ha:

$$S'_\alpha = K_B \log \int \dots \int'_{[f']} d[p_j] d[r_j] - K_B \log \tau^{f'},$$

per il bagno con energia $E' = E_0 - E_\alpha$. L'energia del sistema sarà ottenuta facendo la media di S' . Rimane una costante,

$$-K_B \log \tau^f = -f K_B \log \tau, \quad f = f_0 - f'$$

che non possiamo mandare a zero senza provocare infiniti. Quindi dobbiamo recuperare questa costante, che deve avere un carattere universale dal momento che appare qualunque sistema vogliamo trattare.

Conviene perciò lavorare con il sistema più semplice e cioè il gas perfetto nella scatola di lunghezza L .

$$\epsilon_q = \frac{\hbar^2 q^2}{2m}. \quad (6.4)$$

$$q^2 = \left(\frac{2\pi}{L}\right)^2 (l_x^2 + l_y^2 + l_z^2); \quad l_\alpha = \dots, -1, 0, +1, \dots \quad (6.5)$$

Per questo sistema la funzione d'onda di ogni particella rappresenta un autostato dell'impulso $\psi \sim e^{iqx}$ di modo che $|\psi|^2$ non dipende dalle coordinate. Il numero di stati è contato dall'indice l che conta gli stati dell'impulso.

$$\Delta l = \frac{L}{2\pi} \Delta q = \frac{L}{2\pi\hbar} \Delta p.$$

Utilizzando il calcolo "classico", fatto precedentemente, si ottiene per un solo grado di libertà.

$$\frac{1}{\tau} \int_L \int_{\Delta p} dp dr = \frac{L \Delta p}{\tau},$$

dal confronto segue:

$$\tau = 2\pi\hbar. \quad (6.6)$$

In questo modo, possiamo giustificare il seguente procedimento: fare l'integrazione nello spazio delle fasi e dividere per il volume unitario trovato.

6.2 Calcolo della densità degli stati

Per una singola particella, il numero degli stati nella regione $d^d p \cdot d^d r$ è:

$$\frac{d^d p d^d r}{(2\pi\hbar)^d} \rightarrow [d = 3] \rightarrow \frac{d^3 p d^3 r}{(2\pi\hbar)^3}. \quad (6.7)$$

In un gas perfetto $\epsilon_p = p^2/(2m)$ niente dipende dalla posizione e la dipendenza dall'impulso è isotropa. Quindi:

$$d^3 r d^3 p = 4\pi V p^2 dp. \quad (6.8)$$

Il numero di stati compreso fra p e $p + dp$ è:

$$\frac{4\pi V}{(2\pi\hbar)^3} p^2 dp. \quad (6.9)$$

Per passare al numero di stati compresi nell'intervallo $d\epsilon = [d\epsilon/dp]dp$ si scrive:

$$\rho(\epsilon)d\epsilon = \frac{4\pi V}{(2\pi\hbar)^3} p^2 \frac{dp}{d\epsilon} d\epsilon, \quad (6.10)$$

A questo punto si vede come la densità degli stati dipenda dalla relazione di dispersione, che in questo caso è:

$$\epsilon = \frac{p^2}{2m}.$$

Si ha allora:

$$\rho(\epsilon)d\epsilon = \frac{4\pi\sqrt{2}V\sqrt{m^3}}{(2\pi\hbar)^3} \sqrt{\epsilon} d\epsilon. \quad (6.11)$$

Con questa formula possiamo calcolare l'energia media per particella in un gas perfetto.

$$\bar{\epsilon} = \frac{\int \epsilon \rho(\epsilon) \exp[-\epsilon/(K_B T)] d\epsilon}{\int \rho(\epsilon) \exp[-\epsilon/(K_B T)] d\epsilon} = \frac{\int \epsilon^{\frac{3}{2}} \exp[-\epsilon/(K_B T)] d\epsilon}{\int \epsilon^{\frac{1}{2}} \exp[-\epsilon/(K_B T)] d\epsilon}. \quad (6.12)$$

Passando alla variabile adimensionale $x = \epsilon/(K_B T)$ si ottiene:

$$\bar{\epsilon} = K_B T \frac{\int_0^\infty x^{\frac{3}{2}} e^{-x} dx}{\int_0^\infty x^{\frac{1}{2}} e^{-x} dx} = \frac{\Gamma(3/2 + 1)}{\Gamma(3/2)} = \frac{3}{2} K_B T. \quad (6.13)$$

Ritrovando l'equazione di stato:

$$PV = NK_B T$$

Se avessimo avuto a che fare con una relazione di dispersione diversa avremmo evidentemente avuto una diversa energia media. Tuttavia tutto si sarebbe ricombinato in modo da dare la stessa equazione di stato.

7 I gas.

7.1 Introduzione allo studio dei gas.

Ci occuperemo adesso dei gas a partire dal *gas perfetto ideale* cioè da un gas di particelle con interazione zero e dove il numero di particelle è molto più piccolo del numero degli stati a disposizione in modo da poter trascurare gli effetti quantistici di *degenerazione*. In questa sezione daremo con precisione la definizione del comportamento di questi gas. Per iniziare potremo pensare correttamente che un gas perfetto ideale si ottiene in condizioni di alta rarefazione, quando cioè le particelle sono così distanti che i potenziali di interazione sono trascurabili e possono inoltre essere trascurate le dimensioni delle particelle. L'energia cinetica è molto più grande dell'energia potenziale che può costituire il parametro perturbativo. Sia d la distanza fra particelle ed a il diametro; deve essere $a/d \ll 1$ ed inoltre le particelle hanno funzioni d'onda che non si sovrappongono in modo da trascurare l'effetto quantistico dell'indistinguibilità.

Supponiamo adesso di trascurare sempre l'interazione e vediamo come ci si allontana dall'idealità diminuendo la temperatura ed aumentando la pressione. Si hanno *due tipi* di degenerazione dipendenti dal fatto che la funzione d'onda a molte particelle sia simmetrica od antisimmetrica sotto la permutazione delle particelle. Si ha una completa separazione tra le due statistiche. Le particelle con funzione d'onda simmetrica appartengono alla statistica di Bose-Einstein e sono dette bosoni, mentre quelle con funzione d'onda antisimmetrica appartengono alla statistica di Fermi-Dirac e sono dette fermioni.

7.2 Gas perfetto ideale

Trattiamo qui in modo leggermente diverso il gas perfetto ideale.

Il sistema è in una scatola ed ogni particella possiede solo energia cinetica:

$$\epsilon_q = \frac{\hbar^2 q^2}{2m}, \quad q^2 = (2\pi/L)^2(l_x^2 + l_y^2 + l_z^2).$$

Sia n_q il numero di particelle nello stato (sottoinsieme) con energia ϵ_q , l'energia di questo sottoinsieme è $n_q \epsilon_q$. Trattandosi di particelle non interagenti si ha per il potenziale di Landau dell'intero sistema:

$$\Omega = \sum_q \Omega_q \tag{7.1}$$

dove Ω_q e' il potenziale di Landau del sottoinsieme:

$$\Omega_q = -K_B T \log \sum_{n_q} e^{-\frac{n_q(\epsilon_q - \mu)}{K_B T}}, \quad (7.2)$$

dove $n_q = 0, 1, 2, \dots$. Questa espressione non e' approssimata e vale per qualunque insieme di particelle non interagenti. Per ottenere il limite classico per il gas perfetto, si assume che il valore medio termico di n_q sia piccolo:

$$\bar{n}_q \ll 1, \quad \frac{\mu}{K_B T} \ll 0. \quad (7.3)$$

Ogni termine nella somma (7.2) ha un fattore $e^{\frac{\mu}{K_B T}}$ elevato alla potenza n_q , quindi in prima approssimazione possiamo scrivere:

$$\Omega_q = -K_B T \log[1 + e^{-\frac{(\epsilon_q - \mu)}{K_B T}}]. \quad (7.4)$$

Il numero medio di occupazione e' dato da

$$\bar{n}_q = -\frac{\partial \Omega_q}{\partial \mu} = e^{-\frac{(\epsilon_q - \mu)}{K_B T}},$$

da cui otteniamo:

$$\Omega_q = -K_B T \log[1 + \bar{n}_q] \simeq -K_B T \bar{n}_q. \quad (7.5)$$

Ricordando che $\Omega = -PV$ e che $N = \sum_q \bar{n}_q$ si ottiene l'equazione di stato:

$$PV = NK_B T.$$

Troviamo adesso il numero di particelle N in funzione del potenziale chimico μ .

$$N = \sum_q \bar{n}_q = \int e^{-\frac{(\epsilon - \mu)}{K_B T}} \rho(\epsilon) d\epsilon. \quad (7.6)$$

Ricordando che:

$$\rho(\epsilon) = \frac{4\sqrt{2}\pi V m^{\frac{3}{2}}}{(2\pi\hbar)^3} \epsilon^{\frac{1}{2}},$$

che la lunghezza d'onda termica e':

$$\Lambda = \frac{2\pi\hbar}{\sqrt{2\pi m K_B T}}, \quad (7.7)$$

e che:

$$\int x^{\frac{1}{2}} e^{-x} dx = \Gamma\left(\frac{3}{2}\right) = \frac{\sqrt{\pi}}{2},$$

si ottiene:

$$\frac{N}{(V/\Lambda^3)} = e^{\frac{\mu}{K_B T}} \ll 1. \quad (7.8)$$

Il numero di particelle risulta quindi molto minore del numero di stati a disposizione.

Precisiamo ora meglio le condizioni in cui la condizione (7.8) e' valida. Tenendo conto dell'equazione di stato si puo' da essa ricavare:

$$\mu = -K_B T \log \frac{K_B T}{P \Lambda^3}, \quad G = N\mu = -NK_B T \log \frac{K_B T}{P \Lambda^3}. \quad (7.9)$$

La condizione di gas perfetto ideale dice che:

$$\frac{K_B T}{P \Lambda^3} \gg 1, \quad N \frac{\Lambda^3}{V} \ll 1.$$

Si ottiene infine:

$$\left(\frac{m}{2\pi\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}} \frac{(K_B T)^{\frac{5}{2}}}{P} \gg 1. \quad (7.10)$$

Possiamo ora calcolare l'entropia del gas perfetto ideale:

$$S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P,N} = -NK_B \log P + \frac{5}{2}NK_B \log K_B T + NK_B \left(\frac{5}{2} + \frac{3}{2} \log \frac{m}{2\pi\hbar^2}\right)$$

oppure eliminando P in favore di N/V :

$$S = -NK_B \log \frac{N}{V} + \frac{3}{2}NK_B \log K_B T + NK_B \left(\frac{5}{2} + \frac{3}{2} \log \frac{m}{2\pi\hbar^2}\right).$$

Si trovano infine le espressioni dei calori specifici:

$$C_P = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P = \frac{5}{2}NK_B, \quad C_V = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \frac{3}{2}NK_B. \quad (7.11)$$

Prendiamo ora in considerazione l'energia libera F ottenibile dall'espressione (7.9) utilizzando il sistema a numero variabile di particelle:

$$F = G - PV = -K_B T N \log \frac{V}{N \Lambda^3} - NK_B T. \quad (7.12)$$

e confrontiamola con l'espressione:

$$F = -NK_B T \log Z_1 + K_B T \log N!,$$

ottenuta con il sistema a numero fisso di particelle (primo metodo). Si vede che le due soluzioni coincidono quando:

$$\log N! \cong \log N - N \quad (\textit{Stirling})$$

questa relazione e' valida per $N \rightarrow \infty$, cioe' nel limite termodinamico dove le fluttuazioni del numero di particelle e' dell'ordine di \sqrt{N} .

Le condizioni per cui i gas reali si comportano come perfetti ideali *non dipendono da un solo parametro*, densita' o temperatura, ma richiede invece una combinazione dei due come dato in (7.10).

Supponiamo ora di aver un numero di atomi N in un volume fissato V e cominciamo ad abbassare la temperatura. Ad un certo punto l'equazione di stato $PV = NK_B T$ cessa di essere valida. Per esempio l'entropia tende a divergere invece di andare a zero come vuole il terzo principio della termodinamica. Pero' prima che questo effetto si verifichi, cade l'approssimazione di gas non interagente che costituisce in genere l'approssimazione piu' stringente. Tuttavia vi sono dei casi in cui i potenziali di interazione fra particelle possono essere trascurati ma la lunghezza d'onda di De Broglie e' cosi' grande che non vale piu' il fatto che il numero di particelle e' molto piu' piccolo degli stati a disposizione.

Anche se la densita' iniziale e' molto bassa (molto piu' bassa del valore critico), abbassando la temperatura si raggiunge il punto dove il gas comincia a condensare in un liquido. Abbassando ancora, eccetto che per l'elio, il liquido si blocca in un solido. Questi fenomeni sono dovuti all'interazioni. Il condensato, liquido o solido, conterra' un numero crescente di atomi abbassando la temperatura, anche se occupa un volume molto piccolo del volume disponibile. La parte rimanente, occupata dal gas a bassa densita' si comporta come un gas perfetto.

7.3 Gas reali classici

Nel caso di un gas classico, la funzione di partizione si separa nella parte cinetica e nella parte configurazionale. Tuttavia non si puo' ragionare in termine degli stati di singola particella dato che l'energia potenziale e' funzione della posizione di tutte le particelle.

$$\mathcal{E}([p_i], [r_i]) = \sum_1^{3N} \frac{p_i^2}{2m} + U([r_i]). \quad (7.13)$$

Poiché:

$$\rho(\mathcal{E})d\mathcal{E} = \frac{1}{N!} \frac{d[p_i]d[r_i]}{(2\pi\hbar)^{3N}}$$

si ha ($\beta = 1/K_B T$):

$$Z = \frac{1}{N!(2\pi\hbar)^{3N}} \int \dots \int e^{-\sum \beta p_i^2/2m} d[p_i] \int \dots \int e^{-\beta U([r_i])} d[r_i]. \quad (7.14)$$

L'integrale negli impulsi p_i é un noto integrale gaussiano:

$$Z_{[p_i]} = \frac{1}{N!(2\pi\hbar)^{3N}} \int \dots \int e^{-\sum \beta p_i^2/2m} d[p_i] = \frac{1}{N!} \left\{ \int e^{-\beta p^2/2m} \frac{d^3p}{(2\pi\hbar)^3} \right\}^N$$

$$\int e^{-\beta p^2/2m} \frac{d^3p}{(2\pi\hbar)^3} = \frac{4\pi}{(2\pi\hbar)^3} \int_0^\infty e^{-\beta p^2/2m} p^2 dp = \left(\frac{\sqrt{2\pi m K_B T}}{2\pi\hbar} \right)^3.$$

La quantità:

$$\Lambda = \frac{2\pi\hbar}{\sqrt{2\pi m K_B T}}, \quad (7.15)$$

che ha le dimensioni di una lunghezza, prende il nome di *lunghezza d'onda termica di De Broglie*. In termini di essa si ha:

$$Z = \frac{1}{V^N N!} \left(\frac{V}{\Lambda^3} \right)^N Q, \quad (7.16)$$

dove Q viene chiamato integrale configurazionale:

$$Q = \int \dots \int e^{-\beta U([r_i])} d[r_i], \quad (7.17)$$

ed ha $3N$ dimensioni. Per un sistema di particelle non interagenti $Q = V^N$ e si ritrova il vecchio risultato. Il calcolo di questo integrale rappresenta il problema fondamentale in meccanica statistica classica. L'energia libera di un gas classico di particelle interagenti, risulta:

$$F = 3N K_B T \log \Lambda + K_B T N \log N - K_B T \log Q. \quad (7.18)$$

Nei sistemi a numero variabile di particelle, bisogna partire dalla funzione di gran partizione \mathcal{Z} e si definisce la *fugacità*:

$$z = e^{\beta\mu} \equiv e^{\mu/(K_B T)}$$

e si ha:

$$\mathcal{Z} = \sum_{N_\alpha} \frac{z^{N_\alpha}}{N_\alpha!} \int e^{-\beta \mathcal{E}} d[p_i]_{3N_\alpha} d[r_i]_{3N_\alpha} = \sum_{N_\alpha} \frac{z^{N_\alpha} Q_{N_\alpha}}{N_\alpha! \Lambda^{3N_\alpha}}. \quad (7.19)$$

8 I gas quantistici.

8.1 Le statistiche quantistiche

La meccanica statistica classica aveva trovato in modo empirico che tutti gli stati che differivano per una permutazione degli indici delle particelle, dovevano essere contati come un unico stato (fenomeno di Gibbs, terzo principio). Questo vuole dire che le particelle sono indistinguibili. E' solo attraverso la meccanica quantistica che questa indistinguibilita' viene derivata rigorosamente. Essa nasce dal principio di indeterminazione. A causa di esso la particella non puo' essere localizzata con assoluta precisione, perche' altrimenti il suo impulso sarebbe completamente indeterminato. Il concetto di traiettoria perde significato. Una particella acquista una zona di indeterminazione dell'ordine di Λ^3 ed all'interno di questo volume non e' possibile distinguere due particelle.

Consideriamo due particelle 1, 2. Non vi e' possibilita' di distinguere la funzione d'onda $\Psi(1, 2)$ dalla funzione d'onda $\Psi(2, 1)$. D'altra parte l'informazione sulla posizione delle due particelle e' data dal quadrato della funzione d'onda. Sara' quindi:

$$|\Psi(1, 2)|^2 = |\Psi(2, 1)|^2, \quad (8.1)$$

e quindi:

$$\Psi(1, 2) = e^{i\alpha} \Psi(2, 1), \quad (8.2)$$

con α numero reale. Poiche', in dimensioni maggiori od uguali a tre, con un altro scambio, si deve tornare alla situazione iniziale, deve essere:

$$\alpha = 0 \rightarrow \Psi(1, 2) = \Psi(2, 1) \quad \alpha = \pi \rightarrow \Psi(1, 2) = -\Psi(2, 1). \quad (8.3)$$

scambiare le particelle, vuol dire al piu' cambiare il segno della funzione d'onda.

Supponiamo ora che le due particelle occupino gli stati di singola particella a e b con funzione d'onda ϕ_a e ϕ_b . Gli stati possibili sono dati da:

$$\psi_S \sim \phi_a(1)\phi_b(2) + \phi_a(2)\phi_b(1), \quad (\textit{simmetrico})$$

e da

$$\psi_A \sim \phi_a(1)\phi_b(2) - \phi_a(2)\phi_b(1), \quad (\textit{antisimmetrico})$$

Si vede subito che nel caso antisimmetrico due particelle non possono essere nello stesso stato.

Queste procedure possono essere generalizzate al caso di molte particelle. Nel caso simmetrico, la funzione d'onda del sistema e' la somma su tutte le permutazioni delle particelle del prodotto di singole funzioni di particella singola (questo oggetto si chiama *permanente*). Nel caso antisimmetrico la funzione d'onda Ψ a piu' particelle puo' essere formata mediante il *determinante di Slater*,

$$\Psi = |\phi_\alpha(j)|.$$

In un sistema con funzione d'onda antisimmetrica, non piu' di una sola particella puo' occupare ogni stato di singola particella. Questa restrizione e' nota come principio di esclusione di Pauli.

Le particelle le cui funzioni d'onda sono antisimmetriche, obbediscono alla statistica di Fermi-Dirac e sono dette *fermioni*. Quelle con funzioni d'onda simmetriche obbediscono alla statistica di Bose-Einstein, e sono dette *bosoni*. Le due statistiche sono completamente separate; allo stato attuale delle conoscenze non ci sono fenomeni che portino direttamente un fermione in un bosone. Esiste il teorema di spin-statistica che stabilisce che la statistica dipende dallo spin della particella ed in particolare:

- i) Le particelle con spin semintero sono fermioni.
- ii) Le particelle con spin intero o zero sono bosoni.

Notare che due fermioni possono formare uno stato legato e la particella cosi' composta ha spin intero e si comporta quindi come un bosone. Questo fenomeno si verifica nella superconduttivita'.

Supponiamo ora di avere un gas di particelle non interagenti dove tuttavia la densita' e' alta per effetto di una alta pressione e/o bassa temperatura. La lunghezza termica di De Broglie e' uguale o piu' grande della distanza fra le particelle. Il numero di occupazione medio a temperatura T , \bar{n}_q non e' piu' molto piccolo. Vediamo cosa succede.

8.1.1 La statistica di Fermi-Dirac.

Questa volta il numero di occupazione, \bar{n}_q non e' piccolo ed n_q puo' essere zero od uno mentre la probabilita' di avere occupazioni multiple e' rigorosamente zero. Quindi per il modo \mathbf{q} si ha:

$$\Omega_q = -K_B T \log[1 + e^{\frac{\mu - \epsilon_q}{K_B T}}]. \quad (8.4)$$

da cui:

$$\bar{n}_q = -\frac{\partial \Omega_q}{\partial \mu} = \frac{1}{e^{\frac{\epsilon_q - \mu}{K_B T}} + 1}. \quad (8.5)$$

Per avere il potenziale di Landau Ω ed il numero totale di particelle N , dobbiamo sommare su tutti i modi:

$$\Omega = -K_B T \sum_q \log[1 + e^{-\frac{\epsilon_q - \mu}{K_B T}}] \quad (8.6)$$

$$N = \sum_q \frac{1}{e^{\frac{\epsilon_q - \mu}{K_B T}} + 1}. \quad (8.7)$$

Quest'ultima fissa il potenziale chimico, $\mu(T)$

8.1.2 La statistica di Bose-Einstein.

In questo caso non vi sono restrizioni al numero di occupazione. La somma va fra zero ed infinito. Si tratta di sommare:

$$\Omega_q = -K_B T \log \sum_0^{\infty} e^{-\frac{n(\mu - \epsilon_q)}{K_B T}}. \quad (8.8)$$

Ricordiamoci che:

$$\sum_0^{\infty} x^n = \frac{1}{1 - x} \quad (x < 1).$$

Abbiamo la condizione per i bosoni ed in particolare per il gas perfetto di particelle libere:

$$\mu < \epsilon_0 \rightarrow \mu < 0.$$

Si ha allora:

$$\Omega_q = K_B T \log[1 - e^{-\frac{\epsilon_q - \mu}{K_B T}}], \quad (8.9)$$

$$\bar{n}_q = \frac{1}{e^{\frac{\epsilon_q - \mu}{K_B T}} - 1}. \quad (8.10)$$

Per l'intero sistema si ha:

$$\Omega = K_B T \sum_q \log[1 - e^{-\frac{\epsilon_q - \mu}{K_B T}}], \quad (8.11)$$

e per il numero di particelle, la condizione:

$$N = \sum_q \frac{1}{e^{\frac{\epsilon_q - \mu}{K_B T}} - 1}, \quad (8.12)$$

che fissa il potenziale chimico, $\mu(T)$.

8.1.3 Il limite classico.

Nel limite classico non ha piu' senso parlare di bosoni e fermioni. L'indeterminazione quantistica nella misura di \mathbf{p} e \mathbf{q} e' molto piu' piccola della precisione con cui possiamo misurare queste grandezze. Le variabili dinamiche possono essere rappresentate da funzioni (grandezze commutanti). Le espressioni (8.6,8.11), devono ridursi a quelle del gas perfetto ideale. [$\mu/(K_B T) \ll 0$].

$$\Omega = \mp K_B T \sum_q \log[1 \pm e^{-\frac{\epsilon_q - \mu}{K_B T}}],$$

$$N = \sum_q \frac{1}{e^{\frac{\epsilon_q - \mu}{K_B T}} \pm 1}.$$

dove il segno superiore si riferisce a Fermi-Dirac e quello inferiore a Bose-Einstein.

Ricordiamo ora lo sviluppo per $x \ll 1$:

$$\log(1 \pm x) = \pm x - \frac{1}{2}x^2 + \dots$$

ed espandiamo in termini di $e^{\mu/(K_B T)}$. Si ottengono le espressioni classiche:

$$N = \sum_q e^{-\frac{\epsilon_q - \mu}{K_B T}}, \quad (8.13)$$

$$\Omega = -K_B T \sum_q e^{-\frac{\epsilon_q - \mu}{K_B T}}. \quad (8.14)$$

9 Effetti quantistici.

10 Effetti quantistici.

10.1 Inizio della degenerazione nei gas perfetti

Vedremo adesso come inizia la degenerazione in un gas perfetto ideale. Faremo dei calcoli che sono un'espansione perturbativa a partire proprio dal gas perfetto ideale. Prima dobbiamo però verificare se alcune approssimazioni classiche sono ancora valide. In particolare riesaminiamo la procedura di sostituire la somma sugli stati con integrali che coinvolgono la densità degli stati anche in un calcolo all'ordine successivo dello sviluppo in termine del parametro:

$$e^{\mu/(K_B T)} \ll 1.$$

Il criterio fondamentale per cui si possono usare integrali invece di somme sugli stati è quello per cui la distanza fra i livelli deve essere molto più piccola della più piccola scala di energia a cui siamo interessati. Ricordiamo che siamo in un gas non interagente e quindi considereremo gli stati di singola particella. La più piccola scala di energia è costituita dall'entità delle fluttuazioni. La distanza fra i livelli è quella di una particella libera in una scatola di lato L . Deve essere quindi:

$$K_B T \gg \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{2\pi}{L}\right)^2. \quad (10.1)$$

Questa relazione stabilisce la temperatura più bassa a cui possiamo scendere. Vediamo subito che per le particelle più leggere (elettroni) in un centimetro cubo, abbiamo:

$$T \gg 10^{-10} K,$$

che non costituisce un limite molto restrittivo.

Nel calcolare la densità degli stati dobbiamo tener conto della molteplicità dovuta allo spin S espressa dalla quantità $g = 2S + 1$ e si ha:

$$\rho(\epsilon)d\epsilon = \frac{4\pi\sqrt{2}gVm^{\frac{3}{2}}}{(2\pi\hbar)^3}\epsilon^{\frac{1}{2}}d\epsilon.$$

Espandiamo al secondo ordine:

$$\log(1 \pm x) = \pm x - \frac{1}{2}x^2 + \dots$$

ed avremo per il potenziale di Landau:

$$\Omega = \mp K_B T \sum_q \log[1 \pm e^{-\frac{\epsilon_q - \mu}{K_B T}}],$$

$$\Omega \sim -K_B T \sum_q e^{-\frac{\epsilon_q - \mu}{K_B T}} \pm \frac{K_B T}{2} \sum_q e^{-2\frac{\epsilon_q - \mu}{K_B T}}, \quad (10.2)$$

$$\Omega \sim \Omega_{class} \pm \frac{K_B T}{2} e^{\frac{2\mu}{K_B T}} \sum_q e^{-\frac{2\epsilon_q}{K_B T}}. \quad (10.3)$$

Ricordarsi che il termine nella somma proviene dallo sviluppo del logaritmo, dove la somma su \bar{n}_q e' gia stata fatta e non rappresenta la probabilita' di avere una doppia occupazione.

Valutiamo ora:

$$\Sigma = \sum_q e^{-\frac{2\epsilon_q}{K_B T}} = \int_0^\infty \rho(\epsilon) e^{-\frac{2\epsilon}{K_B T}} d\epsilon,$$

ricordando che $\rho(\epsilon) \sim \epsilon^{\frac{1}{2}}$ si ottiene:

$$\Sigma = \frac{1}{2^{\frac{3}{2}}} \int_0^\infty \rho(\zeta) e^{-\frac{\zeta}{K_B T}} d\zeta. \quad (10.4)$$

Poiche':

$$\Omega_{class} = -K_B T e^{\frac{\mu}{K_B T}} \int_0^\infty \rho(\zeta) e^{-\frac{\zeta}{K_B T}} d\zeta$$

si ha:

$$\Omega = \Omega_{class} \left[1 \mp \frac{e^{\frac{\mu}{K_B T}}}{2^{5/2}} \right].$$

da cui ricordando che $\Omega = -PV$ e che $\Omega_{class} = -NK_B T$, si ha:

$$PV = NK_B T \left[1 \mp \frac{e^{\frac{\mu}{K_B T}}}{2^{5/2}} \right]. \quad (10.5)$$

Il segno meno si riferisce alla statistica di Fermi.

L'interpretazione di questo risultato richiede qualche cautela. dobbiamo ricordare che abbiamo trovato $\Omega(T, V, \mu)$, cioe' il potenziale di Landau di un sistema a

numero variabile di particelle con potenziale chimico fissato. Quindi non possiamo dire come varia la pressione, ma piuttosto come viene corretta dalla degenerazione la quantità P/N , con N variabile. Dobbiamo invece vedere come la degenerazione modifica la pressione quando T, V e N sono fissati e quindi dobbiamo calcolare $F(T, V, N)$. Intuitivamente ci dobbiamo aspettare che la pressione aumenti per i fermioni e diminuisca per i bosoni. Partiamo dalla relazione:

$$\begin{aligned}(\delta F)_{T,V,N} &= (\delta \Omega)_{T,V,\mu}, \\ \Omega(T, V, \mu) &= \Omega_{class} + (\delta \Omega)_{T,V,\mu}, \\ F(T, V, N) &= F_{class} + (\delta F)_{T,V,N},\end{aligned}$$

Pertanto si ha:

$$\delta \Omega = \mp \Omega_{class} \frac{e^{\mu/(K_B T)}}{2^{\frac{5}{2}}} = \pm N K_B T \frac{e^{\mu/(K_B T)}}{2^{\frac{5}{2}}}. \quad (10.6)$$

Dobbiamo ora eliminare μ . Poiché stiamo espandendo dal sistema classico, possiamo prendere:

$$\mu_{class} = -K_B T \log[V/(N\Lambda^3)]$$

da dove ritroviamo il corretto parametro di espansione perturbativa: $(N\Lambda^3)/V$. Si ha allora:

$$F = F_{class} \pm \frac{N^2 K_B T \Lambda^3}{2^{\frac{5}{2}} V}, \quad (10.7)$$

da cui:

$$P = -\frac{\partial F}{\partial V} = \frac{N K_B T}{V} \left(1 \pm \frac{1}{2^{\frac{5}{2}}} \frac{N \Lambda^3}{V}\right). \quad (10.8)$$

Come si vede nella statistica di Fermi il principio d'esclusione ha un effetto repulsivo, mentre nella statistica di Bose l'effetto è attrattivo.

10.2 Il gas di fermioni (elettroni liberi)

La prima cosa che ci dobbiamo chiedere e' se in natura vi sono esempi di gas degeneri di Bose e di Fermi. Un tale gas dovra' avere una lunghezza d'onda termica di De Broglie dell'ordine della distanza fra le particelle e nello stesso tempo questa distanza deve essere tale che l'interazione fra le particelle sia trascurabile. Nel caso dei fermioni, a causa del principio di esclusione di Pauli, queste condizioni si verificano piu' facilmente, mentre nel caso dei bosoni e' difficile trovare in natura un tale sistema. Solo recentemente si e' infatti realizzata la condensazione di Bose-Einstein, pero' su atomi intrappolati da un potenziale.¹²

Un importante esempio di applicazione del modello di gas di Fermi libero fortemente degenerare, e' costituito dai metalli semplici.¹³

La situazione di un gas di Fermi e' descritta dall'espressione del numero medio termico di occupazione di uno stato di singola particella che non puo' superare il valore $\bar{n}_q = 1$.¹⁴

$$\bar{n}_q = \frac{1}{e^{(\epsilon_q - \mu)/(K_B T)} + 1}. \quad (10.9)$$

A temperatura zero il sistema deve trovarsi nel suo stato fondamentale (unico per il terzo principio). Solo due particelle possono stare nello stato piu' basso di energia zero che e' lo stato fondamentale di particella singola. Le altre dovranno impilarsi con energia crescente. Lo stato fondamentale non ha quindi energia zero. Vediamo queste cose in dettaglio. Consideriamo un sistema di energia:

$$\mathcal{H} = \frac{1}{2m} \sum_j p_j^2$$

e vediamo come si rappresenta il numero medio d'occupazione (10.9) quando la temperatura tende a zero. Si vede subito che:

$$T \rightarrow 0 \quad \bar{n}_q = 1(\epsilon_q < \mu) \quad \bar{n}_q = 0(\epsilon_q > \mu).$$

Si tratta di una funzione gradino. Tutti gli stati sono riempiti fino al valore di energia $\mu(0) = \mu_0$. Questo valore e' fissato dall'equazione:

$$N = \lim_{T \rightarrow 0} \sum_q \frac{1}{e^{(\epsilon_q - \mu_0)/(K_B T)} + 1}. \quad (10.10)$$

¹²In natura si ha l'elio liquido superfluido a 2.7 K, pero' in questo caso l'interazione fra gli atomi di elio non e' trascurabile.

¹³Un'altro caso di gas di Fermi si ha nelle stelle di neutroni.

¹⁴Ricordarsi che in ogni stato di singola particella possono trovarsi 2 elettroni per la degenerazione dovuta alla variabile di *spin*.

Assumiamo che il numero di particelle sia grande in modo da sostituire alla somma l'integrale con la densita' degli stati. Infatti poiche' il numero di occupazione dei fermioni e' al massimo 1 non si fanno grandi errori. La (10.10)diviene:

$$N = \lim_{T \rightarrow 0} \int_0^{\infty} \frac{\rho(\epsilon) d\epsilon}{e^{(\epsilon - \mu_0)/(K_B T)} + 1} = \int_0^{\mu_0} \rho(\epsilon) d\epsilon.$$

Definiamo *energia di Fermi* :

$$\epsilon_F = \mu_0 = K_B T_F = \frac{p_F^2}{2m}, \quad (10.11)$$

il numero N sara' dato dal numero di celle, nello spazio di particella singola, contenute in una sfera di raggio p_F . La sfera riempita nello spazio dei momenti e' chiamata "sfera di Fermi" (o mare di Fermi) e la sua superficie, che rappresenta il luogo dei punti ad energia massima, si chiama superficie di Fermi.

$$N = \frac{gV(\frac{4}{3}\pi p_F^3)}{(2\pi\hbar)^3},$$

da cui possiamo ricavare l'energia di Fermi:

$$\mu_0 = \epsilon_F = \frac{(2\pi\hbar)^2}{2m} \left(\frac{N}{V}\right)^{\frac{2}{3}} \left(\frac{3}{4\pi g}\right)^{\frac{2}{3}}. \quad (10.12)$$

Vediamo che il potenziale chimico a $T = 0$ e' positivo. Questo perche' se vogliamo aggiungere una particella ad un sistema di fermioni nello stato fondamentale possiamo farlo solo ad un'energia superiore alla massima, cioe' l'energia di Fermi. Si noti anche che ϵ_F cresce con la densita' delle particelle ed e' inversamente proporzionale alla loro massa.

La densita' degli stati, in un sistema tridimensionale, di un sistema di elettroni non relativistico e' proporzionale ad $\epsilon^{\frac{1}{2}}$. Si puo' calcolare l'energia media, a $T = 0$:

$$\bar{\epsilon} = \frac{\int_0^{\epsilon_F} \epsilon \rho(\epsilon) d\epsilon}{\int_0^{\epsilon_F} \rho(\epsilon) d\epsilon} = \frac{\int_0^{\epsilon_F} \epsilon^{\frac{3}{2}} d\epsilon}{\int_0^{\epsilon_F} \epsilon^{\frac{1}{2}} d\epsilon} = \frac{3}{5} \epsilon_F. \quad (10.13)$$

L'energia media delle particelle nello stato fondamentale e' dell'ordine dell'energia di Fermi; l'energia totale dello stato fondamentale e':

$$E = \frac{3}{5} N \epsilon_F = \frac{3(2\pi\hbar)^2}{10m} \left(\frac{N}{V}\right)^{\frac{2}{3}} \left(\frac{3}{4\pi g}\right)^{\frac{2}{3}}. \quad (10.14)$$

Naturalmente l'entropia e' zero. La pressione del sistema e' positiva perche' vi e' una forza repulsiva fra i fermioni dovuta al principio di esclusione.

$$P = -\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_N = \frac{2}{3} \frac{E}{V}$$

Vediamo ora cosa succede quando la temperatura cresce. Poiche' la scala della temperatura e' fissata dalla temperatura di Fermi:

$$T_F = \frac{(2\pi\hbar)^2}{2mK_B} \left(\frac{N}{V}\right)^{\frac{2}{3}} \left(\frac{3}{4\pi g}\right)^{\frac{2}{3}}, \quad (10.15)$$

si parlera' di basse temperature, e quindi di sistema molto vicino allo stato a $T = 0$, quando:

$$T \ll T_F$$

mentre per $T \gg T_F$ si tendera' al limite classico (gas perfetto ideale).

In seguito applicheremo il modello di gas di elettroni ai metalli semplici. Calcoliamo la temperatura di Fermi in questo caso. Facciamo il calcolo di T_F con la (10.15) per il rame. La massa dell'elettrone e' $m = 9 \cdot 10^{-28} g$, la densita' degli elettroni e' dell'ordine di $1 \div 10^{22} cm^{-3}$ ($8.5 \cdot 10^{22}$ nel rame), $g = 2$. Troviamo pertanto

$$T_F = 8.5 \cdot 10^4 K.$$

Se si tiene conto che il punto di fusione del rame e' dell'ordine di mille Kelvin si vede che per un metallo solido la temperatura ambiente ($300 K$) e' molto piu' piccola della temperatura di Fermi e gli elettroni in un metallo si trovano sempre nel limite di bassa temperatura. Il parametro perturbativo che dobbiamo considerare quando saliamo con la temperatura e' T/T_F dell'ordine del centesimo anche a temperatura ambiente.

Al crescere della temperatura, la distribuzione di Fermi cessa di essere una funzione gradino ed il numero di occupazione e' minore di uno in un intervallo dell'ordine di $\frac{1}{2}K_B T$ a sinistra di T_F e maggiore di zero in un intervallo $\frac{1}{2}K_B T$ a destra di T_F dove assume il valore $\frac{1}{2}$. Infatti $\frac{1}{2}K_B T$ e' l'ordine di grandezza dell'energia delle fluttuazioni. Solo gli elettroni che si trovano nella buccia larga $K_B T$ intorno alla superficie di Fermi possono scambiare energia con l'ambiente. Gli elettroni piu' interni non possono interagire perche' a distanza $K_B T$ troverebbero uno stato gia' occupato. E' proprio il principio di Pauli che rende poco probabile l'interazione elettrone-elettrone a bassa temperatura e permette di trattare gli elettroni di un metallo come un gas di fermioni non interagenti. Le altre ragioni che danno valore a questa approssimazione le vedremo in seguito.

10.3 I metalli semplici.

Affrontiamo ora la trattazione dei metalli semplici come gas di elettroni liberi e quindi come gas di fermioni non interagenti. L'elettrone fu scoperto nel 1896 ed

inizialmente trattato come una particella classica dotata di una carica elementare negativa. Il primo problema che nacque fu quello del calore specifico. In accordo alla meccanica statistica classica il gas di elettroni doveva avere il calore specifico uguale a quello di ogni altro gas di particelle libere con un contributo $\frac{1}{2}K_B$ per particella. Il calore specifico dovrebbe essere costante e proporzionale al numero di elettroni.

Gli esperimenti mostravano invece che il calore specifico diminuiva abbassando la temperatura con un andamento lineare come se il numero di elettroni coinvolti nella termodinamica diminuisse.

Vediamo ora quali sono le limitazioni che permettono di trattare particelle cariche negativamente ed immerse nel mare di cariche positive degli ioni come fermioni non interagenti. Vedremo che questo modello va molto bene per le seguenti ragioni.

1-I metalli sono elettricamente neutri. Vi e' quindi un bilanciamento fra le cariche positive e negative. Le cariche positive si frappongono fra gli elettroni schermandoli. Questo bilanciamento e' in media nel tempo, dal momento che gli elettroni si muovono molto piu' velocemente dei nuclei. Quindi in realta' non trattiamo con elettroni liberi ma con particelle che non interagiscono perche' sono circondati da una carica di schermo.

2-L'interazione elettrone-elettrone e' molto piccola. Infatti due elettroni possono interagire solo se hanno un posto dove andare. Questo si verifica solo per una percentuale molto piccola (T/T_F) intorno alla superficie di Fermi. Tutti gli altri elettroni non possono interagire.

3-Nei metalli semplici vi e' un solo elettrone di conduzione. Questi metalli, esempio litio, cesio, potassio, rubidio, hanno un solo elettrone s , nell'ultima orbita. Pertanto N atomi danno N elettroni di conduzione. Come vedremo in seguito gli elettroni si muovono in realta' in un potenziale periodico che rappresenta l'effetto degli ioni. Dato lo schermo degli elettroni delle orbite piu' interne l'effetto degli ioni non e' molto forte eccetto che in vicinanza di essi. Possiamo quindi rappresentare il potenziale ionico come puntiforme. Gli elettroni di conduzione vedono questo potenziale periodico e si dispongono in una banda che contiene $2N$ posti a causa della degenerazione di spin. Ovviamente cominciano a disporsi a partire dall'energie piu' basse che corrispondono alle lunghezze d'onda piu' grandi. Con queste lunghezze d'onda gli elettroni non vedono la discretezza del reticolo: la vedrebbero solo quando la lunghezza d'onda si avvicina alla distanza interatomica, ma questo avviene solo all'orlo superiore della banda, mentre nel nostro caso essa e' riempita solo per meta'. Possiamo quindi pensare che i nostri elettroni di

conduzione abbiano:

$$\mathcal{H} = \frac{\hbar^2 q^2}{2m^*}, \quad (10.16)$$

dove m^* e' chiamata *massa efficace* e tiene conto degli effetti attrattivi degli ioni.

Con questo modello e' facile calcolare la termodinamica dei metalli. Il contributo all'energia interna e' dato solo dai T/T_F elettroni partecipanti, moltiplicata per l'energia, scambiata con il termostato, per ogni elettrone che e' dell'ordine di $K_B T$.

$$E \sim K_B T \left(\frac{T}{T_F} \right). \quad (10.17)$$

e quindi il calore specifico:

$$C_V \sim N \left(\frac{T}{T_F} \right). \quad (10.18)$$

10.4 Il gas di bosoni e la condensazione di Bose-Einstein.

Ci occuperemo ora di un gas perfetto di bosoni e vedremo come il suo comportamento sia profondamente diverso. Intanto bisogna far presente che, mentre un gas perfetto di fermioni si realizza facilmente a temperatura ambiente con il gas di elettroni nei metalli semplici, il gas perfetto di bosoni e' molto difficile da realizzare perche' i bosoni interagiscono fortemente e le temperature richieste sono molto basse. L'elio (He^4) veniva considerato come esempio, ma l'interazione fra le particelle, non era trascurabile e la transizione superfluida $T = 2.2 K$ non poteva considerarsi una vera e propria condensazione. Recentemente la condensazione e' stata ottenuta con atomi raffreddati a $\sim 10^{-7} K$ e confinati in una trappola. Anche se il comportamento di questi gas, molto diluiti, non e' esattamente quello di bosoni liberi non interagenti, si puo' parlare di una vera condensazione di Bose-Einstein.

Consideriamo la relazione (8.12) che da' il numero di particelle per un gas di Bose.

$$N = \sum_q \frac{1}{e^{\frac{\epsilon_q - \mu}{K_B T}} - 1},$$

che puo' essere convertita in integrale.

$$N = \frac{4\pi V g \sqrt{2} m^{\frac{3}{2}}}{(2\pi\hbar)^3} \int_0^\infty \frac{\epsilon^{\frac{1}{2}} d\epsilon}{e^{\frac{\epsilon - \mu}{K_B T}} - 1}. \quad (10.19)$$

L'equazione (10.19) lega fra loro le variabili N , T , V e μ . Teniamo presente che, a differenza del caso dei fermioni, il potenziale chimico ha solo valori negativi, raggiungendo al massimo il valore $\mu = 0$.

Consideriamo ora un recipiente di volume V fissato, tenuto a temperatura costante T e facciamo crescere N . Si vede che al crescere di N cresce anche μ dal momento che $N \sim e^{\mu/(K_B T)}$; il potenziale chimico tenderà ad essere nullo. Possiamo calcolare il valore di N o meglio della densità quando $\mu = 0$.

$$\frac{N}{V} = \frac{4\pi g \sqrt{2} m^{\frac{3}{2}}}{(2\pi\hbar)^3} (K_B T)^{\frac{3}{2}} \int_0^\infty \frac{x^{\frac{1}{2}} dx}{e^x - 1}. \quad (10.20)$$

Teniamo presente che

$$\int_0^\infty \frac{x^{\frac{1}{2}} dx}{e^x - 1} = 2.31 = 2.612 \frac{\sqrt{\pi}}{2}.$$

Abbiamo allora una densità critica (supponiamo $g = 1$):

$$\left(\frac{N}{V}\right)_c = \frac{2.612}{\Lambda^3}, \quad (10.21)$$

questa densità è tale che le particelle sono abbastanza impacchettate. Infatti ci sono in media 2.612 particelle per ogni stato a disposizione: esiste una sovrapposizione delle funzioni d'onda delle singole particelle. Fissata la densità si può determinare la temperatura critica:

$$T_c = \frac{1}{m K_B} \frac{(2\pi\hbar)^2}{(9.24\pi\sqrt{2})^{\frac{2}{3}}} \left(\frac{N}{V}\right)^{\frac{2}{3}}. \quad (10.22)$$

Supponiamo ora di aggiungere ancora particelle, cosa perfettamente lecita. Il numero N non può cambiare (μ è al suo massimo). Dove vanno a finire queste particelle?

Consideriamo ora un problema simile che permette di capire cosa succede. Supponiamo di avere un gas (es. azoto) ad una temperatura T tale che il comportamento sia quello di un gas perfetto ideale¹⁵. Se aggiungiamo particelle la pressione varia in accordo a:

$$P = \frac{K_B T}{V} N.$$

Quindi, via via che si aumentano le particelle la pressione cresce. Però ad un certo punto la pressione si blocca, siamo alla transizione di fase, e le particelle che aggiungiamo vanno nella fase liquida. Per la fase gassosa, vale ancora la legge del gas perfetto ideale, ma la percentuale delle particelle gassose rispetto a quelle liquide, diminuisce andando a zero.

¹⁵In questo caso $T \sim 60 K$ proprio sopra il punto triplo.

La formula (10.19) ha un comportamento analogo. Il numero N cresce fino a che il potenziale chimico raggiunge il valore $\mu = 0$ dopo di che rimane costante diminuendo ($N \sim T^{\frac{3}{2}}$) eventualmente con la temperatura: N non e' il numero totale di particelle! Ci deve essere un errore nell'interpretazione della (10.19). La rappresentazione della somma nella (8.12) per mezzo dell'integrale non e' valida. D'altra parte la condizione che $K_B T$ sia molto piu' grande della spaziatura dei livelli e' ben verificata ¹⁶. La risoluzione del problema sta nella densita' degli stati, che per un sistema a tre dimensioni di particelle libere non relativistiche e':

$$\rho(\epsilon) \sim \epsilon^{\frac{1}{2}}. \quad (10.23)$$

Questa densita' (10.23) e' zero per $\epsilon = 0$ cioe' per lo stato fondamentale: non vengono considerate le particelle nello stato fondamentale. Per i fermioni questa approssimazione e' inessenziale perche' ce ne sono solo due. In un gas perfetto ideale il numero e' sempre piccolo rispetto al numero totale di particelle $\sim 10^{23}$. Quando pero' il gas degenera, la popolazione dello stato fondamentale diventa macroscopica (a partire da $T = T_c$) mentre l'integrale (10.19) trascura questo e rappresenta solo le particelle nello stato eccitato. Dobbiamo ripartire dalla somma (8.12), separando il contributo dello stato fondamentale:

$$\bar{n}_0 = \frac{1}{e^{-\mu/(K_B T)} - 1} \simeq -\frac{K_B T}{\mu}, \quad (10.24)$$

che diviene macroscopico a partire dal punto di transizione. L'integrale (10.19) rappresenta le particelle negli stati eccitati che chiameremo con N^* . Ricordando il valore di T_c si ha :

$$N^* = N \left(\frac{T}{T_c}\right)^{\frac{3}{2}}, \quad (10.25)$$

quindi il numero di particelle nello stato fondamentale e':

$$N_0 = N - N^* = N \left[1 - \left(\frac{T}{T_c}\right)^{\frac{3}{2}}\right] \quad (10.26)$$

¹⁶deve essere infatti:

$$K_B T \gg \frac{\hbar^2}{2m} \frac{4\pi^2}{L^2},$$

che porta a $T = T_c$:

$$N^{\frac{2}{3}} \gg \frac{2.31(4\pi\sqrt{2})^{\frac{2}{3}}}{2}.$$

11 Lo stato solido.

11.1 Generalita'

Nel trattare lo stato gassoso, viene usata l'approssimazione fondamentale che l'energia cinetica sia molto piu' grande dell'energia potenziale. Quest'ultima e' considerata come una perturbazione a partire dal modello di gas perfetto, ideale, di Fermi e di Bose.

All'estremo opposto, nei solidi, l'energia cinetica e' molto piu' piccola della potenziale che costringe gli atomi a rimanere bloccati attorno ad una posizione di equilibrio. Classicamente gli atomi sarebbero rigorosamente fermi a $T = 0$, pero' a causa del principio di indeterminazione essi non possono essere esattamente localizzati neppure a $T = 0$ ¹⁷. A causa del terzo principio della termodinamica a temperatura zero il nostro solido deve trovarsi nell'unico stato fondamentale. Questo vuol dire che ci deve essere un perfetto ordine e che fissato un atomo del solido io posso determinare senza equivoci dove si trovano tutti gli altri atomi. Questo solido deve quindi avere un ordine *cristallino* con una configurazione regolare di atomi che si ripete da meno infinito a piu' infinito, godendo di una simmetria detta invarianza traslazionale (cristallo). Sia $\mathcal{O}(\mathbf{r})$ una qualunque proprieta' del solido, allora:

$$\mathcal{O}(\mathbf{r} + \mathbf{r}_s) = \mathcal{O}(\mathbf{r}), \quad (11.1)$$

dove:

$$\mathbf{r}_s = l\mathbf{a} + m\mathbf{b} + n\mathbf{c}. \quad (11.2)$$

con $s = s(l, m, n)$ numeri interi (diversi da zero). I vettori $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$, che non sono uguali ed ortogonali, formano la cella primitiva che si ripete indefinitamente. Lo stato cristallino e' quindi lo stato ordinato della materia¹⁸. Un cristallo avra' sempre presenti un certo numero di impurezze (atomi diversi da quelli che formano il cristallo) o dislocazioni (assenza di qualche atomo). I solidi generalmente non sono in uno stato di monocristallo in quanto molto spesso sono policristalli, dove l'ordine (11.1) si mantiene su distanze finite e poi riprende in altre direzioni. Tuttavia questi

¹⁷Si puo' stimare questa indeterminazione:

$$\Delta p \Delta x \sim \hbar \quad \rightarrow \quad \Delta x \sim \frac{\hbar}{m \Delta v}.$$

Si vede che questa indeterminazione e' importante solo per atomi leggeri.

¹⁸in realta' a causa delle fluttuazioni quantistiche ci possono essere stati non solidi con energia piu' bassa, ad esempio lo stato superfluido. L'esistenza di stati quantistici, diversi da quelli classici e' molto importante e sta alla base degli attuali "quantum devices" della moderna elettronica.

microcristalli anche se sono dell'ordine del decimo di millimetro contengono circa un milione di passi reticolari in ognuna delle tre direzioni.

Un discorso a parte meritano i solidi amorfi, che non presentano l'ordine (11.1), ma hanno una disposizione disordinata degli atomi. Essi sono piu' simili ai liquidi anche se con alta viscosita'. Questo tipo di solidi (ad esempio vetri) non sono in una situazione di equilibrio stabile, ma piuttosto essi sono in un minimo metastabile e tenderanno con tempi lunghissimi a raggiungere lo stato cristallino.

11.2 Capacita' termica dei solidi nel modello classico

Le proprieta' termodinamiche di un solido sono state oggetto di studio da lungo tempo, anche prima dello sviluppo della meccanica quantistica. Ad esempio gli studi sperimentali sulla capacita' termica avevano portato alla legge di Dulong-Petit che stabiliva che a temperatura ambiente il calore specifico di un solido di N atomi ¹⁹ era "sempre ²⁰" uguale a $3NK_B$. Questa legge era ben verificata eccetto alcune eccezioni (es. diamante). Gia' nel 1853, Wiedemann e Franz scoprirono che il rapporto fra conducibilita' elettrica e conducibilita' termica era indipendente dal metallo considerato ed era una funzione lineare della temperatura.

Tuttavia quando si comincio' ad avere l'azoto liquido ci si accorse che il calore specifico dei solidi era funzione della temperatura ed in particolare andava a zero con una legge di potenza ($C_v \sim T^3$). La soluzione di questo problema si deve ad Einstein e rappresenta una delle prime "vittorie" della meccanica quantistica. Si trovo' inoltre che anche la resistenza diminuiva con la temperatura e sembrava andasse ad un valore limite, molto piu' basso del valore a temperatura ambiente.

Nel modello classico ($f \rightarrow 0$) la temperatura ($K_B T$) costituisce la sola scala di energia del nostro sistema (le proprieta' termodinamiche non possono dipendere dalla dinamica dal momento che i salti di energia sono molto piu' piccoli di $K_B T$). La temperatura e' cosi' alta che tutti i livelli possono scambiare energia con il bagno ed hanno la stessa energia media.

In realta' queste considerazioni sarebbero strettamente rigorose solo per l'oscillatore armonico. Tuttavia, come modello del nostro solido, possiamo proprio prendere quello in cui gli atomi oscillino attorno alla posizione di equilibrio. Espandiamo l'energia di un atomo $u(\mathbf{r})$ che ha la posizione di equilibrio a $\mathbf{r} = 0$ (gli atomi sono indipendenti) fino al secondo ordine, tenendo presente che nel punto di equilibrio

¹⁹si dovrebbe intendere solido monoatomico, altrimenti N deve essere il numero dei punti reticolari.

²⁰in realta' vi erano alcune deviazioni da questo valore a cui pero' ci si poteva avvicinare alzando la temperatura

deve essere:

$$\frac{\partial u}{\partial r} = 0 \quad \frac{\partial^2 u}{\partial r^2} > 0,$$

allora abbiamo:

$$u(\mathbf{r}) = u_0 + \frac{\alpha}{2} r^2, \quad (11.3)$$

con $\alpha > 0$. Il potenziale (11.3) e' quello di un oscillatore armonico tridimensionale. Poiche' le tre direzioni sono indipendenti, ogni atomo viene ad essere descritto da 3 oscillatori armonici, per un totale di $3N$. Classicamente, per il teorema di equipartizione dell'energia ²¹, ogni oscillatore armonico ha un energia media:

$$e = u_0/3 + K_B T \quad \rightarrow \quad E = Nu_0 + 3NK_B T,$$

e di conseguenza:

$$C_v = 3NK_B. \quad (11.4)$$

Quando la temperatura si abbassa, f non e' piu' una quantita' molto piccola e la spaziatura dei livelli e' comparabile con l'energia $K_B T$ fornita dal bagno termico; inoltre poiche' la probabilita' di eccitare un livello dipende dalla sua energia, man mano che la temperatura si abbassa, il numero dei livelli popolati significativamente, diminuisce. Alla fine il sistema (per $T = 0$) occupa solo il suo stato fondamentale, che e' unico, non puo' scambiare energia, ed il suo calore specifico deve andare a zero. Questo risultato e' una conseguenza della natura quantistica del terzo principio della termodinamica.

11.3 Il modello di Einstein.

Il modello di un solido visto come un insieme di oscillatori armonici non si dimostra valido all'abbassarsi della temperatura se gli oscillatori sono considerati classici. Einstein, per primo, penso' che il modello di oscillatori potesse essere valido, ma essi dovevano essere quantizzati tenendo conto della loro frequenza ω ²². Infatti quando $f \sim 0.1$ cioe' $K_B T \sim \frac{1}{2} \hbar \omega$ si hanno due scale di energia e la probabilita' di eccitare il livello decresce esponenzialmente con la temperatura.

²¹si ricordi che il teorema di equipartizione dell'energia vale solo per forme quadratiche dell'Hamiltoniana come nel caso dell'oscillatore armonico; quando ci sono interazioni fra modi di tipo non lineare il teorema non e' piu' valido e si possono avere comportamenti "strani" come fenomeni periodici, visti da Fermi, Pasta ed Ulam nella loro celebre simulazione.

²²come si vede, facendo una trattazione quantistica, le proprieta' termodinamiche vengono a dipendere da ω e quindi dalla dinamica.

Consideriamo un singolo oscillatore di frequenza

$$\omega^2 = \frac{1}{m} \left(\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} \right)_{r=0}.$$

I suoi autostati di energia sono dati da:

$$\epsilon_\omega = \epsilon_{0\omega} + n\hbar\omega, \quad (11.5)$$

con

$$\epsilon_{0\omega} = \frac{u_0}{3} + \frac{\hbar\omega}{2}.$$

da cui si puo' ricavare la funzione di partizione:

$$Z_\omega = e^{-\frac{\epsilon_{0\omega}}{K_B T}} \sum_n [e^{-\frac{\hbar\omega}{K_B T}}]^n = \frac{e^{-\frac{\epsilon_{0\omega}}{K_B T}}}{1 - e^{-\frac{\hbar\omega}{K_B T}}}. \quad (11.6)$$

Ricaviamo adesso, energia libera ed entropia:

$$F_\omega = \epsilon_{0\omega} + K_B T \log[1 - e^{-\frac{\hbar\omega}{K_B T}}], \quad (11.7)$$

$$S_\omega = -\frac{\partial F}{\partial T} = -K_B \log[1 - e^{-\frac{\hbar\omega}{K_B T}}] + \bar{n}_\omega \frac{\hbar\omega}{T}. \quad (11.8)$$

con il numero medio termico di eccitazioni dell'oscillatore armonico dato da:

$$\bar{n}_\omega = \frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega}{K_B T}} - 1} \quad (11.9)$$

L'energia media ha la forma di quella di un gas di particelle bosoniche con potenziale chimico zero (numero di particelle determinato solo dalla condizione di equilibrio). Questo poteva essere visto gia' dall'esame della (11.6).

$$E_\omega = \epsilon_{0\omega} + \bar{n}_\omega \hbar\omega. \quad (11.10)$$

Einstein assunse il modello di $3N$ oscillatori indipendenti soggetti alla forza di richiamo causata dal campo medio di tutti gli altri (approssimazione di campo medio isotropo). Tutti gli oscillatori hanno cosi' la stessa frequenza ω_E . Il valore di questa frequenza lo si ottiene con un "fitting". Tuttavia, a priori, tenuto conto che gli atomi assorbono generalmente nell'infrarosso (10^{-3} volte piu' piccola delle frequenze elettroniche) possiamo pensare che, in generale, $\omega_E \sim 10^{13} s^{-1}$ e che questa frequenza sia tanto piu' alta quanto piu' il materiale e' duro.

Il calore specifico del solido e' allora:

$$C_v = 3N \left(\frac{\partial E_\omega}{\partial T} \right)_V = 3NK_B \left(\frac{\hbar\omega_E}{K_B T} \right)^2 \frac{e^{-\frac{\hbar\omega_E}{K_B T}}}{[e^{-\frac{\hbar\omega_E}{K_B T}} - 1]^2}. \quad (11.11)$$

Definiamo adesso la temperatura di Einstein:

$$K_B \Theta_E = \hbar\omega_E, \quad (11.12)$$

mediante la quale possiamo scrivere:

$$C_v = 3NK_B \left(\frac{\Theta_E}{T} \right)^2 \frac{e^{-\frac{\Theta_E}{T}}}{[e^{-\frac{\Theta_E}{T}} - 1]^2}. \quad (11.13)$$

A questo punto vediamo che tutto dipende dal rapporto $\frac{\Theta_E}{T}$. Ad alte temperature $T \gg \Theta_E$ si ha:

$$C_v = 3NK_B,$$

che e' il risultato classico della legge di Dulong-Petit. A basse temperature $T \ll \Theta_E$ si ha un andamento a zero del calore specifico con legge esponenziale:

$$C_v = 3NK_B \left(\frac{\Theta_E}{T} \right)^2 e^{-\frac{\Theta_E}{T}}.$$

La curva di C_v a temperature intermedie interpola fra i due risultati.

L'andamento esponenziale del calore specifico, e' dovuto al salto di energia $\hbar\omega_E$ dei livelli, uguali per tutti gli atomi. Nonostante che il risultato sia termodinamicamente corretto, il modello di Einstein non e' in grado di riprodurre il corretto andamento a zero del calore specifico al diminuire della temperatura. Gli esperimenti possono essere molto accurati e mostrano che il calore specifico va a zero piu' lentamente di quanto previsto dalla legge esponenziale (11.3), anzi mostrano che nei sistemi tridimensionali $C_v \sim T^3$.

Inoltre il modello di Einstein, essendo ω_E la frequenza di campo medio, non fa dipendere questa grandezza, insieme ad u_0 dalla densita' e quindi dalla distanza fra gli atomi che varia durante le oscillazioni. Poiche' la funzione di partizione e quindi l'energia libera non dipendono dal volume, la compressibilita' risulta infinita. Infatti si ha:

$$F = Nu_0 + \frac{3}{2} N \hbar\omega_E + 3NK_B T \log[1 - e^{-\frac{\hbar\omega_E}{K_B T}}]$$

da cui ricordando:

$$P = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T,N}$$

si ha:

$$K_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_{T,N}$$

e

$$K_T = -\left[V \left(\frac{\partial^2 F}{\partial V^2} \right)_{T,N} \right]^{-1}. \quad (11.14)$$

11.4 Il modo di vibrare degli atomi.

Bisogna quindi affinare il modello, tenendo conto di questi fatti accennati nel paragrafo precedente. Gli atomi devono oscillare per forze che non sono proporzionali al loro spostamento, ma agli spostamenti reciproci fra di loro. Le forze devono obbedire alla legge di Hooke che dice che gli sforzi sono proporzionali alle deformazioni. Le eccitazioni degli atomi si manifestano allora sotto forma di onde con una relazione di dispersione fra la frequenza ed il vettore d'onda. Non vi sarà una sola frequenza ω_E ma diverse frequenze ω_k e l'energia media avrà la forma:

$$E = \sum_k \hbar \omega_k \bar{n}_k = \int_0^\infty \hbar \omega \bar{n}(\epsilon) \rho(\epsilon) d\epsilon,$$

dove $\bar{n}(\epsilon = \hbar\omega)$ e $\rho(\epsilon)$ è la densità degli stati.

Per vedere questo, nel caso più semplice possibile, consideriamo una catena unidimensionale di N atomi con interazione solo con i primi vicini. Possiamo pensare a tante palline uguali di massa m legate da molle, tutte uguali, di intensità κ . Le molle sono a riposo alla distanza a . Si è così fatto il modello di un reticolo unidimensionale con un solo atomo per cella. Si indichi con x_j lo spostamento del j -simo atomo dalla posizione di equilibrio. Si ha allora:

$$m\ddot{x}_j = \kappa(x_{j+1} + x_{j-1} - 2x_j). \quad (11.15)$$

L'espressione (11.15) rappresenta un sistema di N equazioni differenziali *lineari* in N incognite. Tuttavia queste equazioni possono essere risolte facilmente se ci si ricorda la formula ricorrente per le funzioni di Bessel:

$$\frac{dJ_n}{dt} = -\frac{1}{2}[J_{n+1}(t) - J_{n-1}(t)], \quad (11.16)$$

che derivata ulteriormente da:

$$\frac{d^2 J_n}{dt^2} = \frac{1}{4}[J_{n+2}(t) - 2J_n(t) + J_{n-2}(t)]. \quad (11.17)$$

Se l'atomo $n = 0$ viene spostato, il suo moto si smorza con la soluzione della (11.17):

$$y_n(t) = J_{2n}(\omega_m t). \quad \omega_m^2 = 4\kappa/m. \quad (11.18)$$

Il moto risulta quindi smorzato dato che:

$$y_0(t) \simeq \frac{1}{\sqrt{t}} \cos \omega_m t \quad \omega_m t \gg 1. \quad (11.19)$$

Nonostante che in questo caso sia possibile conoscere la soluzione, si vede subito che non e' molto utile descrivere gli stati di eccitazione del nostro sistema in termini di soluzioni localizzate.

Si trova che e' molto piu' conveniente esprimere la soluzione in termini di *modi normali*, cioe' di eccitazioni non smorzate, con livelli di energia costanti nel tempo la cui somma riproduce ogni configurazione di moto del nostro sistema. Il sistema (11.15) puo' essere risolto usando la trasformata di Fourier, che diagonalizza questo sistema. Si cercano soluzioni del tipo onda piana:

$$x_j = \sum_k X_k e^{i(kja - \omega_k t)}, \quad (11.20)$$

ottenendo:

$$\omega_k^2 X_k = -\frac{\kappa}{m} (e^{ika} + e^{-ika} - 2) X_k. \quad (11.21)$$

Per ogni vettore d'onda k si ha un'equazione (11.21) (per ognuno degli N vettori d'onda disaccoppiata dalle altre). Per avere soluzioni diverse da quella inutile $X_k = 0$ deve valere la seguente relazione di dispersione.

$$\omega_k = 2\sqrt{\frac{\kappa}{m}} \left| \sin \frac{ka}{2} \right|. \quad (11.22)$$

L'energia delle eccitazioni diminuisce quando gli spostamenti reciproci avvengono su grandi lunghezze d'onda. Per contare i possibili vettori d'onda k imponiamo delle condizioni periodiche al contorno, dopo N atomi²³:

$$e^{ikNa} = 1, \quad k = \frac{n}{N} \frac{2\pi}{a} \quad n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm \frac{N}{2}. \quad (11.23)$$

La scelta di queste condizioni al contorno e' abbastanza arbitrario quando $N \rightarrow \infty$ nel caso che si consideri interazioni a breve distanza fra gli atomi. Infatti le condizioni al contorno cambieranno il movimento solo degli atomi molto vicini ai bordi.

²³questo corrisponde a chiudere la catena formando un cerchio.

La relazione di dispersione rappresenta tutte le frequenze proprie del nostro sistema che devono essere N , uguali al numero di gradi di liberta' (numero di atomi). Essa da' valori distinti nell'intervallo $-\frac{\pi}{a} < k \leq \frac{\pi}{a}$; questo intervallo viene detto *prima zona di Brillouin*. Si noti come i valori dei vettori d'onda sono definiti a meno di uno dei vettori $k_G = 2\pi n/a$. Nel limite del continuo ($ka \ll 1$), la relazione di dispersione rappresenta il comportamento dell'onda sonora, dove:

$$\omega_k = \pm \sqrt{\frac{\kappa a^2}{m}} k \quad \omega_k = \pm c_s k. \quad (11.24)$$

La velocita' del suono e' quindi:

$$c_s = \sqrt{\frac{\kappa a^2}{m}}. \quad (11.25)$$

11.5 Il modello di Debye.

Abbiamo visto che le frequenze delle onde che formano le eccitazioni del solido vanno a zero per lunghezze d'onda crescenti. Questo significa che le eccitazioni di energia piu' bassa vanno a zero e sono rappresentate dalle onde sonore. Quindi al diminuire della temperatura il numero di modi "eccitabili" diminuisce, ma va a zero in modo continuo; questa e' la ragione per cui il calore specifico va a zero con legge di potenza. Per calcolare questa grandezza dovremo dunque calcolare il numero dei modi, rappresentanti le onde sonore, che possono essere eccitati. Noi percio' vogliamo procedere a questo conteggio calcolando il numero dei modi per unita' di frequenza, cioe' la densita' dei modi.

Abbiamo visto come la relazione di dispersione per le onde sonore sia data dalla (11.24). Nella maggior parte dei solidi si hanno due modi con polarizzazione trasversale ed un modo con polarizzazione longitudinale ²⁴. Il numero di vettori d'onda possibili (modi), per un sistema isotropo di lunghezza L in ogni direzione, e' dato da:

$$\frac{4\pi V k^2}{(2\pi)^3} dk, \quad (11.26)$$

dal momento che ogni polarizzazione ha la frequenza $\omega = c_s k$:

$$\rho(\omega) d\omega = \frac{4\pi V}{(2\pi c_s)^3} \omega^2 d\omega. \quad (11.27)$$

²⁴la polarizzazione e' la direzione in cui si hanno gli spostamenti

Per sommare su tutte e tre le polarizzazioni teniamo presente che nei solidi isotropi la velocità dei modi trasversali è la stessa. Possiamo quindi prendere una media:

$$\frac{3}{\bar{c}^3} = \frac{1}{c_l^3} + \frac{2}{c_t^3}. \quad (11.28)$$

per cui:

$$\rho(\omega) = \frac{12\pi V \omega^2}{(2\pi\bar{c})^3}. \quad (11.29)$$

L'espressione (11.29) per la densità dei modi vale solo per i modi di bassa frequenza (grande lunghezza d'onda). Tuttavia sono solo questi modi che vengono eccitati a bassa temperatura; infatti per i modi per cui $\hbar\omega \gg K_B T$ il numero di occupazione è tendente a zero, così che è inessenziale inserire la corretta relazione di dispersione, differente dalla lineare.

L'energia media termica è data da:

$$E = \int_0^\infty \bar{n}(\omega) \rho(\omega) \hbar\omega d\omega \quad (11.30)$$

$$E = \frac{12\pi V \hbar}{(2\pi\bar{c})^3} \int_0^\infty \frac{\omega^3 d\omega}{e^{\frac{\hbar\omega}{K_B T}} - 1} = \frac{12\pi V \hbar}{(2\pi\bar{c})^3} (K_B T)^4 \int_0^\infty \frac{x^3 dx}{e^x - 1}. \quad (11.31)$$

Poiché l'integrale è convergente:

$$\int_0^\infty \frac{x^3 dx}{e^x - 1} = \pi^4/15,$$

si hanno i corretti andamenti²⁵:

$$E \sim T^4 \quad \rightarrow \quad C_v \sim T^3. \quad (11.32)$$

Anche se il contributo dei modi di alta frequenza non influenza l'andamento a bassa temperatura dato dalla (11.32)²⁶, dobbiamo contare i gradi di libertà, che sono $3N$, in modo da stabilire la scala di temperatura. Per determinare il limite superiore si impone:

$$3N = \int_0^{\omega_D} \rho(\omega) d\omega, \quad (11.33)$$

²⁵Si noti che con la sostituzione:

$$\frac{3}{\bar{c}^3} = \frac{2}{c^3}$$

si hanno le espressioni per la radiazione di corpo nero.

²⁶Nel corpo nero le frequenze crescono con il vettore d'onda senza limite superiore perché non esiste una distanza minima come il passo reticolare.

da cui deriva:

$$\omega_D = 2\pi\bar{c}\left(\frac{3N}{4\pi V}\right)^{\frac{1}{3}}, \quad (11.34)$$

e la definizione di temperatura di Debye:

$$K_B\Theta_D = \hbar\omega_D. \quad (11.35)$$

A differenza della temperatura di Einstein, la temperatura di Debye puo' essere calcolata dai dati microscopici. A questo punto e' facile fare una valutazione dell'energia termica: il numero di stati popolati e' dell'ordine di $(T/\Theta_D)^3$ con energia dell'ordine di $K_B T$ e quindi la (11.32):

$$E \sim T^4, \quad \rightarrow \quad C_v \sim T^3.$$

L'espressione dell'energia termica e' data da:

$$E = 9NK_B T \left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^3 \int_0^{\frac{\Theta_D}{T}} \frac{x^3 dx}{e^x - 1}. \quad (11.36)$$

A bassa temperatura $T \ll \Theta_D$, si ha

$$E = \frac{3}{5}\pi^4 NK_B T \left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^3 \quad C_v = \frac{12}{5}\pi^4 NK_B \left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^3,$$

mentre ad alta temperatura $T \gg \Theta_D$, tenendo conto che $(e^x - 1) \sim x$, si ha:

$$E = 3NK_B T, \quad C_v = 3NK_B.$$

11.6 Concetto di fonone.

Vediamo ora come si procede alla quantizzazione, usando il dualismo onda-particella. Abbiamo visto che gli stati di energia piu' bassa delle vibrazioni, e' descritto da onde con relazione di dispersione lineare:

$$\omega_k = \bar{c}k$$

possiamo associare a queste onde delle particelle con relazione energia impulso:

$$\epsilon = \bar{c}p, \quad p = \hbar k,$$

quindi ogni onda piana viene vista come un insieme di particelle, ognuna portante un quanto di energia:

$$\epsilon = \hbar\omega.$$

Queste particelle sono chiamate *fononi*. Un fonone e' la versione corpuscolare di un quanto di energia $\hbar\omega_k$, relativo all'onda piana con $\omega_k = \bar{c}k$. Così' definito il fonone e' una particella in autostato dell'impulso $\hbar k$. Si vede così' l'analogia fra fotoni e fononi. Entrambi descrivono la quantizzazione di campi d'onda, descritti dall'equazione delle onde:

$$\nabla^2\psi - \frac{1}{\bar{c}^2} \frac{\partial^2\psi}{\partial t^2} = 0, \quad (11.37)$$

dove \bar{c} e' la velocita' di fase ²⁷. Si deve notare pero' che i fononi obbediscono all'equazione delle onde (11.37) solo nel limite del continuo, cioe' quando le variazioni spaziali sono espresse da un Laplaciano. Questo avviene per $ka \ll 1$. A causa della distanza finita fra gli atomi si ha un limite al vettore d'onda: $(-\pi/a < k < \pi/a)$ (zona di Brillouin), dopo di che la curva si ripete periodicamente e si ha quindi un limite superiore all'energia, vedi (11.22). In corrispondenza del massimo, la velocita' di gruppo e' nulla, $d\omega/dk = 0$, e si ha un'onda stazionaria.

Quando un cristallo e' in equilibrio termico con un termostato a una temperatura T le interazioni indurranno transizioni fra uno stato e l'altro. Le eccitazioni dovute alle vibrazioni degli atomi possono essere viste come un gas di particelle non interagenti che obbediscono alla statistica di Bose con potenziale chimico $\mu = 0$. Il numero medio termico di fononi, che obbediscono alla statistica di Bose-Einstein, e' dato dalla condizione:

$$\left(\frac{\partial F}{\partial \bar{n}}\right)_{T,V} = \mu = 0, \quad (11.38)$$

quindi si comportano come un gas di bosoni che non si condensa, dato che il numero totale non e' soggetto a limiti, ma e' determinato solo dalla condizione di equilibrio. Percio':

$$\bar{n} = \frac{1}{e^{\frac{\epsilon}{K_B T}} - 1} \quad \mu = 0. \quad (11.39)$$

La densita' degli stati fononici, in questa approssimazione e':

$$\rho(\epsilon)d\epsilon = \frac{12\pi V}{(2\pi\hbar\bar{c})^3} \epsilon^2. \quad (11.40)$$

Quando ci allontaniamo dal limite del continuo, la relazione di dispersione diventa piu' complicata. Un esempio e' dato dalla (11.22). Tuttavia l'energia del sistema dell'eccitazioni vibrazionali, in approssimazione armonica, e' scrivibile come la somma dei modi indipendenti (normali) di vibrazione. L'energia e' quella

²⁷notare la differenza fra la velocita' della luce $c = 3 \cdot 10^{10} \text{ cm s}^{-1}$ mentre $c_s \sim 5 \cdot 10^5 \text{ cm s}^{-1}$.

di un insieme di oscillatori armonici :

$$\mathcal{E} = \sum_{\mathbf{k}_j} \hbar \omega_{\mathbf{k}_j} [n_{\mathbf{k}_j} + 1/2.] \quad (11.41)$$

Questi modi sono onde piane che si propagano nel cristallo. In un successivo paragrafo vedremo che la relazione di dispersione sara' individuata da un indice \mathbf{k}_j relativo al ramo ed al vettore d'onda. L'energie di questi modi normali sono quantizzate e costituiscono ancora un gas di fononi.

12 Lo scattering dei raggi x.

12.1 Diffrazione (scattering) di raggi x.

Per studiare la struttura di un cristallo bisogna disporre di una sonda (radiazione) che abbia una lunghezza d'onda dell'ordine del passo reticolare, $a \sim 10^{-8} \text{ cm}$. La radiazione ottica, $\lambda \sim 5000 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$ non e' in grado di vedere la disposizione reticolare degli atomi e vede il cristallo come un continuo. Quando la lunghezza d'onda della "radiazione" e' dell'ordine del passo reticolare essa viene diffratta in varie direzioni, differenti da quella della radiazione incidente. Una semplice spiegazione del fenomeno e' dovuta a *Bragg*. Egli suppose che ogni piano di atomi potesse costituire uno specchio (semiriflettente) in modo che la radiazione incidente venisse riflessa da ognuno dei possibili piani. Prendiamo in considerazione solo lo scattering elastico, cioe' senza trasferimento di energia all'eccitazioni del cristallo. Sia d la distanza fra due piani paralleli e sia θ l'angolo del fascio incidente con la normale a questi piani. Si ha interferenza costruttiva quando la differenza di cammino e' un multiplo della lunghezza d'onda.

$$2d \sin \theta = n\lambda. \quad (12.1)$$

Questa e' la legge di Bragg. La riflessione puo' avvenire solo per $\lambda \leq 2d$. Ogni piano riflette solo una percentuale di energia pari al decimillesimo, di modo che il numero di piani coinvolti nella riflessione e' dell'ordine di diecimila o piu'. La legge di Bragg implica solo la simmetria del reticolo. I differenti atomi della base daranno luogo a diverse intensita' della riflessione.

Le radiazioni impiegate possono essere:

1- I raggi x. Infatti, poiche' $\nu = c/\lambda$, per avere $\lambda \sim 10^{-8} \text{ cm}$ deve essere $\nu \sim 10^{18} \text{ Hz}$ con energia $E \sim 2\pi\hbar\nu \sim 6.6 \cdot 10^{-9} \text{ erg}$ cioe' raggi x dell'ordine del KeV .

2- I neutroni termici. Infatti, sia m la massa del neutroni, dalla lunghezza d'onda di De Broglie si ha $p \sim 5 \cdot 10^{-19} \text{ g cm s}^{-1}$ e quindi un'energia $\frac{p^2}{2m} \sim 5 \cdot 10^{-14} \text{ erg}$, corrispondente ad una distribuzione di neutroni in equilibrio alla temperatura ambiente.

3-Gli elettroni. L'energia richiesta si ottiene da quella dei neutroni tenendo conto che sono 1836 volte piu' leggeri: si ha bisogno quindi di energie dell'ordine del centinaio di eV . Gli elettroni, essendo particelle cariche penetrano male all'interno del solido. Vengono usati principalmente per lo studio delle superfici.

12.2 Analisi di Fourier.

Ogni proprieta' di un cristallo, deve essere periodica secondo gli assi \mathbf{a} , \mathbf{b} , \mathbf{c} e quindi puo' essere sviluppata in serie di Fourier secondo i tre assi. In particolare prenderemo in considerazione la densita' di elettroni che e' legata alla carica, presente in ogni punto del reticolo, responsabile del processo di scattering. In seguito quest'analisi di Fourier ci servira' per trattare il moto degli elettroni nel reticolo.

Per l'invarianza traslazionale ci deve essere la periodicit a':

$$n(\mathbf{r} + \mathbf{r}_s) = n(\mathbf{r}). \quad (12.2)$$

Limitiamoci al caso unidimensionale e consideriamo una funzione $n(x)$ con periodo a nella direzione x .

$$n(\mathbf{r}) = n_0 + \sum_{p>0} [C_m \cos(2\pi mx/a) + S_m \sin(2\pi mx/a)], \quad (12.3)$$

dove si verifica facilmente che $n(x+a) = n(x)$. Al variare del numero m si hanno i punti nello spazio di Fourier che ci danno i gradi di liberta' in questo spazio ²⁸. Essi sono i soli valori permessi del vettore d'onda. L'espressione (12.3) puo' essere messa in una forma compatta:

$$n(x) = \sum_m n_m e^{i2\pi mx/a}, \quad (12.4)$$

con la condizione $n_{-m}^* = n_m$, se vogliamo che $n(x)$ sia reale. Si puo' generalizzare la (12.4) al caso a tre dimensioni:

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} n_{\mathbf{G}} e^{i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}}. \quad (12.5)$$

12.3 La simmetria discreta.

Dai teoremi della Noether sappiamo che ad ogni simmetria del nostro sistema corrisponde una quantita' conservata. Se lo spazio e' omogeneo e l'Hamiltoniana e' invariante per spostamenti infinitesimi (non ci sono potenziali dipendenti dallo spazio), l'impulso e' una quantita' conservata. Al contrario, se l'Hamiltoniana cambia per spostamenti infinitesimi nello spazio deve contenere un potenziale variabile da cui deriva una forza che fa cambiare l'impulso²⁹. Tutti questi fatti sono evidentemente legati ad una simmetria continua.

²⁸come vedremo essi sono i punti del *reticolo reciproco*

²⁹altro esempio, l'isotropia dello spazio durante una rotazione porta alla conservazione del momento angolare.

Nel caso di un cristallo la simmetria e' discreta e una proprieta' del cristallo deve essere conservata solo nei punti reticolari, individuati dal vettore \mathbf{r}_s . Limitiamoci ora al sistema unidimensionale. Il fattore di fase, che e' la sola indicazione di differenza del moto degli atomi da un punto all'altro del reticolo, e' $k_G r_s$ ed e' proprio 2π per ogni $k_G = 2\pi n/a$ quindi l'impulso del fonone, $\hbar k$ e' definito a meno di questa quantita'. Infatti le proprieta' di simmetria discreta del nostro cristallo non sono affette da questa quantita' che vale

$$k_G \sim 10^8 \text{ cm}^{-1}.$$

Ci possiamo ora chiedere dove va a finire questa quantita' in un processo di scattering. Bisogna ricordare che il moto degli atomi del cristallo riguarda spostamenti reciproci rispetto al baricentro. La quantita':

$$\Delta E = \frac{1}{2} M v^2 = \frac{p^2}{2M} \sim 10^{-38} \text{ erg},$$

rappresenta l'energia di rinculo di un cristallo di un grammo massa e puo' essere "tranquillamente" trascurata. Ogni cella per l'invarianza traslazionale si sposta con la stessa velocita' v , il momento viene trasferito al centro di massa con l'energia ΔE .

12.4 Le condizioni di Laue.

Esaminiamo ora cosa succede in un esperienza di scattering di raggi x, (o neutroni). Consideriamo ora la direzione \mathbf{a} , di passo a . Un fotone dei raggi x con vettore d'onda \mathbf{k}_0 incide con un angolo α_0 rispetto a questa direzione ed emerge con un angolo α , con vettore d'onda \mathbf{k} . La condizione perche' si abbia un'interferenza costruttiva:

$$a(\cos \alpha - \cos \alpha_0) = l\lambda. \quad (12.6)$$

Assumiamo che la massa del cristallo M sia tale che l'energia di rinculo possa essere trascurata e che pertanto lo scattering sia elastico³⁰.

$$\hbar\omega = \frac{2\pi\hbar c}{\lambda} \gg \Delta E, \quad |\mathbf{k}| = |\mathbf{k}_0|. \quad (12.7)$$

Definiamo i versori,

$$\mathbf{k} = |\mathbf{k}|\mathbf{s}, \quad \mathbf{k}_0 = |\mathbf{k}_0|\mathbf{s}_0,$$

³⁰Nel caso dei raggi x l'energia del fotone $\sim KeV$, e' molto grande rispetto all'energie delle eccitazioni del cristallo. Questo non e' il caso dei neutroni dove l'energie dei proiettili e quelle dell'eccitazioni del cristallo sono confrontabili.

La condizione di interferenza costruttiva (12.6) diviene:

$$\mathbf{a} \cdot (\mathbf{s} - \mathbf{s}_0) = \frac{\lambda}{2\pi} \mathbf{a} \cdot \Delta \mathbf{k} = l\lambda, \quad (12.8)$$

da cui deriva la condizione fondamentale:

$$\mathbf{a} \cdot \Delta \mathbf{k} = 2\pi l. \quad (12.9)$$

Prendendo ora in considerazione tutte e tre le direzioni, si ha:

$$\mathbf{a} \cdot \Delta \mathbf{k} = 2\pi l_1, \quad \mathbf{b} \cdot \Delta \mathbf{k} = 2\pi l_2, \quad \mathbf{c} \cdot \Delta \mathbf{k} = 2\pi l_3. \quad (12.10)$$

Queste relazioni che danno l'interferenza costruttiva, sono dette *condizioni di Laue* e possono essere scritte:

$$\Delta \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_s = 2\pi n. \quad (12.11)$$

12.5 Il reticolo reciproco.

I tre assi \mathbf{a} , \mathbf{b} e \mathbf{c} non sono in genere ortogonali ed hanno le dimensioni di una lunghezza. Per fare il prodotto scalare $\Delta \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_s$ occorre definire la famiglia duale di coordinate con dimensioni inverso di una lunghezza. Dalle condizioni di Laue si ottiene:

$$\Delta \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_s = \Delta \mathbf{k} \cdot (n_1 \mathbf{a} + n_2 \mathbf{b} + n_3 \mathbf{c}) = 2\pi(n_1 l_1 + n_2 l_2 + n_3 l_3) = 2\pi n.$$

Si tratta di definire un vettore, nel reticolo reciproco, su cui misurare $\Delta \mathbf{k}$.

$$\mathbf{G} = m_1 \mathbf{A} + m_2 \mathbf{B} + m_3 \mathbf{C}. \quad (12.12)$$

Gli assi del reticolo reciproco, \mathbf{A} , \mathbf{B} e \mathbf{C} possono essere costruiti a partire da quelli del reticolo diretto, \mathbf{a} , \mathbf{b} e \mathbf{c} con la seguente trasformazione (di dualità').

$$\mathbf{A} = 2\pi \frac{\mathbf{b} \times \mathbf{c}}{V_0}, \quad \mathbf{B} = 2\pi \frac{\mathbf{c} \times \mathbf{a}}{V_0}, \quad \mathbf{C} = 2\pi \frac{\mathbf{a} \times \mathbf{b}}{V_0}, \quad (12.13)$$

con il volume della cella del reticolo diretto:

$$V_0 = |\mathbf{a} \cdot \mathbf{b} \times \mathbf{c}|.$$

Le condizioni di Laue divengono:

$$\mathbf{G} = \Delta \mathbf{k}; \quad \mathbf{G} \cdot \mathbf{r}_s = 2\pi n. \quad (12.14)$$

Il reticolo reciproco e' proprio lo spazio di Fourier dove possono essere rappresentate le vibrazioni reticolari. Questo puo' essere fatto anche per i fononi che sono la quantizzazione della rappresentazione corpuscolare delle onde piane in cui e' scomposto il moto degli atomi. L'impulso di un fonone di vettore d'onda \mathbf{k} e' $\hbar\mathbf{k}$ ed e' definito a meno di una quantita' $\hbar\mathbf{G}$.

Consideriamo infatti lo spostamento dell'atomo n -simo del sito reticolare s -simo. Esso ha un'ampiezza indipendente dal sito ed una fase. La quantizzazione dell'energia associata a questo modo porta a fononi di impulso $\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k}$.

$$u_n^s(\mathbf{k}, t) = U_n e^{-i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_s - \omega t)} .$$

Si vede subito che:

$$u_n^s(\mathbf{k} + \mathbf{G}, t) = U_n e^{-i[(\mathbf{k} + \mathbf{G}) \cdot \mathbf{r}_s - \omega t]} = U_n e^{-i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_s - \omega t)} e^{-i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}_s} , \quad (12.15)$$

tenendo conto della definizione di vettore del reticolo reciproco, si ha:

$$u_n^s(\mathbf{k} + \mathbf{G}) = u_n^s(\mathbf{k}) ; \quad (12.16)$$

l'impulso del fonone e' quindi definito a meno di una quantita' pari a $\hbar\mathbf{G}$.

La condizione di Laue per lo scattering di Bragg puo' anche essere scritta:

$$\mathbf{k} + \mathbf{G} = \mathbf{k}' , \quad (k)^2 = (k')^2 \quad (12.17)$$

e quindi:

$$2\mathbf{k} \cdot \mathbf{G} + G^2 = 0 . \quad (12.18)$$

13 Elettroni nei cristalli.

13.1 Il teorema di Bloch

La prima approssimazione per trattare il comportamento degli elettroni in un cristallo e' quella degli elettroni liberi, usata nei metalli semplici. In questo caso si puo' addirittura trascurare l'effetto degli ioni nel reticolo. L'approssimazione successiva e' quella del *reticolo rigido* cioe' di assumere che gli ioni sono fermi nei punti reticolari conferendo al reticolo un potenziale periodico con le simmetrie del reticolo. Gli ioni possono essere pensati come fermi dal momento che gli elettroni sono molto piu' leggeri. Questo e' vero in prima approssimazione a patto di non considerare la possibile coerenza di fase fra il moto veloce dell'elettrone e il moto lento del nucleo che da' luogo a fenomeni prettamente quantistici come la superconduttivita'. Si assume inoltre che l'interazione elettrone-elettrone sia trascurabile, dato che gli elettroni sono fermioni in condizioni di forte degenerazione.

Nella rappresentazione corpuscolare si ha una particella, elettrone, che si muove sotto l'azione di un potenziale periodico. Nella visione ondulatoria si ha un' onda, elettrone, che si muove dentro una struttura periodica. Quando la lunghezza d'onda di De Broglie e' dell'ordine del passo reticolare si hanno fenomeni di diffrazione, come quelli che avvengono nello scattering di raggi X. Inoltre, quando il vettore d'onda dell'elettrone e' vicino al bordo della zona di Brillouin sia ha un'onda riflessa ed una trasmessa e quindi un'onda stazionaria, senza propagazione. Ricordiamo anche che in questi fenomeni l'impulso e' conservato a meno di $\hbar\mathbf{G}$ dove \mathbf{G} e' un vettore del reticolo reciproco. Quindi anche l'impulso dell'elettrone nel reticolo non sara' univoco, ma determinato a meno di $\hbar\mathbf{G}$.

La funzione d'onda del singolo elettrone, nell'approssimazione di reticolo rigido e trascurando le interazioni elettrone-elettrone, deve soddisfare l'equazione di Schroedinger:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi(\mathbf{r}) + V(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r}) = \epsilon\psi(\mathbf{r}), \quad (13.1)$$

dove il potenziale e' periodico:

$$V(\mathbf{r}) = V(\mathbf{r} + \mathbf{r}_s). \quad (13.2)$$

La soluzione di questa equazione a coefficienti periodici e' data dal teorema di Bloch Floquet. Essa deve avere la forma:

$$\psi_{\mathbf{q}}(\mathbf{r}) = U_{\mathbf{q}}(\mathbf{r})e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}}, \quad (13.3)$$

dove

$$U_{\mathbf{q}}(\mathbf{r}) = U_{\mathbf{q}}(\mathbf{r} + \mathbf{r}_s). \quad (13.4)$$

Per cercare di capire il significato fisico della soluzione di Bloch (13.3), (13.4) pensiamo al caso di assenza di potenziale; la soluzione e' un'onda piana:

$$\psi_{\mathbf{q}}(\mathbf{r}) = A_{\mathbf{q}} e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}};$$

la presenza del potenziale periodico provoca una modulazione dell'onda piana, rappresentata da $U_{\mathbf{q}}(\mathbf{r})$ ed associata ad un vettore d'onda \mathbf{q} . Sorprendentemente pero', la soluzione (13.3) vale per qualunque tipo di potenziale periodico e la quantita' $\hbar\mathbf{q}$ e' di nuovo associata all'impulso dell'elettrone ³¹.

. Questo vuol dire che la soluzione, esprimibile sempre tramite onde piane,

$$\psi_{\mathbf{q}}(\mathbf{r}) = \sum_j C_{\mathbf{q}_j} e^{i\mathbf{q}_j \cdot \mathbf{r}}, \quad (13.5)$$

combina le fasi attraverso il potenziale, in modo da far emergere un impulso dell'elettrone. Tuttavia, a causa della simmetria discreta, l'impulso non e' univoco. Infatti possiamo riscrivere la (13.3),

$$\psi_{\mathbf{q}}(\mathbf{r}) = [U_{\mathbf{q}}(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}}] [e^{i(\mathbf{q} + \mathbf{G}) \cdot \mathbf{r}}] = e^{i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}} U_{\mathbf{Q}}(\mathbf{r}), \quad (13.6)$$

associato all'impulso $\mathbf{Q} = \mathbf{q} + \mathbf{G}$, ed alla modulazione:

$$U_{\mathbf{Q}}(\mathbf{r}) = U_{\mathbf{q}}(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}}.$$

³¹Si riporta qui una dimostrazione del teorema di Bloch.

Consideriamo l'equazione di Schroedinger (13.1) con il potenziale (13.2). Consideriamo l'operazione di traslazione \mathbf{T} che agisce su una funzione arbitraria:

$$\mathbf{T}\mathbf{F}(\mathbf{r}) = \mathbf{F}(\mathbf{r} + \mathbf{r}_s)$$

ricordando che

$$\mathbf{T}\mathcal{H}(\mathbf{r})\mathbf{F}(\mathbf{r}) = \mathcal{H}(\mathbf{r} + \mathbf{r}_s)\mathbf{F}(\mathbf{r} + \mathbf{r}_s) = \mathcal{H}(\mathbf{r})\mathbf{T}\mathbf{F}(\mathbf{r}).$$

L'operatore di traslazione commuta con l'Hamiltoniana periodica e le sue autofunzioni devono essere anche autofunzioni dell'Hamiltoniana.

$$\mathbf{T}\psi(\mathbf{r}) = \lambda\psi(\mathbf{r}), \quad \mathbf{T}^m\psi(\mathbf{r}) = \lambda^m\psi(\mathbf{r}).$$

Poiche' le autofunzioni sono limitate anche l'autovalore λ non puo' crescere o diminuire per successive traslazioni.

Ne deriva che:

$$|\lambda| = 1, \quad \lambda = e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_s},$$

e quindi

$$\psi(\mathbf{r} + \mathbf{r}_s) = e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_s} U_{\mathbf{q}}(\mathbf{r}).$$

Si verifica facilmente che la funzione $U_{\mathbf{q}}(\mathbf{r})$ ha la simmetria del reticolo³². L'energia associata a questa funzione rimane invariata, ma può essere associata ai due vettori d'onda \mathbf{Q} e \mathbf{q}

La relazione di dispersione $\omega = \omega(\mathbf{q})$ ci dà la relazione fra l'energia ed il quasi-impulso dell'elettrone. Per ogni valore dell'impulso vi sono vari valori permessi per l'energia dell'elettrone. Vi saranno alcuni valori non permessi e si avranno delle bande permesse e delle bande proibite.

13.2 Bande di energia.

13.2.1 Elettroni quasi-liberi.

È possibile costruire una funzione di Bloch a partire dalla (13.5) attraverso un'appropriata scelta dei coefficienti $C_{\mathbf{q}}$. Abbiamo già visto che a causa della periodicità del reticolo si ha un'espansione della funzione d'onda del tipo (12.5).

$$\psi_{\mathbf{q}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{q}+\mathbf{G}} e^{i[(\mathbf{q}+\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}]} = e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} U_{\mathbf{q}}(\mathbf{r}), \quad (13.7)$$

con la funzione

$$U_{\mathbf{q}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{q}+\mathbf{G}} e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}}, \quad (13.8)$$

che soddisfa alla relazione (13.4) in accordo al teorema di Bloch. La forma (13.8) ci fa vedere come il potenziale cristallino può mescolare varie stati di onda piana ognuno dei quali differisce da quello dello stato libero per un vettore del reticolo reciproco. Se il potenziale di interazione è molto debole, con un raggio di interazione molto piccolo, gli elettroni possono muoversi nel cristallo senza alcuna modulazione e la soluzione sarà espressa da una singola onda piana, eccetto quando $\mathbf{q} \sim \mathbf{G}/2$ dove si ha la condizione (12.18) per la diffrazione di Bragg. Fino a quando non si abbia la diffrazione di Bragg, l'energia dell'elettrone avrà una dipendenza parabolica dall'impulso $\epsilon = p^2/(2m^*)$ con una massa molto vicina a quella "nuda" dell'elettrone

Facciamo riferimento per semplicità ad un modello unidimensionale di passo a ; in questo caso $G_n = 2\pi n/a$.

$$\psi_q(x) = e^{iqx} \sum_n C_n e^{2\pi inx/a}. \quad (13.9)$$

³²ricordiamoci che $\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}_s = 2\pi n$.

Quando il vettore d'onda q è lontano dai valori $G/2$ dei bordi della zona di Brillouin, la somma è limitata al solo valore $n = 0$. L'onda fermionica associata all'elettrone è:

$$\psi_q(x) \sim e^{i(qx - \omega t)}, \quad \hbar\omega = \frac{\hbar^2 q^2}{2m^*}.$$

Quando si avvicina il valore $q = \pi/a = \frac{1}{2}G_{-1}$ si ha un'onda trasmessa ed un'onda riflessa e quindi bisogna considerare due coefficienti C_0 e C_{-1} . Al bordo della zona di Brillouin si ha esattamente un'onda stazionaria (velocità di gruppo zero):

$$C_{-1} = \pm C_0, \quad q' = q + G_{-1} = -\frac{\pi}{a}. \quad (13.10)$$

Ai due valori di C_{-1} sono associate due funzioni d'onda, per $q = \frac{\pi}{a}$:

$$\psi_{q+} = C_0 e^{iqx} (1 + e^{-2\pi i x/a}) = 2C_0 \cos\left(\frac{\pi x}{a}\right) \quad (13.11)$$

$$\psi_{q-} = C_0 e^{iqx} (1 - e^{-2\pi i x/a}) = 2iC_0 \sin\left(\frac{\pi x}{a}\right). \quad (13.12)$$

I due stati sono, come ci aspettavamo, due onde stazionarie di lunghezza d'onda $2a$. La probabilità di trovare l'elettrone, che determina la carica, $(-e|\psi|^2)$ è data da:

$$|\psi_{q+}|^2 \sim \cos^2 \frac{\pi x}{a}, \quad |\psi_{q-}|^2 \sim \sin^2 \frac{\pi x}{a}. \quad (13.13)$$

La prima soluzione rappresenta un elettrone che principalmente sta vicino al nucleo, mentre la seconda riguarda un elettrone che ha maggiore probabilità di stare fra due nuclei. È evidente che la prima soluzione rappresenta uno stato più legato e quindi di energia più bassa di quello della seconda soluzione. Quindi in corrispondenza dei vettori del bordo della zona di Brillouin si hanno due soluzioni di energia diverse. I valori di energia fra i due valori, sono proibiti. Si hanno quindi bande permesse e bande proibite di energia.

13.2.2 Elettroni quasi-legati.

La presenza di bande di energia può essere spiegata anche nell'approssimazione opposta in cui il potenziale di interazione è molto forte e gli atomi sono molto separati, in modo che un elettrone trascorre un tempo molto lungo vicino ad un atomo dal momento che la probabilità di "tunneling" da un atomo all'altro è molto bassa. Supponiamo che l'atomo isolato abbia determinati livelli di energia il cui allargamento è molto piccolo ed è uguale all'inverso della vita media naturale del livello. Quando questo atomo viene messo in un reticolo, l'elettrone può passare da un atomo al vicino e la sua larghezza di riga risulta:

$$\Delta\epsilon \sim \frac{\hbar}{\tau}, \quad (13.14)$$

dove τ e' il tempo di permanenza di un elettrone presso un atomo. Si vede quindi che ogni livello si apre dando luogo ad una banda la cui larghezza (13.14), dipende dall'interazione fra gli atomi. Una semplice trattazione puo' essere fatta per elettroni s , assumendo che la funzione d'onda abbia la forma:

$$\psi_{\mathbf{q}}(\mathbf{r}) = N^{-1/2} \sum_j e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_j} \varphi(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j), \quad (13.15)$$

dove con j si indica un punto reticolare. Si assume di avere un solido monoatomico. La funzione $\varphi(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j)$ puo' essere approssimata con la funzione d'onda del singolo atomo.

Si puo' verificare che soddisfa il teorema di Bloch:

$$\psi_{\mathbf{q}}(\mathbf{r} + \mathbf{r}_s) = N^{-1/2} \sum_j e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_j} \varphi(\mathbf{r} + \mathbf{r}_s - \mathbf{r}_j) \quad (13.16)$$

$$= e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_s} N^{-1/2} \sum_j e^{i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_s)} \varphi[\mathbf{r} - (\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_s)] = e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_s} \psi_{\mathbf{q}}(\mathbf{r}) \quad (13.17)$$

Per semplicita' poniamo $\varphi_m = \varphi(\mathbf{r} - \mathbf{r}_m)$ e calcoliamo l'energia al primo ordine perturbativo.

$$\langle \mathbf{q} | \mathcal{H} | \mathbf{q} \rangle = \frac{1}{N} \sum_j \sum_m e^{i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_m)} \langle \varphi_m | \mathcal{H} | \varphi_j \rangle. \quad (13.18)$$

Gli stati $|\mathbf{q}\rangle$ sono normalizzati. Definiamo il vettore che unisce il sito m con il sito j : $\vec{\rho}_m = \mathbf{r}_m - \mathbf{r}_j$.

$$\langle \mathbf{q} | \mathcal{H} | \mathbf{q} \rangle = \sum_m e^{-i\mathbf{q} \cdot \vec{\rho}_m} \int dV \varphi^*(\mathbf{r} - \vec{\rho}_m) \mathcal{H} \varphi(\mathbf{r}). \quad (13.19)$$

Supponiamo che l'interazione sia limitata ai primi vicini; Ci possiamo allora limitare a calcolare gli integrali (13.19) sullo stesso atomo o fra primi vicini. La distanza fra i primi vicini sia $\vec{\delta}$ ed i primi vicini siano z .

$$\int dV \varphi^*(\mathbf{r}_m) \mathcal{H} \varphi(\mathbf{r}) = -\alpha, \quad \int dV \varphi^*(\mathbf{r} - \vec{\delta}) \mathcal{H} \varphi(\mathbf{r}) = -\gamma. \quad (13.20)$$

L'energia risulta corretta di una quantita' proporzionale a γ dipendente dal vettore d'onda. La quantita' γ che misura l'interazione fra gli atomi nel solido attraverso gli elettroni, prende anche il nome di integrale di scambio od integrale di "tunneling".

$$\epsilon_{\mathbf{q}} = \langle \mathbf{q} | \mathcal{H} | \mathbf{q} \rangle = -\alpha - \gamma \frac{1}{z} \sum_{\delta} e^{-i\mathbf{q} \cdot \vec{\delta}}. \quad (13.21)$$

Per un reticolo cubico semplice che ha sei vicini posti a distanza a sui vertici di un cubo, si ottiene:

$$\epsilon_{\mathbf{q}} = -\alpha - 2\gamma(\cos q_x a + \cos q_y a + \cos q_z a). \quad (13.22)$$

L'energia ha una variazione di $\pm 6\gamma$ al variare del vettore d'onda, rispetto al valore $-\alpha$ con una larghezza totale 12γ , che diminuisce diminuendo l'interazione fra gli atomi. Per vettori d'onda molto piccoli, $qa \ll 1$ si ha:

$$\epsilon_q = -\alpha - 6\gamma + \gamma q^2 a^2,$$

che definisce la massa efficace,

$$m^* = \frac{\hbar^2}{2\gamma a^2}. \quad (13.23)$$

13.3 Bande di energia e conduzione elettrica.

La struttura a bande dell'energia degli elettroni in un solido determina se esso e' un isolante, un conduttore od un semiconduttore.

Nessuna proprieta' di un solido varia cosi' tanto come la conducibilita'. Il rame, buon conduttore, ha una resistivita' ρ , a temperatura ambiente di circa $10^{-10} \Omega \cdot cm$, mentre nel quarzo, buon isolante essa e' circa $10^{16} \Omega \cdot cm$. Solo la natura quantistica e fermionica degli elettroni nei solidi con i loro livelli disposti a bande puo' spiegare questa differenza di 26 ordini di grandezza. Si tenga presente che per un solido con N atomi³³ si hanno $2N$ posti per ciascuna banda.

Si chiama banda di valenza, l'ultima banda completamente piena, mentre prende il nome di banda di conduzione l'ultima banda non riempita, in cui gli elettroni possono muoversi nel cristallo.

13.3.1 Conduttori.

Come primo esempio prendiamo come riferimento il sodio Na che ha un solo elettrone di valenza $3s$. In questo caso l'ultima banda e' riempita solo per meta'. Vi sono altri N livelli nella banda. Gli effetti del bordo della banda sono del tutto trascurabili ed una differenza di potenziale applicata ad un pezzo di sodio solido permette agli elettroni di assorbire ulteriore energia, rimanendo nella banda originale, disimmetrizzare la banda, e permettere quindi un facile passaggio di corrente. Il sodio e' un buon metallo., tanto buono che vale l'approssimazione del

³³Riferiamoci per semplicita' a solidi monoatomici.

gas di elettroni liberi. Al piu' si puo' tener conto degli effetti del reticolo attraverso la correzione della massa efficace.

Se si avesse a che fare con modelli unidimensionali, atomi come il magnesio, con due elettroni $3s$ non potrebbero essere metalli. Bisogna tener presenti che questi composti sono tridimensionali e ci possono perciò essere sovrapposizioni fra diverse band in dipendenza dalla direzione. Gli elettroni dei metalli possono assorbire la luce rimanendo nella stessa banda. I metalli sono quindi opachi.

13.3.2 Isolanti.

Negli isolanti l'ultima banda e' completamente piena. La distanza in energia (gap) per raggiungere la banda superiore e' molto grande rispetto all'energia che puo' essere fornita tramite un campo elettrico. Ad esempio nel diamante il gap e' di $6eV$. Occorre un campo elettrico di $10^6 V/cm$ perche' l'elettrone, con un libero cammino medio di $5 \cdot 10^{-6} cm$ possa raggiungere questa energia e muoversi saltando nella banda superiore. D'altra parte, l'energia termica e' $K_B T = 0.025 eV$, insufficiente a far compiere il salto di banda. Gli isolanti sono trasparenti alla luce. Teniamo conto che l'energia dei fotoni ottici e' compresa fra $1.5 eV$ (rosso) e $3 eV$ (violetto).

13.3.3 Semiconduttori.

Il silicio ha una struttura simile al diamante ma la separazione fra le bande e' solo $1 eV$. A temperatura molto bassa e' un isolante anche se un po' peggiore del diamante. La superficie di Fermi si colloca infatti in mezzo alla banda proibita. A temperatura ambiente un piccolo numero di elettroni di valenza riesce a popolare la banda di conduzione ed il silicio puo' condurre. Questo tipo di cristallo e' chiamato semiconduttore. Nei semiconduttori la luce puo' far compiere transizioni fra le due bande. Un fotone incidente puo' portare un elettrone nella banda di conduzione, lasciando uno spazio vuoto nella banda di valenza. Questa "lacuna" o "buca" si comporta come una carica positiva che partecipa alla conduzione.

Come abbiamo visto, gli elettroni in un cristallo, interagiscono con il reticolo tramite un potenziale periodico e la sua risposta ad un campo elettrico e' diversa rispetto agli elettroni liberi. Abbiamo gia' visto che, per i metalli, gli effetti del bordo della banda si fanno sentire molto poco attraverso una massa diversa detta massa efficace. Esiste pero' un teorema (detto della massa efficace) che estende questo tipo di comportamento per gli elettroni, in tutti i cristalli che conducono, purché il campo applicato vari molto poco su distanze del passo reticolare a e che il vettore d'onda dell'elettrone k sia piccolo rispetto al valore al bordo della zona di Brillouin.

Tuttavia, per un generico conduttore, la massa efficace m^* puo' differire molto dalla massa dell'elettrone m ³⁴.

In questo modo, i risultati del gas di fermioni liberi possono essere estesi sostituendo semplicemente la massa con la massa efficace.

³⁴Esempi: [*Li* : ($m^*/m = 1.2$)], [*Na* : ($m^*/m = 1.2$)], [*Cu* : ($m^*/m = 1.01$)],
ma si ha: [*Co* : ($m^*/m = 14$)], [*Ni* : ($m^*/m = 28$)],
ed anche: [*Zn* : ($m^*/m = 0.85$)].

COMPLEMENTI

14 Le vibrazioni nei solidi.

14.1 Strutture cristalline.

Lo studio della fisica dei solidi e le sue applicazioni sono cominciate dalle strutture cristalline. Solo i cristalli possono essere considerati dei veri solidi all'equilibrio. Gli studi sui solidi sono cominciate con la diffrazione dei raggi x che permise a *Laue* nel 1912 di vedere come erano fatti i solidi e quali erano le loro simmetrie. In questo modo si capivano le anisotropie descritte dai mineralogisti del secolo precedente. Si accertava che i solidi sono composti da allineamenti periodici di atomi. Infatti quando il cristallo cresce da una piccola matrice iniziale, le forze di interazione fra gli atomi, che hanno certe simmetrie fanno aggiungere continuamente blocchi di atomi con lo stesso allineamento iniziale. Alla fine il cristallo risulta una struttura tridimensionale periodica di atomi.

Perche' questo avvenga occorre che l'accrescimento del cristallo sia estremamente lento in modo che si abbia una successione di stati di equilibrio. In genere si parla di pochi millimetri in un giorno. In ogni caso sono sempre presenti imperfezioni rappresentate da vacanze o da impurezze dovute ad altre sostanze. Poiche' le teorie iniziali partivano da cristalli perfetti ed i cristalli molto puri erano estremamente costosi si e' rivelato molto importante lo studio degli effetti del disordine in modo da stabilire quale grado di imperfezione permettesse ancora di utilizzare un certo cristallo.

14.2 Il reticolo e la base.

Come abbiamo gia' accennato in un cristallo deve essere definito il *reticolo* e la *base*. Il reticolo e' un puro insieme di punti con un certo allineamento, mentre la base e' il gruppo di atomi che deve essere associato a ciascun punto reticolare. I punti del reticolo, che sono individuati dal vettore \mathbf{r}_s dato dalla (11.2):

$$\mathbf{r}_s = l\mathbf{a} + m\mathbf{b} + n\mathbf{c}. \quad (14.1)$$

Se i tre vettori \mathbf{a} , \mathbf{b} , \mathbf{c} sono i piu' piccoli possibili, essi individuano la cella unitaria. Si noti che i tre vettori, in generale non hanno uguale lunghezza e non sono neppure ortogonali fra di loro. I numeri l , m ed n sono interi. La base puo' essere formata da uno o piu' atomi, che possono essere anche diversi. L'atomo j -simo della base viene individuato da un vettore che parte dal sito reticolare:

$$\mathbf{r}_j = x_j\mathbf{a} + y_j\mathbf{b} + z_j\mathbf{c}. \quad (14.2)$$

dove i numeri x_j , y_j e z_j sono numeri razionali minori di uno. La cella unitaria, definita dai piu' piccoli \mathbf{a} , \mathbf{b} e \mathbf{c} ha un volume dato da:

$$V = |\mathbf{a} \cdot \mathbf{b} \times \mathbf{c}|.$$

In aggiunta all'invarianza traslazionale vi puo' essere un'altro tipo di simmetria detta *puntuale*. Infatti ci possono essere simmetrie di rotazione rispetto ad un punto del reticolo. Altre simmetrie sono le riflessioni rispetto a piani, od inversioni rispetto ad un punto reticolare.

Le rotazioni sono legate al numero n che rappresenta la divisione dell'angolo 2π . Quando si considera un reticolo cristallino infinito, si trova che solo i valori $n = 1, 2, 3, 4, 6$ sono permessi. Per capire questo, basta aver presente che non si puo' fare un pavimento con pentagoni od ettagoni, etc. Queste simmetrie possono esistere solo per singole molecole. Le operazioni di simmetria *discreta* puntuali di un cristallo costituiscono un gruppo. In tre dimensioni ci sono 7 tipi diversi di sistemi e, tenendo conto delle simmetrie puntuali, 14 tipi diversi di reticoli cristallini. Il numero di simmetrie possibili aumenta via via che gli assi e gli angoli della cella primitiva diventano uguali. L'aumento della simmetria cresce con l'aumento di simmetria del potenziale di interazione. Infatti gli atomi con potenziale centrale cristallizzano in sistemi molto simmetrici come il cubico a facce centrate e l'esagonale compatto. In entrambi i casi si ha il massimo del numero di primi vicini ed il massimo impacchettamento.

Infine facciamo presente che un piano cristallografico viene indicato da l'inverso di quanto "stacca" sugli assi, ponendo zero per piani paralleli. Le direzioni invece vengono individuate dalle loro coordinate sugli assi.

14.3 L'approssimazione adiabatica e la dinamica reticolare.

Per conoscere le proprieta' termodinamiche e dinamiche di un cristallo occorre conoscere i cambiamenti che avvengono sullo stato totale del cristallo a causa dell'agitazione termica, dovuto alla temperatura finita T . Inoltre occorre conoscere la risposta del cristallo ad uno stimolo esterno, come l'interazione con la radiazione. Quest'ultimo argomento sara' trattato, in generale, nell'ultima sezione.

Per una trattazione quanto-meccanica occorre conoscere gli stati energetici del cristallo piu' vicini allo stato fondamentale che sono poi quelli che vengono popolati all'equilibrio termico. A causa del grande numero di atomi, una descrizione dettagliata e' molto difficile. Fortunatamente si possono fare alcune approssimazioni dovute alla "bassa" temperatura a cui lo stato solido esiste. La prima di queste e' l'approssimazione adiabatica, che e' stata applicata nello studio delle molecole e

che ha portato alla definizione di potenziale di interazione fra gli atomi. Infatti si vede che:

i) Il nucleo, molto piu' pesante, si muove cosi' lentamente che il moto degli elettroni puo' essere studiato come se il nucleo fosse fermo.

ii) Il moto del nucleo, che in seguito potremo chiamare moto dell'atomo, puo' essere visto come soggetto ad un potenziale efficace che e' determinato dal moto medio degli elettroni.

Consideriamo infatti un cristallo fatto da un insieme di atomi neutri, formati da elettroni e nuclei. La funzione d'onda $\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ del cristallo e' funzione di tutte le coordinate $\{\mathbf{R}\}$ di tutti i nuclei e di tutte le coordinate $\{\mathbf{r}\}$ di tutti gli elettroni. Questa funzione d'onda deve soddisfare l'equazione di Schroedinger stazionaria:

$$[T_e + T_n + V(\mathbf{r}, \mathbf{R})]\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = E\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \quad (14.3)$$

dove T_e e' l'operatore energia cinetica degli elettroni e T_n quello dei nuclei. E e' l'autovalore dell'energia.

Tenendo conto della grande differenza fra le frequenze caratteristiche, si puo' separare il moto degli elettroni da quello dei nuclei, *approssimazione di Born-Oppenheimer*. La funzione d'onda totale e' presa come prodotto di due funzioni:

$$\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \sim \psi(\mathbf{r}, \mathbf{R})\chi(\mathbf{R}), \quad (14.4)$$

dove la funzione d'onda degli elettroni soddisfa un'equazione di Schoedinger:

$$[T_e + V(\mathbf{r}, \mathbf{R})]\psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \Phi(\mathbf{R})\psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}), \quad (14.5)$$

in cui le coordinate nucleari sono assunte come parametri (non piu' operatori)³⁵ non dipendenti dal tempo. $\Phi(\mathbf{R})$ e' l'autovalore delle energie degli elettroni dipendente dai parametri $\{\mathbf{R}\}$ delle coordinate nucleari. Infatti, se si considerano quest'ultime come parametri, si ha:

$$\psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) T_n \chi(\mathbf{R}) + \chi(\mathbf{R}) T_e \psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) + \chi(\mathbf{R}) V(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = E \psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \chi(\mathbf{R}). \quad (14.6)$$

³⁵Questa approssimazione e' basata sulla possibilita' di separare il moto degli elettroni da quello dei nuclei a meno di termini dell'ordine m_e/M_n . Bisogna pero' tener presente che la funzione d'onda e' una grandezza complessa dotata di modulo e fase $\Psi = |\Psi| \exp[\arg(\Psi)]$. Mentre le variazioni del modulo della funzione d'onda degli elettroni sono praticamente scorrelate da quelle dei nuclei, poiche' la fase puo' essere solo multipla di 2π , i due moti potrebbero risultare correlati attraverso una correlazione di fase. In queste circostanze l'approssimazione di Born-Oppenheimer non e' piu' valida, e vi e' correlazione fra il moto lento dei nuclei e quello veloce degli elettroni. Questo per esempio accade nel fenomeno della superconduttivita'.

Inserendo la (14.5) nella (14.6) si ha l'equazione di Schroedinger per i nuclei, dove compare il potenziale efficace:

$$[T_n + \Phi(\mathbf{R})]\chi(\mathbf{R}) = E\chi(\mathbf{R}). \quad (14.7)$$

Il potenziale visto dai nuclei e' proprio $\Phi(\mathbf{R})$, autovalore dell'energia degli elettroni. Le due equazioni sono ora separate. Si puo' risolvere la (14.5), o darla per risolta assumendo un potenziale modello di interazione fra gli atomi (nuclei), tipo ad esempio Mie. Inoltre poiche' le transizioni legate al movimento dei nuclei hanno livelli di energia molto piu' piccoli di quelle elettroniche, potremo assumere che gli elettroni siano nello stato fondamentale.

Assumiamo ora che l'equazione elettronica (14.5) sia gia' risolta e quindi $\Phi(\mathbf{R})$ sia una funzione nota delle coordinate nucleari. Essa puo' essere considerata come il potenziale di interazione fra gli atomi sui tempi caratteristici delle vibrazioni. Rappresentiamo il moto degli atomi come vibrazioni attorno alla loro posizione di equilibrio ed consideriamo il moto di questi atomi in una struttura cristallina che possiede invarianza traslazionale determinata dalla (11.1).

Possiamo espandere l'energia potenziale degli atomi (nuclei) in serie di potenze degli spostamenti degli atomi dalle loro posizioni di equilibrio. Poniamo:

$$\mathbf{R}(\mathbf{l}, \mathbf{x}) = \mathbf{R}_0(\mathbf{l}, \mathbf{x}) + \mathbf{u}(\mathbf{l}, \mathbf{x}), \quad (14.8)$$

dove $\mathbf{R}(\mathbf{l}, \mathbf{x})$ e' la posizione dell' x -esimo atomo della l -esima cella unitario, $\mathbf{R}_0(\mathbf{l}, \mathbf{x})$ e' la sua posizione di equilibrio e $\mathbf{u}(\mathbf{l}, \mathbf{x})$ e' lo scostamento dalla posizione di equilibrio. Allora:

$$\begin{aligned} \Phi(\mathbf{R}) &= \Phi(0) + \sum_{l,x,\alpha} \Phi_\alpha(l,x)u_\alpha(l,x) + \\ &+ \frac{1}{2} \sum_{l,x,\alpha} \sum_{l',x',\beta} \Phi_{\alpha,\beta}(l,l',x,x')u_\alpha(l,x)u_\beta(l',x') + \\ &+ \frac{1}{6} \sum_{l,x,\alpha} \sum_{l',x',\beta} \sum_{l'',x'',\gamma} \Phi_{\alpha,\beta,\gamma}(l,l',l'',x,x',x'')u_\alpha(l,x)u_\beta(l',x')u_\gamma(l'',x'') + \\ &+ \dots \end{aligned} \quad (14.9)$$

dove:

$$\Phi_\alpha(l,x) = \left. \frac{\partial \Phi(\mathbf{R})}{\partial u_\alpha(l,x)} \right|_{\mathbf{u}=0}; \quad \Phi_{\alpha,\beta}(l,l',x,x') = \left. \frac{\partial^2 \Phi(\mathbf{R})}{\partial u_\alpha(l,x) \partial u_\beta(l',x')} \right|_{\mathbf{u}=0}; \text{ ecc.} \quad (14.10)$$

Poiche' $\mathbf{u} = \mathbf{0}$ rappresenta la posizione di equilibrio, le forze sono nulle e quindi: $\Phi_\alpha(l,x) = 0$. Il potenziale rappresentato dall'equazione (14.9) ha come primo

termine significativo quello quadratico negli spostamenti rispetto alla posizione d'equilibrio. Se questi spostamenti sono piccoli e cio' avviene a bassa temperatura ($f \gg 1$), possiamo limitarci a questo termine. Questa approssimazione viene detta *armonica* perche' l'Hamiltoniana, quadratica negli spostamenti, rappresenta un insieme di oscillatori armonici accoppiati (es. tante palline tenute insieme da molle). La dinamica descritta da questa Hamiltoniana quadratica, anche se non diagonale, e' descritta da equazioni lineari. I termini successivi sono detti *an-armonici* possono essere visualizzati da molle che si deformano. La dinamica e' descritta da equazioni non lineari.

Limitiamoci all'approssimazione armonica. L'Hamiltoniana e':

$$\mathcal{H} = \frac{1}{2} \sum_{l,x,\alpha} M(x) \dot{u}_\alpha^2(l, x) + \frac{1}{2} \sum_{l,x,\alpha} \sum_{l',x',\beta} \Phi_{\alpha,\beta}(l, l', x, x') u_\alpha(l, x) u_\beta(l', x'). \quad (14.11)$$

La forza classica e':

$$F_\gamma(l'', x'') = -\frac{1}{2} \sum_{l,x,\alpha} [\Phi_{\gamma,\alpha}(l'', l, x'', x) + \Phi_{\gamma,\alpha}(l, l'', x, x'')] u_\alpha(l, x). \quad (14.12)$$

Il cristallo deve essere invariante per traslazioni e rotazioni rigide.

Consideriamo la (14.12), che deve dare forza nulla per una traslazione arbitraria, uguale per tutti gli atomi, nella direzione γ :

$$u_\beta(l', x') = \varepsilon \delta_{\beta,\gamma}. \quad (14.13)$$

Ne viene per conseguenza:

$$\sum_{l',x'} \Phi_{\alpha,\beta}(l, l', x, x') = 0. \quad (14.14)$$

Tenendo conto della (14.14) e reiserendola nell'espressione della forza (14.12) si trova:

$$F_\alpha(l, x) = \sum_{l',x'} \Phi_{\alpha,\beta}(l, l', x, x') [u_\beta(l, x) - u_\beta(l', x')]. \quad (14.15)$$

Ne viene l'importante proprieta' che le forze sono proporzionali alle deformazioni, (legge di Hooke).

L'invarianza per rotazioni rigide porta ad altre condizioni su $\Phi_{\alpha,\beta}(l, l', x, x')$

Ulteriori condizioni provengono dall'invarianza traslazionale del reticolo:

$$\Phi_{\alpha,\beta}(l, l', x, x') = \Phi_{\alpha,\beta}(l + m, l' + m, x, x') = \Phi_{\alpha,\beta}(0, l' - l, x, x'), \quad (14.16)$$

e dalle simmetrie puntuali.

14.4 Modi normali di vibrazione.

14.4.1 L'approssimazione armonica

Nelle lezioni precedenti abbiamo visto che la termodinamica di un solido, legata alle vibrazioni degli atomi, puo' essere spiegata in termini di onde elastiche che correlano il moto degli atomi. Per poter calcolare le grandezze termodinamiche, quando gli effetti quantistici sono rilevanti, occorre conoscere la relazione di dispersione $\omega_{\mathbf{k}} = f(\mathbf{k})$ di queste onde elastiche. Abbiamo visto che anche nel caso molto semplice del reticolo unidimensionale, la relazione ha una forma (11.22) che dipende dal passo reticolare a e diviene lineare (11.24) solo nel limite del continuo ka . Tuttavia nel caso del calcolo del calore specifico, la relazione di dispersione lineare (11.24), porta al modello di Debye che e' esatto alle temperature piu' basse e da' un buon comportamento di questa grandezza a tutte le temperature. Tuttavia risulta importante sapere come si muovono realmente, almeno a bassa temperatura, gli atomi che formano un solido. La relazione lineare (11.24), rappresenta solo il modo di insieme del gruppo di atomi (base) associati ad ogni punto reticolare di un cristallo.

14.4.2 I modi normali.

Supponiamo ora di avere un solido, (per il momento potrebbe essere anche amorfo) ed assumiamo che la temperatura sia sufficientemente bassa in modo valga uno sviluppo del potenziale al secondo ordine (approssimazione armonica). In questo caso vale la legge di Hooke e le forze sono proporzionali agli spostamenti reciproci. Se la componente dello spostamento di ognuno degli N atomi e' chiamato u_i si ha:

$$\ddot{u}_i = - \sum_{j=1}^{3N} \lambda_{ij} u_j . \quad (14.17)$$

Abbiamo un sistema di $3N$ equazioni differenziali nelle $3N$ incognite, $N \sim 10^{23}$. La matrice $\{\lambda\}$, dipende dalle masse e dalle costanti di forza elastiche. Se l'interazione e' a raggio limitato, solo alcuni coefficienti λ_{ij} sono diversi da zero.

Ponendo, secondo la ricetta,

$$u_i = u_{i0} e^{i\omega t} , \quad (14.18)$$

si ottiene il sistema algebrico, lineare omogeneo:

$$\sum_j (\lambda_{ij} - \omega^2 \delta_{ij}) u_{j0} = 0 , \quad (14.19)$$

di $3N$ equazioni in $3N$ incognite. Per avere soluzioni diverse da quella nulla $u_{i0} = 0$ occorre che sia nullo il determinante dei coefficienti:

$$\mathcal{D}et|(\lambda_{ij} - \omega^2 \delta_{ij})| = 0. \quad (14.20)$$

Questo significa che per risolvere, sia pure in approssimazione armonica, il problema nel caso generale occorre diagonalizzare una matrice $3N$ per $3N$ ottenendo così i 10^{23} valori diversi delle frequenze proprie, o di risonanza, del solido corrispondenti alle soluzioni ω^2 dell'equazione (14.20).

Restando fissato il fatto che il nostro sistema a $3N$ gradi di libertà, il problema può essere semplificato tenendo conto delle simmetrie. La semplificazione diviene enorme quando si tratta di un cristallo dove è presente l'invarianza traslazionale ³⁶.

A causa di questa simmetria il movimento di un atomo in un punto può differire da quello di un altro punto solo per un fattore di fase ³⁷. Lo spostamento degli atomi può essere descritto in termini di onde:

$$u_x = U_{x0} e^{i(\omega t - \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_s)}, \quad (14.21)$$

dove \mathbf{r}_s indica un vettore che raggiunge ogni punto del reticolo. Si noti che la (14.21) non è altro che la (14.18) in cui si è tenuto conto dell'invarianza traslazionale, ponendo:

$$u_{i0} = U_{x0} e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_s},$$

dove \mathbf{r}_s prende ora N valori per raggiungere tutti i punti del reticolo. Si noti che stiamo facendo solo un cambiamento di coordinate. Dal momento che gli \mathbf{r}_s sono N gli U_{x0} sono tre e daranno luogo, per ogni \mathbf{k} in corrispondenza ad ogni \mathbf{r}_s , ad un sistema di tre equazioni in tre incognite.

Quello che abbiamo detto vale per un solido monoatomico. Nel caso di più atomi per ogni punto reticolare bisogna aggiungere un'ulteriore coordinata che tiene conto della posizione dell'atomo nella base associata a ciascun punto reticolare. Siano A il numero di atomi (base) associati a ciascun punto reticolare, il

³⁶si ripetono le condizioni.

Sia $\mathcal{O}(\mathbf{r})$ una qualunque proprietà del solido, allora:

$$\mathcal{O}(\mathbf{r} + \mathbf{r}_s) = \mathcal{O}(\mathbf{r}),$$

dove:

$$\mathbf{r}_s = l\mathbf{a} + m\mathbf{b} + n\mathbf{c}.$$

con $s = s(l, m, n)$ numeri interi (diversi da zero).

³⁷ $|u_{i0}|^2$ deve essere costante al variare del punto reticolare.

numero di gradi di liberta' per un cristallo in d dimensioni e':

$$G_{radi} = dAN.$$

La simmetria derivante dall'invarianza traslazionale, ci dice che per ogni punto reticolare si ha un determinato movimento reciproco fra gli atomi della base e che fra un punto e l'altro del reticolo, il movimento della base deve differire solo per fattori di fase.

Indichiamo ora con u_n^s il movimento dell' n -simo atomo nell' s -simo sito reticolare. L'indice n corre da 1 a dA . Tenendo conto dell'invarianza traslazionale, si ha:

$$\ddot{u}_n^s = - \sum_{n's'}^{dA, N_\sigma} \lambda_{nn'}^{s-s'} u_{n'}^{s'}. \quad (14.22)$$

E' una riscrittura della (14.17) in cui si tiene conto che stiamo studiando un cristallo con N_σ punti reticolari ed A atomi per punto reticolare. I coefficienti della matrice $\{\lambda\}$, che sono $(dAN_\sigma)^2$, non dipendono dai particolari valori s, s' ma sono dalla distanza $\sigma = s - s'$, fra i due punti reticolari.

Per questo cristallo, si puo' cercare una soluzione del tipo:

$$u_n^s = U_n e^{-i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_s - \omega t)}. \quad (14.23)$$

dove l'ampiezza delle oscillazioni U_n non dipende da s . Essa e' la stessa ad ogni n , per qualunque cella unitaria. L'unica differenza consiste in un fattore di fase. Sostituendo la (14.23) nell'equazione di moto (14.22), si ottiene:

$$-\omega^2 U_n = - \sum_{n's'}^{dA, N_\sigma} \lambda_{nn'}^{s-s'} U_{n'} e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r}_s - \mathbf{r}_{s'})} = \sum_{n'\sigma}^{dA, N_\sigma} \lambda_{nn'}^\sigma U_{n'} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_\sigma}. \quad (14.24)$$

Si chiami ora *matrice dinamica* la quantita':

$$\Lambda(\mathbf{k})_{nn'} = \sum_{\sigma} \lambda_{nn'}^\sigma e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_\sigma}, \quad (14.25)$$

che assume N_σ valori per ciascuno dei vettori d'onda possibili. Per ciascuno di questi \mathbf{k} , ci sono dA possibili valori di ω^2 , che rappresentano soluzioni non nulle. Essi si ottengono diagonalizzando la matrice dinamica attraverso il sistema:

$$\mathcal{D}et[\Lambda(\mathbf{k})_{nn'} - \omega^2 \delta_{nn'}] = 0. \quad (14.26)$$

Questo sistema e' formato solo da dA equazioni, un po' meno del sistema precedente (14.20). Si hanno cosi dA soluzioni in termini di ω_q^2 e quindi dA rami della relazione di dispersione.

14.5 Modi acustici e modi ottici.

14.5.1 Generalita'

Le soluzioni dell'equazione (14.26) ci danno i rami delle curve di dispersione, cioe' la relazione $\omega_k = \omega(\mathbf{k})$ fra frequenza e lunghezza d'onda dei modi normali. Nella visione particellare essa si trasforma nella relazione fra energia, $\epsilon_k = \hbar\omega_k$ ed impulso $\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k}$ dei fononi.

Esaminiamo alcune proprieta' generali. Prima di tutto osserviamo che le dA soluzioni della (14.26) devono essere reali e positive. Infatti deve essere $\omega_k^2 > 0$ altrimenti si avrebbero frequenze immaginarie ed alcuni modi normali crescerebbero indefinitamente con il tempo. Quando vi e' un solo atomo per cella ($A = 1$) nel caso $d = 3$, abbiamo visto che vi sono tre rami la cui frequenza va a zero quando il vettore d'onda va a zero. Questi rami sono detti *acustici*, e danno la relazione di dispersione (11.24) delle onde sonore nel limite di grandi lunghezze d'onda. Gli altri $dA - d$ sono detti *ottici*³⁸, e hanno la caratteristica di avere una frequenza finita³⁹ quando il vettore d'onda va a zero. Vedremo che essi rappresentano i moti relativi degli atomi nella cella.

14.5.2 Reticolo unidimensionale con due atomi per cella

Abbiamo gia' visto il caso di un reticolo unidimensionale monoatomico. La relazione di dispersione (11.22) e' quella dell'unico ramo $dA = 1$, il modo acustico⁴⁰.

Per trattare il modello piu' semplice possibile che abbia un modo acustico ed un modo ottico, consideriamo un modello unidimensionale, lungo L , con interazione armonica fra primi vicini, con la stessa costante di forza dove due atomi ($n = 1, 2$) di massa diversa ($m_1 > m_2$) si alternano. Si ha allora $d = 1$, $A = 2$, il passo reticolare e' $2a$ e ogni cella e' indicata dal numero $l = 0, \pm 1, \dots, \pm \frac{1}{2} \frac{L}{2a}$.

Siano u_1 ed u_2 gli spostamenti degli atomi rispetto alla posizione di equilibrio caratterizzata da $a(2l - 1), 2al$. Le equazioni di moto sono:

$$\ddot{u}_1^l = \frac{\kappa}{m_1}(u_2^l + u_2^{l-1} - 2u_1^l), \quad (14.27)$$

$$\ddot{u}_2^l = \frac{\kappa}{m_2}(u_1^l + u_1^{l+1} - 2u_2^l), \quad (14.28)$$

³⁸si chiamano cosi' perche' i primi che furono rivelati assorbivano a frequenze ottiche.

³⁹la frequenza e' in genere quella ottica o del vicino infrarosso.

⁴⁰Il caso unidimensionale non e' irrealistico. Nel caso di solidi con interazione significativa solo fra primi vicini, ad esempio con una certa approssimazione i cristalli di gas nobili, le tre direzioni sono disaccoppiate e si puo' pensare per ogni direzione ad un reticolo unidimensionale. Vi sono inoltre "cristalli" in cui l'interazione fra gli atomi e' molto forte solo in una direzione, che possono essere considerati unidimensionali per lo meno a bassa temperatura.

Da queste equazioni di moto si possono derivare i coefficienti non nulli della matrice $\{\lambda\}$. Si tratta di una matrice trigonale.

$$\lambda_{12}^0 = -\frac{\kappa}{m_1}, \quad \lambda_{12}^{-1} = -\frac{\kappa}{m_1}, \quad \lambda_{11}^0 = 2\frac{\kappa}{m_1}, \quad (14.29)$$

$$\lambda_{21}^1 = -\frac{\kappa}{m_2}, \quad \lambda_{21}^0 = -\frac{\kappa}{m_2}, \quad \lambda_{22}^0 = 2\frac{\kappa}{m_2}, \quad (14.30)$$

Cerchiamo ora soluzioni della forma:

$$u_1^l = U_1 e^{-i[k(2la) - \omega t]}, \quad (14.31)$$

$$u_2^l = U_2 e^{-i[k(a + 2la) - \omega t]}. \quad (14.32)$$

Sostituendo le (14.31) e (32.13) nell'equazioni (32.12) e (14.28) si ottiene il sistema lineare omogeneo in 2 equazioni per 2 incognite. Siamo quindi ricondotti a determinare l'ampiezza delle oscillazioni degli atomi nella cella unitaria; un fattore di fase terra' conto delle differenze fra una cella e l'altra, come si vede dalle (14.31) e (32.13).

$$\left(2\frac{\kappa}{m_1} - \omega^2\right) U_1 - 2\frac{\kappa}{m_1} \cos ka U_2 = 0, \quad (14.33)$$

$$-2\frac{\kappa}{m_2} \cos ka U_1 + \left(2\frac{\kappa}{m_2} - \omega^2\right) U_2 = 0. \quad (14.34)$$

Troviamo ora l'equazione dell'annullamento del determinante per ciascuno degli $N_\sigma = N/2$ valori di \mathbf{k} .

$$\left(2\frac{\kappa}{m_1} - \omega^2\right)\left(2\frac{\kappa}{m_2} - \omega^2\right) - 4\frac{\kappa^2}{m_1 m_2} \cos^2 ka = 0.$$

Si tratta di un'equazione del secondo ordine in ω^2 con soluzioni:

$$\omega^2 = \kappa\left(\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}\right) \pm \kappa\left[\left(\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}\right)^2 - 4\frac{\sin^2 ka}{m_1 m_2}\right]^{\frac{1}{2}}.$$

Definendo la massa ridotta $\frac{1}{\mu} = \left(\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}\right)$ si ha:

$$\omega^2 = \frac{\kappa}{\mu} \left[1 \pm \left(1 - 4\mu^2 \frac{\sin^2 ka}{m_1 m_2}\right)^{\frac{1}{2}}\right]. \quad (14.35)$$

Come ci si aspettava, ci sono due soluzioni; quella corrispondente al segno meno rappresenta il modo acustico. Quella con il segno piu' da' un valore di frequenza finito per $\mathbf{k} = 0$, rappresenta il modo ottico. Un'altra cosa che deve essere notata e' la periodicita' di entrambi i rami della curva (14.35). Infatti vi sono valori distinti solo fino a

$$k = \pm \frac{\pi}{2a}, \quad k = \frac{2\pi}{L} [0, \pm 1, \pm 2, \dots \pm \frac{1}{2}(\frac{L}{2a})],$$

assumendo di avere $N_\sigma = N/2$. La zona dove i valori del vettore d'onda sono significativi prende il nome di *prima zona di Brillouin*. Per ogni valore del vettore d'onda vi sono due valori della frequenza, uno nel ramo acustico l'altro nel ramo ottico. Il numero totale di modi normali e' uguale al numero di gradi di liberta'. Si ritrova la definizione di impulso definito solo a meno di un termine proporzionale ad un vettore k_G , da cui $p_G = \hbar k_G = 2\hbar\pi n/(2a)$.

Calcoliamo ora la relazione di dispersione nel limite di grandi lunghezze d'onda, ($ka \rightarrow 0$). Per $ka = 0$ si hanno le due frequenze,rispettivamente del ramo acustico ed ottico.

$$\omega_{(0)}^2 = 0, \quad \omega_{(0)}^2 = 2\frac{\kappa}{\mu}. \quad (14.36)$$

Facendo gli opportuni sviluppi nella (14.35) si trova per il ramo acustico la relazione di dispersione lineare dell'onda sonora:

$$\omega = \pm \sqrt{\frac{2\kappa\mu}{m_1m_2}} ak, \quad (14.37)$$

mentre nel ramo ottico il valore diminuisce dal valore massimo $\omega_{(0)}$ con andamento parabolico ⁴¹.

$$\omega = \pm \sqrt{2\frac{\kappa}{\mu}} \left[1 - \frac{2\mu^2 a^2 k^2}{m_1 m_2}\right]. \quad (14.38)$$

Per trovare come i due rami della relazione di dispersione si comportino al bordo della zona di Brillouin, bisogna sviluppare intorno al valore $ka = \frac{\pi}{2}$. Intanto si vede che al bordo della zona di Brillouin si ha:

$$\omega_{(\frac{\pi}{2})}^A = \sqrt{\frac{2\kappa}{m_1}}, \quad (14.39)$$

per il modo acustico, mentre si ha una frequenza piu' alta per il valore minimo del ramo ottico:

$$\omega_{(\frac{\pi}{2})}^O = \sqrt{\frac{2\kappa}{m_2}}. \quad (14.40)$$

Vi e' quindi un intervallo di frequenze (*gap*) dove i modi normali non si possono propagare. L'andamento delle curve di dispersione vicino al bordo della zona di Brillouin, si trova facendo lo sviluppo intorno al valore $ka = \frac{\pi}{2} - \delta a$.

⁴¹notare che per il ramo ottico,

$$\lim_{ka \rightarrow 0} \frac{\partial \omega}{\partial k} = 0$$

14.6 Gli effetti anarmonici.

I termini nell'espansione del potenziale che sono cubici, quartici, ecc. negli spostamenti, sono chiamati termini anarmonici. Essi sono la causa di vari fenomeni fisici quali:

- i) espansione termica.
- ii) conducibilita' termica.
- iii) allargamento delle righe delle frequenze dei modi normali.
- iv) attenuazione delle onde sonore.

Occupiamoci ora del primo effetto. Il secondo sara' trattato in una sezione successiva.

Riferiamoci esplicitamente ad un cristallo cubico a facce centrate con interazione fra i 12 primi vicini. L'energia potenziale di interazione all'equilibrio ed a $T = 0$, per gli N atomi, e':

$$U = 6N\phi(\mathbf{r}_0), \quad (14.41)$$

a cui va aggiunta l'energia libera vibrazionale:

$$F = U + F_v; \quad F_v = -K_B T \log Z = -K_B T \log \text{Tr} e^{-\beta[\mathcal{H}_{ar} + \mathcal{H}_{an}]}. \quad (14.42)$$

In assenza di anarmonicita' \mathcal{H}_{an} , la funzione di partizione puo' essere calcolate con le solite tecniche, tenendo presente che l'Hamiltoniana e' diagonale (ved.11.41).

$$Z = \prod_s [2 \sinh(\frac{\hbar\omega_s}{2K_B T})]^{-1}. \quad (14.43)$$

Il contributo armonico alla F_v e':

$$F_{v_0} = K_B T \sum_s \log[2 \sinh(\frac{\hbar\omega_s}{2K_B T})]; \quad (14.44)$$

ad alta temperatura, dove il solido inizia ad espandersi, $\hbar\omega_s \ll 2K_B T$, ($T \gg \Theta_D$) si possono fare sviluppi e si ha:

$$F_{v_0} = K_B T \sum_s \log(\frac{\hbar\omega_s}{2K_B T}). \quad (14.45)$$

Per un reticolo cubico a facce centrate ed interazione fra primi vicini, si possono calcolare le frequenze dei modi normali ω_s ed eseguire, al calcolatore, la somma indicata nella (14.45). Si trova:

$$F_{v_0} = 3NK_B T \log(0.65 \frac{\hbar\omega_{max}}{K_B T}), \quad (14.46)$$

dove la frequenza massima e' data da:

$$\omega_{max}^2 = \frac{8}{M} \phi''(\mathbf{r}_0). \quad (14.47)$$

Il calcolo del contributo anarmonico all'energia libero e' in generale molto difficile perche' \mathcal{H}_{ar} non commuta con \mathcal{H}_{an} e gli stati del sistema non sono piu' auto-stati del numero di occupazione. Tuttavia si puo' calcolare il contributo all'ordine piu' basso della dilatazione termica, con un'approssimazione semplice detta *quasi-armonica*.

Quando la temperatura cresce, le deviazioni degli atomi dalla posizione di equilibrio aumentano; a causa della non linearita' del potenziale di interazione e della sua asimmetria diventano asimmetriche rispetto alla posizione di equilibrio \mathbf{r}_0 a $T = 0$. Si assume che a causa dei termini anarmonici, le oscillazioni siano ancora del tipo oscillatore armonico, ma attorno ad un valore dipendente dalla temperatura: $\mathbf{r}_0(T)$. Di conseguenza le frequenze dei modi normali risulteranno dipendenti dalla temperatura, e si avra':

$$\omega_{max}^2 = \frac{8}{M} \phi''(\mathbf{r}_0(T)). \quad (14.48)$$

In questo modo, la posizione degli atomi del solido, come risulterebbe dallo scattering di raggi X risulta spostata al valore (cresciuto) $\mathbf{r}_0(T)$ ed il solido risulta dilatato.

Chiamato $\epsilon(T)$ il coefficiente che tiene conto di questa variazione, si ha:

$$\mathbf{r}_0(T) = [1 + \epsilon(T)]\mathbf{r}_0(0). \quad (14.49)$$

Calcoliamo la modifica della frequenza massima, espandendo la derivata seconda del potenziale:

$$\phi''(\mathbf{r}_0(T)) = \phi''(\mathbf{r}_0(0)) + \epsilon(T)\mathbf{r}_0(0)\phi'''(\mathbf{r}_0(0)). \quad (14.50)$$

Sostituendo nell'espressione di ω_{max} ,

$$\omega_{max}^2 = \frac{8}{M} \phi''(\mathbf{r}_0(0)) [1 + \epsilon(T)\mathbf{r}_0(0) \frac{\phi'''(\mathbf{r}_0(0))}{\phi''(\mathbf{r}_0(0))} + \dots], \quad (14.51)$$

Si ottiene la correzione anarmonica all'energia libera vibrazionale:

$$F_v = 3NK_B T \log \left\{ 0.65 \frac{\hbar}{K_B T} \left[\frac{8}{M} \phi''(\mathbf{r}_0(0)) \right]^{1/2} \right\} + \frac{3}{2} \epsilon(T) \mathbf{r}_0(0) NK_B T \frac{\phi'''(\mathbf{r}_0(0))}{\phi''(\mathbf{r}_0(0))}. \quad (14.52)$$

Il contributo anarmonico all'energia di interazione, dipendente dalla temperatura, viene determinato con l'espansione,

$$U = 6N[\phi(\mathbf{r}_0(0)) + \frac{1}{2}\epsilon(T)^2(\mathbf{r}_0(0))^2\phi''(\mathbf{r}_0(0)) + \dots] \quad (14.53)$$

Facendo il minimo della quantità,

$$\mathcal{F} = U + F_v; \quad \frac{\partial \mathcal{F}}{\partial \epsilon} = 0. \quad (14.54)$$

si trova il valore:

$$\epsilon(T) = -\frac{K_B T}{4\mathbf{r}_0(0)} \frac{\phi'''(\mathbf{r}_0(0))}{[\phi''(\mathbf{r}_0(0))]^2}. \quad (14.55)$$

Si vede, in accordo con i risultati sperimentali, che

$$\epsilon(T) = \alpha T$$

e' una funzione lineare della temperatura, con coefficiente di dilatazione:

$$\alpha = -K_B \frac{\phi'''(\mathbf{r}_0(0))}{[\phi''(\mathbf{r}_0(0))]^2}. \quad (14.56)$$

15 Assorbimento dovuto ai fononi.

15.1 Interazione fra onde elettromagnetiche e vibrazioni.

Consideriamo un *crystallo ionico* come il sale da cucina $NaCl$. Il legame e' quello di due cariche $[Na^+ - Cl^-]$ che si attraggono. Il legame e' molto forte ($\sim 5 eV$). Poiche' il crystallo deve essere neutro: $e_1 = e$, $e_2 = -e$. Il crystallo e' costituito da un insieme di dipoli elettrici.

Un'onda elettromagnetica agisce sul crystallo attraverso il campo elettrico locale $\mathbf{E}(\mathbf{r}, t)$, che muove i dipoli trasferendo energia alle vibrazioni rappresentate dallo spostamento $\mathbf{u}(\mathbf{l}, \mathbf{x}, t)$. Si ha cosi' un'interazione fotone-fonone. Il campo elettrico e' rappresentato in forma complessa:

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{E}_0 e^{-i[\omega t - \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}]}, \quad (15.1)$$

mentre lo spostamento e':

$$\mathbf{u}(\mathbf{l}, \mathbf{x}, t) = \mathbf{U}_x e^{-i[\omega_q t - \mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_s]}. \quad (15.2)$$

Si ha un'energia di interazione:

$$\mathcal{H}_{int} = \sum_{l,x} e_x \mathbf{u}(\mathbf{l}, \mathbf{x}, t) \cdot \mathbf{E}(\mathbf{l}, \mathbf{x}, t), \quad (15.3)$$

di cui si deve prendere la media,

$$\bar{\mathcal{H}}_{int} = \frac{1}{2} \Re \sum_{l,x} e_x \mathbf{u}(\mathbf{l}, \mathbf{x}) \cdot \mathbf{E}^*(\mathbf{l}, \mathbf{x}) = \frac{1}{2} \Re \sum_{l,x} e_x \mathbf{U}_x \cdot \mathbf{E}_0 e^{-i[(\mathbf{q} - \mathbf{k}) \cdot \mathbf{r}_s - \mathbf{k} \cdot \mathbf{x}]} \delta(\omega - \omega_q). \quad (15.4)$$

Se vogliamo che l'energia media sia diversa da zero deve essere:

$$\omega \simeq \omega_q, \quad E_{fot} \simeq E_{fon}. \quad (15.5)$$

Sommando su tutte le N celle, (indice \mathbf{l}), si ha:

$$\bar{\mathcal{H}}_{int} = \frac{1}{2} N \delta(\mathbf{q} - \mathbf{k} + \mathbf{G}) \sum_l e_x \mathbf{U}_x \cdot \mathbf{E}_0 e^{-\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}} \quad (15.6)$$

Il vettore d'onda (impulso) deve essere conservato a meno di un vettore del reticolo reciproco; tuttavia questa volta $\mathbf{G} = 0$. Infatti la massima frequenza dei modi normali di vibrazione (energia dei fononi) e' quella dell'infrarosso vicino ($\omega_q \sim$

10^{14} s^{-1}). Data l'alta velocita' della luce, si ha $k \sim 10^4 \text{ cm}^{-1}$ che e' molto minore di ogni vettore del reticolo reciproco. Inoltre, poiche' $k \simeq q$ si ha $qa \sim 10^{-4}$ e quindi possono essere eccitati solo fononi del centro della zona di Brillouin.

Nella (15.6) possiamo porre $k = 0$ e vedere che si ha trasferimento di energia solo per modi di vibrare in controfase, cioe' i modi ottici. Inoltre il campo elettromagnetico e' trasversale alla direzione di propagazione e quindi l'accoppiamento avviene solo con i *modi trasversali ottici di grande lunghezza d'onda*.

15.2 Polarizzazione indotta dall'interazione.

La lunghezza d'onda della radiazione incidente e' cosi' grande che possiamo assumere che gli spostamenti dei modo ottici considerati siano gli stessi per ogni cella unitaria. Le proprieta' del cristallo possono essere studiate in termini di una costante dielettrica $\varepsilon(\omega)$ globale.

Per un cristallo ionico si possono scrivere l'equazioni di moto, che si riferiscono alla singola cella:

$$\begin{aligned} M_1 \ddot{\mathbf{u}}_1 &= C(\mathbf{u}_2 - \mathbf{u}_1) + e\mathbf{E}_{loc} \\ M_2 \ddot{\mathbf{u}}_2 &= C(\mathbf{u}_1 - \mathbf{u}_2) - e\mathbf{E}_{loc}. \end{aligned} \quad (15.7)$$

La costante C rappresenta le forze a corto raggio che causano il legame. Il campo locale contiene, in aggiunta al campo applicato, l'effetto dell'interazione elettromagnetica fra i vari dipoli.

Cerchiamo i modi normali, riferendoci al baricentro ed alle coordinate relative. Per queste ultime abbiamo:

$$\mathbf{w} = \mathbf{u}_1 - \mathbf{u}_2; \quad \mu = \frac{M_1 M_2}{M_1 + M_2}, \quad (15.8)$$

con:

$$\ddot{\mathbf{w}} + \omega_0^2 \mathbf{w} = \frac{e}{\mu} \mathbf{E}_{loc}; \quad \omega_0^2 = (C/\mu). \quad (15.9)$$

Dobbiamo esprimere il campo locale, tenendo conto dei risultati dell'elettrostatica sulla polarizzazione \mathbf{P} , distinguendo fra modi trasversali e longitudinali. Infatti per i primi non vi e' presenza del campo depolarizante, date le dimensioni del campione; l'unico campo aggiuntivo e' quello della sfera di Lorentz:

$$\mathbf{E}_{loc} = \mathbf{E} + \frac{4}{3}\pi\mathbf{P}, \quad (15.10)$$

dove la polarizzazione si divide in quella degli elettroni e quella degli ioni. I primi, come sappiamo, sono molto piu' mobili degli ioni.

La polarizzazione dovuta agli ioni \mathbf{P}_{ion} avra' lo stesso contributo da ogni molecola ionica:

$$\mathbf{P}_{ion} = e \frac{N}{V} (\mathbf{u}_1 - \mathbf{u}_2) = e \frac{N}{V} \mathbf{w}. \quad (15.11)$$

Avremo quindi:

$$\ddot{\mathbf{w}} + \omega_T^2 \mathbf{w} = (1 + \frac{4\pi}{3} \chi_e) \frac{e}{\mu} \mathbf{E}, \quad (15.12)$$

dove χ_e e' la suscettivita' elettrica dovuta agli elettroni, mentre la suscettivita' dovuto agli ioni va ad abbassare la frequenza di risonanza, dal momento che il campo creato dallo spostamento delle cariche favorisce il moto degli atomi:

$$\omega_T^2 = \omega_0^2 [1 - \frac{4\pi N e^2}{3CV}]. \quad (15.13)$$

La χ_e puo' essere identificata come la costante $\chi(\infty)$ perche' gli elettroni si muovono a frequenze molto piu' alte, (ottiche ed ultraviolette).

L'equazione (15.12) e' quella (al solito!) di un oscillatore armonico forzato che rappresenta il dipolo oscillante sotto l'azione del campo esterno. Inseriamo fenomenologicamente un termine di smorzamento (resistenza viscosa)⁴². Si assuma, come avviene nei casi reali, che $\gamma \ll \omega_T < \omega_L$. Si ottiene:

$$\ddot{\mathbf{w}} + \gamma \dot{\mathbf{w}} + \omega_T^2 \mathbf{w} = [1 + \frac{4\pi}{3} \chi(\infty)] \frac{e}{\mu} \mathbf{E}, \quad (15.14)$$

con soluzione per la trasformata di Fourier:

$$\mathbf{W}(\omega) = \frac{e}{\mu(\omega_T^2 - \omega^2 - i\gamma\omega)} [1 + \frac{4\pi}{3} \chi(\infty)] \mathbf{E}_0. \quad (15.15)$$

La polarizzazione totale $\mathbf{P}(\omega) = \chi_{tot}(\omega) \mathbf{E}(\omega)$, permettera' poi di calcolare la costante dielettrica,

$$\varepsilon(\omega) = 1 + 4\pi \chi_{tot}(\omega), \quad \mathbf{D}(\omega) = \varepsilon(\omega) \mathbf{E}(\omega).$$

Estraendo il contributo elettronico $\varepsilon(\infty)$ si ha:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon(\infty) [1 + \frac{\Omega^2}{\omega_T^2 - \omega^2 - i\gamma\omega}]. \quad (15.16)$$

⁴²Questo termine e' dovuto a varie cause.

Interazione fonone-fonone dei termini anarmonici.

Interazione con impurezze.

Interazione con elettroni del reticolo.

Il calcolo di γ da principi primi e' in generale molto complicato e coinvolge metodi di "fisica a molti corpi".

Dove Ω e' un parametro con le dimensioni di una frequenza

$$\Omega^2 = 4\pi \frac{Ne^2}{V\mu}. \quad (15.17)$$

L'ultima espressione rappresenta il limite per piccole suscettivita' dovute agli elettroni.

Alle alte frequenze gli ioni non possono seguire il campo,

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon(\infty) = 1 + 4\pi\chi(\infty).$$

Alle basse frequenze si ha l'usuale costante dielettrica statica,

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon(0) = \varepsilon(\infty) \left[1 + \frac{\Omega^2}{\omega_T^2} \right].$$

Da cui derive un'importante relazione:

$$\frac{\varepsilon(0)}{\varepsilon(\infty)} = \frac{\omega_T^2 + \Omega^2}{\omega_T^2}. \quad (15.18)$$

Vediamo ora che il significato di Ω e' associato ai modi longitudinali ottici, che ricordiamo non vengono eccitati dal campo elettromagnetico. Per questi modi, oltre al campo di Lorentz, e' presente un campo depolarizzante che si oppone allontanamento degli ioni. Il campo esterno e' nullo, ma il campo il campo locale:

$$\mathbf{E}_{loc} = \frac{4}{3}\pi\mathbf{P} - 4\pi\mathbf{P} = -\frac{8}{3}\pi\mathbf{P}, \quad (15.19)$$

si oppone ora al movimento longitudinale degli ioni, aumentando la frequenza di vibrazione. Si ha quindi l'equazione di moto:

$$\ddot{\mathbf{w}} + \omega_L^2 \mathbf{w} = 0, \quad (15.20)$$

dove,

$$\omega_L^2 = \omega_0^2 \left[1 + \frac{8}{3}\pi \frac{e^2 N}{CV} \right], \quad (15.21)$$

e' la frequenza delle vibrazioni longitudinali ⁴³.

Si verifica facilmente che:

$$\omega_L^2 = \omega_T^2 + \Omega^2, \quad (15.22)$$

e quindi:

$$\frac{\varepsilon(0)}{\varepsilon(\infty)} = \frac{\omega_L^2}{\omega_T^2}. \quad (15.23)$$

⁴³Si puo' assumere, con buona approssimazione che la frequenza ω_0 sia la stessa.

La relazione (15.23) prende il nome *relazione di Lyddane - Sachs - Teller* ed e' ben verificata per i cristalli ionici.

15.3 La costante dielettrica.

Consideriamo la costante dielettrica, funzione della frequenza, data dalla (15.16). Essa e' una grandezza complessa,

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_R(\omega) + i \varepsilon_I(\omega).$$

con:

$$\varepsilon_R(\omega) = \varepsilon(\infty) \left[1 + \frac{\Omega^2(\omega_T^2 - \omega^2)}{(\omega_T^2 - \omega^2)^2 + \gamma^2 \omega^2} \right], \quad (15.24)$$

$$\varepsilon_I(\omega) = \varepsilon(\infty) \frac{\gamma \omega \Omega^2}{(\omega_T^2 - \omega^2)^2 + \gamma^2 \omega^2}. \quad (15.25)$$

La parte immaginaria, che e' legata alla riga di assorbimento e' una forma tipo-Lorentziana centrata attorno ad ω_T con larghezza γ , come era da aspettarsi. Quando lo smorzamento tende a zero $\gamma \rightarrow 0$, si ha:

$$\varepsilon_R(\omega) = \varepsilon(\infty) \frac{\omega_L^2 - \omega^2}{\omega_T^2 - \omega^2}, \quad (15.26)$$

$$\varepsilon_I(\omega) = \varepsilon(\infty) \delta(\omega_T - \omega). \quad (15.27)$$

L'assorbimento avverrebbe solo alla esatta frequenza dei modi trasversali.

Al di fuori di uno stretto intervallo attorno a quel valore, si prende in considerazione la sola parte reale, notando che la costante dielettrica e' negativa nell'intervallo $\omega_T < \omega < \omega_L$ l'indice di rifrazione $n = \sqrt{\varepsilon(\omega)}$ e' immaginario e l'onda elettromagnetica non puo' propagarsi nel cristallo. Infatti il campo elettrico, nell'interno del cristallo, ha la forma (per es. componente secondo y , propagazione lungo z):

$$E_y = E_{0y} e^{-i\omega(t - \frac{n}{c} z)}. \quad (15.28)$$

Consideriamo ora il caso in cui lo smorzamento e' molto piccolo, $\gamma \ll \omega_T < \omega_L$: l'indice di rifrazione e' complesso

$$n = n_R + i n_I, \quad \varepsilon(\omega) = (n_R^2 - n_I^2) + 2i n_R n_I.$$

e quindi:

$$E_y = E_{0y} e^{-i\omega(t - \frac{n_R}{c} z)} e^{-\frac{n_I}{c} z}. \quad (15.29)$$

La radiazione puo' propagarsi nel cristallo, ma e' attenuata e la sua intensita' diminuisce durante la propagazione.

La grandezza che determina la quantita' di fotoni che viene riflessa e quella che viene trasmessa in questo processo e' il coefficiente di riflessione R . Applicando la conservazione dell'impulso, otteniamo:

$$\hbar \frac{\omega}{c} = -R \hbar \frac{\omega}{c} + (1 - R)(n_R + i n_I) \hbar \frac{\omega}{c}, \quad (15.30)$$

da cui

$$|R|^2 = \frac{(n_R - 1)^2 + n_I^2}{(n_R + 1)^2 + n_I^2}, \quad (15.31)$$

associato ad uno sfasamento:

$$\tan \theta = \frac{\tan 2n_I}{n_R^2 + n_I^2 - 1}. \quad (15.32)$$

Risulta che lo sfasamento e' nullo per mezzi infinitamente assorbenti od infinitamente riflettenti. Mediante misure di riflessione e trasmissione si possono ricavare i valori di ω_T e ω_L e da essi i parametri microscopici, M , C , γ , . Inoltre da misure dell'indice di rifrazione in funzione della frequenza dell'onda incidente, si puo' ricavare la costante dielettrica $\varepsilon(\omega)$.

16 Coefficienti di trasporto.

16.1 Equazioni cinetiche, gerarchia BBGKY

Consideriamo un sistema macroscopico classico, formato da $N \sim 10^{23}$ particelle aventi solo i tre gradi di liberta' traslazionali. Nel caso quantistico la trattazione va fatta tramite la matrice densita'. Un punto nello spazio delle fasi del $\Gamma_N - raum$ a $6N$ dimensioni e' individuato dalle variabili posizionali \mathbf{r}_N e cinetiche \mathbf{p}_N .

Nel tempo questo punto si muove in Γ_N ; se l'Hamiltoniana del sistema e':

$$\mathcal{H}(\{\mathbf{r}\}, \{\mathbf{p}\}),$$

il moto e' descritto dal sistema canonico:

$$\dot{r}_j = \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_j} ; \dot{p}_j = -\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial r_j}.$$

Si chiama *densita' di probabilita'* :

$$f^N(\{\mathbf{r}\}, \{\mathbf{p}\}, t) d\Gamma_N \equiv f^N(\{\mathbf{r}\}, \{\mathbf{p}\}, t) d\{\mathbf{r}\}, \{\mathbf{p}\}, \quad (16.1)$$

la probabilita' di trovare il sistema al tempo t nello stato microscopico rappresentato dal volume dello spazio delle fasi $d\Gamma_N$. E' evidente che se si conoscesse f^N si potrebbero calcolare tutte le grandezze che vogliamo. La densita' di probabilita' f^N obbedisce all'equazione di Liouville:

$$\frac{\partial f^N}{\partial t} = \{\mathcal{H}, f^N\}, \quad (16.2)$$

dove $\{A, B\}$ e' la parentesi di Poisson:

$$\{A, B\} = \sum_j \left(\frac{\partial A}{\partial r_j} \frac{\partial B}{\partial p_j} - \frac{\partial A}{\partial p_j} \frac{\partial B}{\partial r_j} \right).$$

Per descrivere le proprieta' macroscopiche del nostro sistema non e' necessario conoscere f^N . E' in genere sufficiente conoscere funzioni "densita' di probabilita'" di ordine piu' basso f^n con $n \ll N$, definite quindi in uno spazio n -dimensionale di ordine molto piu' basso.

$$\begin{aligned} f^n &\equiv f^n(\mathbf{r}_1 \dots \mathbf{r}_n, \mathbf{p}_1 \dots \mathbf{p}_n, t) \\ &= \frac{N!}{(N-n)!} \int f^N(\{\mathbf{r}\}, \{\mathbf{p}\}, t) d[N-n]. \end{aligned} \quad (16.3)$$

La funzione f^n contiene meno informazioni della f^N , essa da' una descrizione parziale del sistema. Essa rappresenta la probabilita' di trovare $n \ll N$ particelle in un dato volume dello spazio delle fasi, mentre le altre $(N-n)$ possono essere in qualunque altra zona. Per le quantita' macroscopiche il valore di n e' limitato a 2,3. Allora possiamo cercare l'equazione di moto di f^n ; nell'ipotesi di potenziale a coppie, questa equazione prende il nome di gerarchia *BBGKY* (*Bogolyubov, Born, Green, Kirkwood, Yvon*).

La forma di queste equazioni di moto per la funzione di distribuzione ridotta f^n e' piu' complicata di quella di Liouville. Supponiamo che la particella i sia sottoposta ad una forza esterna ed alla forza dovuta a tutte le altre particelle.

Consideriamo un sistema con Hamiltoniana:

$$\mathcal{H} = \sum_1^N \frac{p_i^2}{2m} + V(\{r_i\}), \quad (16.4)$$

la cui funzione di partizione e' data da:

$$Z = Z_N(V, T) = \frac{1}{h^{3N} N!} \int \dots \int e^{-\frac{H(\{p, q\})}{K_B T}} d\{p\} d\{q\}. \quad (16.5)$$

Ci limitiamo ad interazioni a coppie:

$$V(\{r_i\}) = V(r_i - r_j) \quad (16.6)$$

Dall'equazione di Liouville sia ha:

$$\frac{\partial f^N}{\partial t} + \frac{1}{m} \sum_i \mathbf{p}_i \cdot \frac{\partial f^N}{\partial \mathbf{r}_i} + \sum_i \mathbf{X}_i \cdot \frac{\partial f^N}{\partial \mathbf{p}_i} = - \sum_{ij} \mathbf{F}_{ij} \cdot \frac{\partial f^N}{\partial \mathbf{p}_i},$$

dove X_i e' la forza esterna che agisce sulla particella i , F_{ij} e' la forza sulla particella i dovuta alla particella j .

Tramite la definizione di f^n e tenendo conto delle simmetrie del sistema si arriva all'equazione gerarchica *BBGKY*:

$$\begin{aligned} \left\{ \frac{\partial}{\partial t} + \sum_i \left[\frac{1}{m} \mathbf{p}_i \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_i} + (\mathbf{X}_i + \sum_{j \neq i} \mathbf{F}_{ij}) \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_i} \right] \right\} f^n(t) \\ = - \sum_i \int F_{i,n+1} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_i} f^{n+1}(t) d\mathbf{r}_{n+1} d\mathbf{p}_{n+1}. \end{aligned} \quad (16.7)$$

Si nota subito che questa equazione e' esatta e quindi non utilizzabile senza fare approssimazioni perche' f^n e' legata a f^{n+1} . Consideriamo il caso piu' semplice, forse piu' importante, ($n = 1$):

$$\begin{aligned} \left[\frac{\partial}{\partial t} + \frac{1}{m} \mathbf{p}_1 \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_1} + \mathbf{X}_1 \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_1} \right] f^1(\mathbf{r}_1, \mathbf{p}_1, t) \\ = - \int \mathbf{F}_{12} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_1} f^2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2, t) d\mathbf{p}_2 d\mathbf{r}_2. \end{aligned} \quad (16.8)$$

La quantita' f^1 e' la probabilita' di trovare, al tempo t , la particella 1 nell'elemento di volume a 6 dimensioni $d^3 r d^3 p$, mentre f^2 e' la probabilita' congiunta di trovare una particella in $d^3 r d^3 p$ ed un'altra, sempre al tempo t in $d^3 r' d^3 p'$. Se scrivessimo l'equazione per f^2 troveremmo che essa si lega con f^3 e cosi' via. Bisogna ricorrere allora a delle approssimazioni per rompere questa catena gerarchica. Queste approssimazioni possono essere fatte a vari stadi.

Supponiamo di fare l'approssimazione al primo stadio, assumendo che le posizioni simultanee di due particelle non siano correlate; chiaramente questo vale solo a bassa densita' e sicuramente non in un liquido.

$$f^2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2, t) \sim f^1(\mathbf{r}_1, \mathbf{p}_1, t) f^1(\mathbf{r}_2, \mathbf{p}_2, t). \quad (16.9)$$

Si ottiene la cosiddetta equazione di *Vaslov* che va bene per sistemi a bassa densita' ed e' molto usata per trattare i plasmi. Ha una perfetta equivalenza con l'equazioni

di *Hartree* e con l'aggiunta dello scambio, si ottiene l'equazione di *Hartree-Fock* per trattare il gas di elettroni in un metallo o semiconduttore.

$$\left[\frac{\partial}{\partial t} + \frac{1}{m} \mathbf{p} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} + (\mathbf{X}(\mathbf{r}, t) + \mathcal{F}(\mathbf{r}, t)) \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}} \right] f^1(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) = 0; \quad (16.10)$$

la forza media \mathcal{F} agisce sulla particella in esame e rappresenta un'interazione media efficace di tutte le altre particelle.

$$\mathcal{F} = \langle \mathbf{F}(\mathbf{r}, t) \rangle = \int \mathbf{F}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') f^1(\mathbf{r}', \mathbf{p}, t) d\mathbf{r}' d\mathbf{p}'.$$

L'interpretazione fisica e' che la particella sotto esame si muova *approssimativamente* sotto l'azione della forza esterna piu' la forza media esercitata dalle altre particelle. Evidentemente questa approssimazione vale a bassa densita'; non puo' essere valida alla densita' del liquido dove le collisioni sono molto importanti e non ci si puo' limitare a tenere in conto solo in media delle forze fra particelle.

16.2 Equazione di Boltzmann.

Dalla gerarchia BBGKY si puo' derivare la celebre equazione *del trasporto di Boltzmann*, per la f^1 . Essa e' basata su due assunzioni che sono vere, rigorosamente, solo nel caso di gas rarefatti: i) esistano solo collisioni binarie, ii) la velocita' di una particella non sia correlata con la sua posizione (*chaos molecolare*). Sotto questa ipotesi l'equazione per f^1 prende la seguente forma ⁴⁴ :

$$\left[\frac{\partial}{\partial t} + \frac{1}{m} \mathbf{p} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} + [\mathbf{X}(\mathbf{r}, t) \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}}] \right] f^1(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) = \left(\frac{\partial f^1}{\partial t} \right)_{coll}; \quad (16.11)$$

l'ultimo termine, detto collisionale, viene scritto in forma approssimata, per sole collisioni binarie. Esso genera l'irreversibilita' del sistema.

Il calcolo del termine collisionale, rende difficile la risoluzione dell'equazione (16.11). Occorre una valutazione microscopica della probabilita' per unita' di tempo che, attraverso le collisioni tra i portatori o con impurezze o per interazione con il reticolo (creazione e distruzione di fononi) le particelle vengano portate nello stato considerato, ($\mathbf{p} = \hbar \mathbf{k}, \mathbf{r}$) o lascino questo stato per occupare gli altri stati disponibili. Nella nostra situazione possiamo assumere di essere molto vicini allo stato di equilibrio termico e di introdurre, in modo fenomenologico, un tempo di rilassamento. Questo tempo caratterizza un'evoluzione esponenziale

⁴⁴Per semplicita' chiamiamo f la funzione f^1 .

verso l'equilibrio: perche' l'ipotesi sia valida bisogna che questo tempo $\tau(\mathbf{k})$ sia, al solito, molto piu' grande dei periodi caratteristici delle particelle del sistema.

Si assuma allora:

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{coll} = -\frac{f(\mathbf{k}) - f_0(\mathbf{k})}{\tau(\mathbf{k})}, \quad (16.12)$$

$$f = f_0 + Ce^{-\frac{t}{\tau}}. \quad (16.13)$$

Il tempo di rilassamento $\tau(\mathbf{k})$ dipende dalla natura delle collisioni che ristabiliscono l'equilibrio. Esso deve essere determinato caso per caso. Si possono pero' fare alcune considerazioni generali. Sostituendo l'espressione (16.12) nella (16.11), in condizioni di stazionarieta', $(\frac{\partial f}{\partial t}) = 0$, si ottiene:

$$-\frac{f - f_0}{\tau} = \mathbf{v} \cdot \frac{\partial f}{\partial \mathbf{r}} + \frac{1}{\hbar} [\mathbf{X} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{k}}] f. \quad (16.14)$$

da cui:

$$f(\mathbf{k}, \tau) = f_0(\mathbf{k}, \mathbf{T}) - \tau \mathbf{v} \cdot \frac{\partial f}{\partial \mathbf{r}} - \tau \frac{1}{\hbar} [\mathbf{X} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{k}}] f. \quad (16.15)$$

L'equazione (16.15) puo' essere risolta con metodo iterativo. Al primo ordine (vicino all'equilibrio) si puo' scrivere:

$$f(\mathbf{k}, \tau) = f_0(\mathbf{k}, \mathbf{T}) - \tau \mathbf{v} \cdot \frac{\partial f_0}{\partial \mathbf{r}} - \tau \left(\frac{\mathbf{X}}{\hbar}\right) \cdot \frac{\partial f_0}{\partial \mathbf{k}}. \quad (16.16)$$

In presenza di una forza \mathbf{X} e di un gradiente di temperatura $(\frac{\partial T}{\partial \mathbf{r}})$ si puo' scrivere:

$$\frac{\partial f_0}{\partial \mathbf{r}} = \left(\frac{\partial f_0}{\partial E}\right) \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right) \left(\frac{\partial T}{\partial \mathbf{r}}\right), \quad (16.17)$$

insieme a:

$$\frac{\partial f_0}{\partial \mathbf{k}} = \left(\frac{\partial f_0}{\partial E}\right) \left(\frac{\partial E}{\partial \mathbf{k}}\right) = \left(\frac{\partial f_0}{\partial E}\right) \hbar \mathbf{v}. \quad (16.18)$$

Sostituendo nella (16.16) si trova che il gradiente di temperatura gioca lo stesso ruolo di una forza prodotta per esempio da un campo elettrico.

$$f(\mathbf{k}, \tau) = f_0(\mathbf{k}, \mathbf{T}) - \tau \mathbf{v} \cdot \left(\frac{\partial f_0}{\partial E}\right) \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right) \left(\frac{\partial T}{\partial \mathbf{r}}\right) - \tau \hbar \mathbf{v} \cdot \left(\frac{\partial f_0}{\partial E}\right) \left(\frac{\mathbf{X}}{\hbar}\right). \quad (16.19)$$

Torneremo in dettaglio su questo punto, trattando la conducibilita' elettrica.

17 La conducibilita' elettrica.

17.1 La conducibilita' degli elettroni in un modello classico.

Un materiale e' o non e' un metallo a secondo della sua risposta ad un campo elettrico. Infatti la resistivita' e' un parametro che varia di molti ordini di grandezza al variare dei materiali. Se tutti gli elettroni sono fortemente legati, un campo elettrico avra' effetti piccoli ed il materiale sara' un isolante. Se invece, un grande numero di elettroni e' libero di muoversi, si avra' un metallo. Consideriamo il tempo di permanenza vicino ad un singolo atomo:

$$\tau \simeq \hbar/\Delta\epsilon, \quad (17.1)$$

con $\Delta\epsilon$ larghezza della banda. Un criterio per il comportamento metallico e' che questo tempo sia piccolo rispetto al tempo caratteristico di oscillazione dei nuclei, dato dall'inverso della frequenza di Debye.

$$\tau \ll \omega_D^{-1}, \quad (17.2)$$

dove ω_D^{-1} varia fra 10^{-12} a 10^{-14} secondi.

Altra cosa determinante per caratterizzare la conduzione e' la posizione della superficie di Fermi rispetto al bordo della banda. Le due cose sono necessarie per avere un buon conduttore. Ricordarsi che la banda e' simmetrica nello spazio \mathbf{k} in assenza di campo applicato. Se una banda e' interamente riempita, occorre vincere il "gap" di energia per portare un elettrone nella banda superiore e quindi la mobilita' degli elettroni non e' permessa. In questo caso l'insieme degli elettroni ha impulso totale nullo. Se invece la banda e' riempita parzialmente, gli elettroni si possono muovere.

Nel caso particolare dei metalli semplici, la banda e' riempita per meta' e si puo' descrivere il comportamento degli elettroni come quello di un gas di Fermi. Tuttavia, per una trattazione fenomenologica elementare della conducibilita' elettrica fu sufficiente pensare agli elettroni come particelle libere, classiche. La cosa e' abbastanza sorprendente se si ricorda invece che il calore specifico degli elettroni richiede una trattazione quantistica per poter spiegare quanti pochi elettroni partecipino.

Supponiamo ora che si applichi un campo elettrico E , nella direzione x . Si ha:

$$\ddot{x} = -\frac{eE}{m} \quad (17.3)$$

Poiche'

$$\dot{x} = \hbar q_x / m,$$

si avra' un cambiamento della componente x per ogni vettore d'onda:

$$\dot{q}_x = \frac{m}{\hbar} \ddot{x} = -\frac{eE}{\hbar}, \quad (17.4)$$

e quindi ogni elettrone viene accelerato fino a raggiungere una velocita':

$$v_x = -\frac{\hbar}{m} \delta q_x = -\frac{eE}{m} \tau_c, \quad (17.5)$$

dove τ_c e' il tempo fra due collisioni. La densita' di corrente elettrica e' data da:

$$J = -\rho_e e v_x = \frac{\rho_e e^2 \tau_c}{m} E, \quad (17.6)$$

dove ρ_e e' la densita' di carica elettronica. Dalla (17.6) otteniamo la conducibilita' σ e conseguentemente la legge di Ohm.

$$J = \sigma E; \quad \sigma = \frac{\rho_e e^2 \tau_c}{m}. \quad (17.7)$$

Questa legge e' ben verificata e da essa ne deriva che *tutti* gli elettroni partecipano alla conducibilita'. Nei metalli reali, la massa elettronica va sostituita con la massa efficace, si trova che la conducibilita' cresce per metalli di piccola massa e grandi tempi di collisione.

La buona verifica della (17.7) per i metalli e' un po' sorprendente perche' noi sappiamo che il gas di elettroni e' fortemente degenere e quindi solo T/T_F elettroni possono interagire con il reticolo, dato che i fononi hanno energie dell'ordine della temperatura di Debye. Infatti gli altri elettroni, che stanno all'interno della sfera di Fermi non possono interagire. ⁴⁵

In questo approccio "classico" il tempo τ_c , (tempo fra due collisioni) non e' riferito a particolari elettroni e a prima vista non coincide con il tempo di rilassamento τ introdotto nell'equazione di Boltzmann.

In realta' quello che si sposta a causa del campo applicato e' tutta la sfera di Fermi che prende una velocita' di deriva. ⁴⁶ Questa velocita' crescerebbe sempre piu' se non ci fossero processi di scattering con i fononi del reticolo che portano ad una situazione di moto uniforme di tutti gli elettroni. La sfera di Fermi si sposta cosi' con tutti gli elettroni con velocita' data dalla (17.5) dove pero'

$$\tau_c = \Lambda_c / v_F$$

⁴⁵Ricordarsi che $T_F \sim 10^5 K$ e che $\Theta_D \sim 3 \cdot 10^2 K$.

⁴⁶In assenza di un campo applicato che rompe la simmetria non vi e' corrente.

e' il rapporto fra il libero cammino medio e la velocita' degli elettroni sulla superficie di Fermi. Lo scattering con i fononi avviene solo con gli elettroni sul bordo della sfera di Fermi, perche' solo loro possono interagire. In questo processo di scattering e' determinante tener presente la definizione non univoca dell'impulso dell'elettrone nelle diverse zone di Brillouin. In questi processi e' essenziale che la banda non sia completamente riempita in modo da poter creare un'asimmetria nella distribuzione degli impulsi con conseguente deriva della sfera di Fermi. La corrente e' dovuta alla deviazione della distribuzione di Fermi dalla distribuzione d'equilibrio, ma lo spostamento globale della sfera di Fermi fa partecipare alla conduzione la totalita' degli elettroni.

Un aspetto interessante della (17.7) e' la possibilita' di valutare il libero cammino medio nel reticolo degli elettroni che giacciono sulla superficie di Fermi. Questo e' possibile se si identifica τ_c con il tempo medio fra una collisione e l'altra degli elettroni che stanno sulla superficie di Fermi. In questo modo si puo' scrivere:

$$\Lambda_F = v_F \tau_{0F} = v_F \tau_c, \quad (17.8)$$

dove Λ_F e' proprio il cammino che compiono questi elettroni nel reticolo. Si deve tener presente che nei metalli i liberi cammini medi sono dell'ordine di $5 \cdot 10^{-6} \text{ cm}$; in alcuni casi si sono misurati liberi cammini medi dell'ordine del centimetro in cristalli molto buoni (pochissimi difetti ed impurezze) ed a temperature molto basse (10^{-2} K). Tutto questo e' in accordo con la legge di Ohm (17.8) ed i dati sperimentali per i metalli. Infatti, la conducibilita' dei buoni metalli conduttori e' dell'ordine di $5 \cdot 10^{-17} \text{ u.e.s.}$ Le velocita' sul bordo della superficie di Fermi sono dell'ordine di 10^8 cm s^{-1} . Si ottiene dalla (17.7) $\tau \sim 10^{-14} \text{ s}$ e quindi $\Lambda_F \sim 10^{-6} \text{ cm}$. Tutto questo conferma il comportamento fortemente degenere e fermionico del gas di elettroni.

17.2 Trattazione quantistica

Procediamo al calcolo della conducibilita' mediante l'equazione di Boltzmann. La densita' di corrente e' data da:

$$\mathbf{J} = \frac{2e}{(2\pi)^3} \int_{\mathbf{k}} \mathbf{v} f(\mathbf{k}, \mathbf{r}) d^3k, \quad (17.9)$$

con il fattore di degenerazione 2 e la funzione di distribuzione $f(\mathbf{k}, \mathbf{r})$ di cui adottiamo la soluzione valida per piccole deviazioni dall'equilibrio (16.16).

Se la distribuzione fosse quella di equilibrio di Fermi $f_0(E)$ si avrebbe corrente nulla. In assenza di gradienti di temperatura e campi magnetici, usando la (16.18)

si ottiene:

$$f = f_0 - \tau[e\mathbf{E} \cdot \mathbf{v} \frac{\partial f_0}{\partial E}]. \quad (17.10)$$

Bisogna ricordare che la forza dovuta al campo elettrico e' $\mathbf{X} = e\mathbf{E}$ e che la velocita' degli elettroni e' data da $\mathbf{v} = (1/\hbar)(\partial E/\partial \mathbf{k})$.

Possiamo allora scrivere la (17.9):

$$\mathbf{J} = -\frac{2e^2}{(2\pi)^3} \int_k \tau \mathbf{v}(\mathbf{E} \cdot \mathbf{v}) \left(\frac{\partial f_0}{\partial E}\right) d^3k. \quad (17.11)$$

Si ricordi la definizione del tensore conducibilita' gia' espressa dalla (17.8):

$$\mathbf{J} = \sigma \cdot \mathbf{E} \quad (17.12)$$

Nei metalli semplici possiamo assumere che non ci siano anisotropie e quindi \mathbf{v} sia nella stessa direzione di \mathbf{E} .

$$\sigma = \frac{e^2}{4\pi^3} \int_k v^2 \tau \left(-\frac{\partial f_0}{\partial E}\right) d^3k. \quad (17.13)$$

Poiche', per il gas di elettroni, $T \ll T_F$, la variazione della distribuzione e' significativamente diversa da zero solo sulla superficie di Fermi dove si ha $f = 1/2$ e

$$\frac{\partial f_0}{\partial E} = -\frac{1}{4K_B T}. \quad (17.14)$$

Si puo' quindi porre,

$$\frac{\partial f_0}{\partial E} \sim \delta(E - E_F) \quad (17.15)$$

e trascurare la variazione di E_F con la temperatura, ($E_F(T) = K_B T_F$).

Risulta quindi provato che solo gli elettroni in prossimita' della sfera di Fermi contribuiscono ai processi di scattering che provocano la resistenza elettrica. Si ha quindi a che fare con un integrale superficiale sulla superficie di Fermi,

$$\sigma = e^2 \int_{S.F} v^2 \tau_F \rho_F dS. \quad (17.16)$$

La media del quadrato della velocita' da' $v^2 = v_F^2/3$. Ricordando che $v^2 \sim E$, l'espressione della densita' degli stati per un sistema di elettroni liberi (6.11) ed il valore della temperatura di Fermi (10.15), si ottiene:

$$\sigma = e^2 \tau_F \frac{2}{3m} \left[\frac{(2m)^{3/2}}{2\pi^2 \hbar^3}\right] E_F^{3/2} = \rho_e \frac{e^2 \tau_F}{m}, \quad (17.17)$$

che coincide con l'espressione (17.7) se si fanno coincidere tutti i tempi τ , τ_F e τ_c .

Questi tempi sono dello stesso ordine di grandezza dal momento che il numero di elettroni N e' grande. Infatti, in questo caso, durante il tempo τ il numero di collisioni totali e' cosi' grande che il sistema si porta in un altro stato mantenendo pero' la stessa energia media dal momento che essa fluttua di un ammontare pari a $N^{1/2}$.

La conducibilita' dipende da tutti gli elettroni, anche se solo quelli sulla sfera di Fermi scambiano energia e risimmetrizzano la superficie di Fermi.

I principali fenomeni che determinano il tempo di rilassamento τ sono lo scattering con le impurezze e lo scattering con le eccitazioni vibrazionali (fononi) del reticolo. Vi possono poi essere altre interazioni che sono importanti in casi speciali: vedi ad esempio l'interazione fra elettroni, responsabili della superconduttivita'. Scriviamo allora:

$$\frac{1}{\tau} \simeq \frac{1}{\tau_{imp}} + \frac{1}{\tau_{vibr}}, \quad (17.18)$$

Il contributo delle impurezze dipende molto poco dalla temperatura e persiste anche a temperature prossime allo zero (regola di Matthiessen ⁴⁷). Il suo contributo al rilassamento provoca la cosiddetta resistenza intrinseca che dipende evidentemente dal grado di purezza del materiale. Il contributo vibrazionale diminuisce con la temperatura anche se non si annulla completamente a causa delle fluttuazioni quantistiche (gli atomi in un solido non sono mai completamente fermi). La dipendenza dalla temperatura viene quindi dall'interazione con i fononi attraverso gli urti con gli elettroni.

Tutti gli urti in questione (con impurezze e con fononi) comportano la conservazione dell'impulso a meno di un vettore del reticolo reciproco in modo che si inverte la direzione dell'impulso degli elettroni e quindi la sfera di Fermi torni ad essere simmetrica.

Gli urti che causano la resistenza elettrica sono quelli che diminuiscono il numero di elettroni che hanno una componente della velocita' nella direzione del flusso. Contribuiscono quindi gli elettroni che vanno nella direzione del campo elettrico con energia superiore alla sfera di Fermi e quelli che vanno nello stesso verso, con energia leggermente inferiore all'energia di Fermi.

Vi e' il seguente andamento qualitativo con la temperatura:

⁴⁷Nel caso di impurezze magnetiche si ha un'interazione fra il momento magnetico dell'impurezza ed il momento magnetico degli elettroni di conduzione. Questo effetto provoca una risalita della resistenza con l'abbassarsi della temperatura, (effetto Kondo).

i) A basse temperatura, resistenza residua costante

$$R_I = \text{costante} .$$

ii) Ad alte temperature (molto maggiori della temperatura di Debye) la resistenza dipende dalla densita' dei fononi, che ad alta temperatura cresce linearmente con la temperatura:

$$R \sim T .$$

iii) A temperature intermedie, il calcolo e' abbastanza complicato. Qualitativamente si puo' tener conto che, sotto la temperatura di Debye, la densita' dei fononi e' funzione di T^3 . Resta da calcolare la probabilita' delle collisioni elettrone-fonone che sono in grado di risimmetrizzare la sfera di Fermi. Alle temperature piu' basse, i fononi hanno bassa energia e quindi occorrono tanti piu' urti quanto piu' bassa e' la temperatura. Un calcolo dettagliato mostra che questa probabilita' e' proporzionale a T^2 . Si ha quindi che a bassissima temperatura:

$$R = R_I + R_F T^5 .$$

18 La conducibilita' termica.

18.1 Conducibilita' termica nei metalli.

Ognuno di noi ha sperimentato che i metalli conducono il calore molto meglio degli isolanti; basta confrontare i manici di pentole di alluminio o foderati di plastica! Pertanto nei metalli vi e' un contributo elettronico ed uno vibrazionale, mentre il primo (molto piu' grande) e' assente negli isolanti. Si puo' fare un parallelo fra conduzione elettrica e conduzione termica, tenendo presenti le (16.16),(16.17),(16.18) dove si deduce che:

i) nella conduzione elettrica gli elettroni trasportano una carica e sotto l'azione della forza $e\mathbf{E}$.

ii) nella conduzione termica gli elettroni trasportano energia, dell'ordine $K_B T$, sotto l'azione di una forza proporzionale a $-\text{grad } K_B T$, dove la temperatura e' funzione del posto e quindi il sistema non e' in equilibrio.

iii) la velocita' di deriva degli elettroni \mathbf{v} e' proporzionale alla forza:

$$\mathbf{v} = \gamma \mathbf{f},$$

attraverso una costante che viene assunto essere la stessa.

Se ne deduce che la densita' di corrente \mathbf{J} e di flusso di calore ϕ , per un gas di elettroni di densita' ρ_e , sono dati rispettivamente da:

$$\mathbf{J} = \rho_e e \mathbf{v} = \rho_e e (\gamma e \mathbf{E}), \quad (18.1)$$

$$\phi = \rho_e K_B T \mathbf{v} = -K_B T \rho_e \gamma \text{grad } K_B T. \quad (18.2)$$

Le equazioni (18.1),(18.2) permettono di ricavare la conducibilita' elettrica e termica:

$$\sigma = e^2 \rho_e \gamma \quad (18.3)$$

$$\kappa = K_B^2 T \rho_e \gamma \quad (18.4)$$

Si vede che esiste un rapporto fra di loro, funzione della sola temperatura, indipendente dal metallo, che costituisce la legge di *Wiedemann, Franz e L.Lorenz*. Sperimentalmente si trova che questa legge e' valida a temperatura superiore a quella di Debye, come avviene per la legge di Dulong-Petit. Questa legge e' stata dedotta, nell'ipotesi che γ sia la stessa, cioe' che il meccanismo di trasporto sia lo stesso. Perche' γ sia lo stesso e quindi il meccanismo del trasporto sia lo stesso, bisogna fare alcune considerazioni qualitative per cui il libero cammino medio degli

elettroni abbia lo stesso contributo sia per la conducibilita' elettrica che per quella termica.

Prima di fare queste considerazioni, ricaviamo l'espressione della conducibilita' termica negli isolanti e nei conduttori. Si tenga presente che, a bassa temperatura, in un conduttore la conducibilita' termica e' dovuta principalmente agli elettroni, mentre il contributo delle vibrazioni diventa sempre piu' importante alle temperature piu' alte. Negli isolanti, ovviamente, il contributo alla conducibilita' termica proviene dai soli fononi.

18.2 Espressione generale della conducibilita' termica.

Si consideri per semplicita' un conduttore filiforme che possiede un gradiente di temperatura dT/dx . L'energia termica trasportata da una particella passando attraverso un'unita' di volume e':

$$Q = -c\Delta T, \quad (18.5)$$

dove c e' il calore specifico della singola particella. Il numero di particelle che traversa l'unita' di superficie nell'unita' di tempo e:

$$J = \rho v, \quad (18.6)$$

e quindi il flusso di calore:

$$\phi = -\rho cv\Delta T = -\rho cv\left(\frac{dT}{dx}\right)v\tau, \quad (18.7)$$

dove τ e' il tempo fra due collisioni delle particelle che trasportano il calore.

Chiamando con $\Lambda = v\tau$ dove $v^2 = 3 \langle v_x^2 \rangle$ e' la velocita' quadratica media, si ha:

$$\phi = -\frac{1}{3}\rho cv\Lambda\left(\frac{dT}{dx}\right). \quad (18.8)$$

Usando l'espressioni (16.17) e (18.2) si ha che il flusso di calore e' dato da:

$$\phi = -\kappa\frac{dT}{dx}. \quad (18.9)$$

Si ottiene quindi:

$$\kappa = \frac{1}{3}C_v v\Lambda, \quad (18.10)$$

dove C_v e' il calore specifico a volume costante riferito all'unita' di volume.

18.3 Conducibilita' termica degli elettroni.

Il contributo elettronico alla conducibilita' termica si ottiene considerando il flusso di energia termica

$$\Delta Q = (E - E_F),$$

portato dagli elettroni, anziche' il flusso di cariche nello scrivere la densita' di corrente (17.9). Si ricordi infatti che $E_F = \mu_F$ e' l'energia per aggiungere una particella nel sistema di fermioni a $T = 0$ e quindi $(E - E_F)$ e' l'energia termica trasferita dagli elettroni. Il flusso di calore (energia termica che attraversa l'area unitaria nell'unita' di tempo) e':

$$\vec{\phi} = \frac{1}{4\pi^3} \int \mathbf{v}(E - E_F) f(\mathbf{k}) d^3 k. \quad (18.11)$$

Vicino all'equilibrio si puo' usare l'espressione (16.16) insieme alla (16.17) scritta per la distribuzione di Fermi, ottenendo per un mezzo isotropo:

$$\kappa = \frac{1}{4\pi^3} \int \tau_F v^2 \frac{(E - E_F)^2}{T} \left(-\frac{\partial f_0}{\partial E}\right) d^3 k. \quad (18.12)$$

A bassa temperatura, ripetendo i soliti ragionamenti fatti per la distribuzione di Fermi, si che $(E - E_F)^2 \sim K_B^2 T^2$ di modo che, facendo la solita media per il quadrato della velocita' si ha:

$$\kappa = \frac{1}{4\pi^3} \frac{1}{3} \pi^2 K_B^2 T \int_{S.F.} v^2 \tau_F \rho_F dS. \quad (18.13)$$

Se il tempo di rilassamento e' lo stesso, (questo avviene solo alle temperature piu' alte), risulta provata la legge di Wiedemann-Franz-Lorenz:

$$\frac{\kappa}{\sigma} = \mathcal{L} T; \quad \mathcal{L} = \left(\frac{\pi^2}{3}\right) \left(\frac{K_B^2}{e^2}\right), \quad (18.14)$$

dove \mathcal{L} e' chiamato numero di Lorenz. Poiche' alle temperature piu' alte la resistenza elettrica cresce linearmente con T , la conducibilita' termica di un metallo tendera' verso un valore costante.

Alle basse temperature i tempi di rilassamento non sono piu' uguali, perche' i processi con cui gli elettroni intorno alla sfera di Fermi contribuiscono alla conducibilita' termica sono piu' numerosi e diversi da quelli della conducibilita' elettrica e si hanno cosi' deviazioni dalla legge. Infatti alla conducibilita' elettrica contribuiscono solo processi in cui l'impulso varia di un vettore del reticolo reciproco,

mentre nella conducibilita' elettrica ci sono processi dissipativi con variazioni del solo modulo dell'impulso.

Abbiamo visto che il gradiente di temperatura puo' essere considerato alla stregua di un campo applicato per un sistema di elettroni. E' quindi naturale che esistano effetti incrociati, come effetti di trasporto termico dovuti al campo elettrico, (*effetto Peltier*) ed effetti di trasporto elettrico dovuti a gradienti di temperatura, (*effetto Seebeck*) in aggiunta agli effetti diretti che abbiamo descritto.

18.4 Conducibilita' termica vibrazionale.

Riprendiamo in considerazione la (18.10) e calcoliamo il libero cammino medio dei fononi che trasportano il calore in un isolante in presenza di un gradiente di temperatura. Infatti all'equilibrio, data la simmetria della distribuzione degli impulsi \mathbf{q} la corrente e' nulla:

$$\mathbf{J} = \sum_{\mathbf{q}} = n_{\mathbf{q}}\mathbf{q}, \quad (18.15)$$

con $n_{\mathbf{q}}$ numero dei fononi.

In approssimazione armonica (ed in assenza di impurezze), i fononi non interagiscono e quindi non potrebbero riportare in equilibrio la distribuzione bosonica, quando e' soggetta ad un gradiente di temperatura.

Alle temperature piu' basse il processo che da' origine ad un cammino libero medio finito dei fononi e' dovuto all'impurezze ed e' praticamente costante. All'aumentare della temperatura diventano importanti le collisioni fra fononi, causate dai termini anarmonici nello sviluppo del potenziale.

Non tutte le interazioni fra fononi sono in grado di creare un impulso netto, in modo da avere una corrente nella direzione del gradiente di temperatura. Consideriamo un urto per cui due fononi danno origine ad un terzo fonone. La conservazione dell'energia porta a:

$$\omega_1 + \omega_2 = \omega_3, \quad (18.16)$$

mentre la quasi conservazione dell'impulso porta a:

$$\mathbf{q}_1 + \mathbf{q}_2 = \mathbf{q}_3 + \mathbf{G}, \quad (18.17)$$

con \mathbf{G} vettore del reticolo reciproco. I processi con $\mathbf{G} = 0$ detti *normali* non possono creare la corrente termica. Sono necessari i processi con $\mathbf{G} \neq 0$, detti di *umklapp*.

Per soddisfare la (18.16) e la (18.17) bisogna che l'impulso totale dei due fononi incidenti superi il vettore del reticolo reciproco. Se si prende l'approssimazione di Debye per la curva di dispersione dei fononi, il processo di umklapp puo' avvenire se l'energia di ciascuno dei due fononi incidenti e' dell'ordine di $\hbar\omega_q = K_B\Theta_D/2$. La densita' dei fononi interessati puo' essere assunta:

$$\bar{n} \sim e^{-\frac{\Theta_D}{2T}} \quad (18.18)$$

Descriviamo allora l'andamento della conducibilita' termica vibrazionale:

1) $T \sim 0$: il libero cammino medio e' dovuto alle impurezza ed e' praticamente costante. $\kappa \sim C_v \sim T^3$.

2) $0 < T < \Theta_D$: il libero cammino medio e' proporzionale ad \bar{n}^{-1} : $\kappa \sim C_v e^{\frac{\Theta_D}{2T}}$

3) $T \gg \Theta_D$: vale la legge di Dulong-Petit, il calore specifico e' costante, $\kappa \sim \bar{n}^{-1} \sim T^{-1}$

18.5 Trasporto di materia.

Concludiamo questa sezione con qualche cenno sul trasporto di materia, quando esso puo' essere collegato ad un gradiente della concentrazione n . La trattazione procede in modo simile a quanto fatto per i fononi, con il vincolo della conservazione delle particelle che non e' presente per i fononi che si possono creare e distruggere. Definita la densita' di corrente \mathbf{J} come il flusso di particelle che attraversa l'unita' di volume nell'unita' di tempo, deve valere la conservazione del numero:

$$\vec{\nabla} \cdot \mathbf{J} + \frac{\partial n}{\partial t} = 0, \quad (18.19)$$

insieme alla proporzionalita' della corrente con il gradiente della concentrazione:

$$\mathbf{J} = -D\vec{\nabla}n. \quad (18.20)$$

Le due equazioni ci permettono di legare la diffusione delle particelle a D , che nel caso isotropo prende il nome di coefficiente di diffusione. Nel caso generale si ha a che fare con un tensore.

Queste equazioni furono introdotto da Fick nel 1855. Esse presiedono tutti i fenomeni di trasporto di materia.

19 Lo stato liquido.

19.1 Liquidi e gas non perfetti.

Le transizioni di fase fra solido liquido e gas, per ogni sostanza, possono essere ottenute variando la temperatura T , la pressione P , ed il volume V (o la densità ρ). In linea di principio si possono studiare questi cambiamenti di stato - solidificazione, fusione, evaporazione, sublimazione, e così via - mettendo la sostanza in un termostato cilindrico con un pistone per variare la pressione. I risultati possono essere mostrati tramite vari tipi di diagrammi dei quali ne presentiamo due: (P,T) e (P,V) . Facciamo un esperimento a temperatura T costante partendo dalla zona a destra in basso in figura (isoterma a temperatura più bassa, sotto al punto triplo T_p). All'inizio la sostanza che è a bassa pressione ed a bassa densità si comporta come un gas perfetto:

$$PV = \text{costante} \quad (19.1)$$

Quando si raggiunge la curva di separazione, il gas comincia a condensare. Se si diminuisce il volume con il pistone la pressione rimane inalterata mentre solidifica una quantità sempre maggiore di gas. Quando tutta la sostanza è solidificata, l'isoterma diventa quasi verticale, perché il solido è poco comprimibile. Notare che in questo caso non si ha una zona dove esiste il liquido.

L'isoterma con $T > T_p$ ma sotto il punto critico, $T < T_c$ è di tipo differente. Se si aumenta la pressione, il gas condensa in un liquido, la pressione rimane costante fino a che si arriva al punto dove tutto il gas si è liquefatto. La sostanza è poi poco comprimibile fino al momento in cui essa comincia a solidificare ad una pressione piuttosto alta. Vi è un altro tratto orizzontale che corrisponde alla contrazione del liquido in solido. Infine l'isoterma diventa ripida quando tutta la sostanza diventa solida.

L'isoterma con $T = T_p$, nel diagramma PV è un'intera retta nella zona di coesistenza.

L'isoterma con $T > T_c$, che nel diagramma PV è ancora differente in quanto siamo sopra la temperatura critica che come è noto, è la temperatura al di sopra della quale non esiste il liquido. In questo caso il gas può essere compresso fino a densità molto alte prima che esso condensi direttamente in un solido.

Concludiamo dando alcuni dati per l'argon.

(Punto triplo 83.3 K. Punto critico 150.9 K). A 200 K si incontra la fase solida a 6000 Atm. Ricordare che 1 Atm. = $1.013 \cdot 10^6$ barie.

*Come affrontare il problema dei liquidi*⁴⁸.

Si vede dai dati precedenti che l'intervallo di temperatura nel quale esiste lo stato liquido e' piuttosto piccolo. Infatti esso va dal punto triplo (T_p) al punto critico (T_c). In temperatura assoluta e' tipicamente di $1 \div 2$. Invece il gas puo' esistere a tutte le temperature e lo stesso avviene per il solido purché la pressione cresca (ricordarsi che l'argon e' solido a 200 K a 6000 Atm.).

La teoria dello stato liquido presenta maggiori difficoltà rispetto allo stato gassoso o lo stato solido, perché non esiste in questo caso un modello limite paragonabile al gas perfetto o al solido in approssimazione armonica. Il liquido appare come uno stato intermedio della materia e come avviene in fisica per tutti gli stati intermedi, e' piuttosto difficile da trattare. Il primo scopo di una teoria dei liquidi e' quello di ricavare dai dati microscopici una equazione di stato che lega P e T con ρ attraverso la relazione:

$$F(P, T, \rho) = 0 \quad (19.2)$$

In queste note ci occuperemo solo dei liquidi classici, e fra questi, solo dei cosiddetti liquidi semplici.

Vediamo ora il criterio mediante il quale un liquido puo' essere trattato classicamente. Il parametro a cui riferirsi e' la lunghezza d'onda termica di De Broglie che alla temperatura T e' definita come:

$$\Lambda = h/p = h/(2mE)^{1/2} \quad (19.3)$$

poiché l'energia media e':

$$E_m = (3/2)KT$$

si ha:

$$\Lambda = \sqrt{h^2/(3mKT)} \quad (19.4)$$

questa quantita' va confrontata con la separazione fra le molecole, che e' dell'ordine:

$$a = \rho^{-1/3}$$

dal momento che si assume che in un liquido le particelle (atomi, molecole) siano a contatto. Se $\Lambda/a \ll 1$ il liquido puo' essere considerato classico. Al punto triplo ($T = T_{TP}$) si ha per esempio:

$H_2(14.05K) -$	$\Lambda/a = 1.4$
$Ne(24.50K) -$	$\Lambda/a = 0.37$
$Ar(84.00K) -$	$\Lambda/a = 0.11$

⁴⁸J.P.Hansen and I.R.Mc Donald: "Theory of Simple Liquids", Ac.Press 1986

$$Kr(116.6K) - \Lambda/a = 0.05$$

e quindi le correzioni quantistiche sono importanti solo per idrogeno e neon.

Attenzione! Come abbiamo già visto, si preferisce una definizione leggermente diversa di lunghezza d'onda di De Broglie che verrà usata da ora in poi:

$$\Lambda = \sqrt{h^2/(2\pi mKT)}. \quad (19.5)$$

Il vantaggio fondamentale nel trattare i liquidi come classici sta nel fatto che si possono separare i contributi di energia cinetica da quelli di energia potenziale. Notare che questi due contributi sono dello stesso ordine per i liquidi. In questo modo viene separato il contributo dovuto al modo termico delle particelle da quello dovuto all'interazione fra le particelle.

Possibili approcci alla descrizione dello stato liquido sono stati fatti partendo dallo stato solido e considerando che le vibrazioni abbiano un'ampiezza sempre crescente. Queste teorie non vanno troppo bene in generale; esse tendono a rendere il liquido *troppo solido* e non riescono a tener conto della diffusione sempre presente nel liquido. Un altro modo è quello di partire dal gas perfetto e fare sviluppi tipo *viriale* in termini della densità. Purtroppo questi metodi non vanno bene alla densità del liquido e servono solo per descrivere gas non perfetti anche a densità abbastanza alte. Infatti il raggio di convergenza della serie corrisponde ad una densità in cui il sistema è ancora nello stato di gas.

Classi di liquidi

I liquidi possono essere divisi in sei classi a secondo del tipo di forze interatomiche presenti:

a) molecole od atomi sferici, chimicamente inerti con interazioni di van der Waals (es. Ar, CH₄).

b) molecole biatomiche omonucleari, (es. H₂, N₂) simili alle precedenti, ma in più bisogna tener conto dei momenti di quadrupolo.

c) metalli semplici, (es Na, Hg) con forze coulombiane di lungo raggio ma schermate.

d) liquidi polari, (es. HBr) molecole con momento dielettrico proprio.

e) liquidi con legame idrogeno di cui è il miglior esempio l'acqua, il liquido più diffuso ed il più difficile da studiare.

f) liquidi composti da grosse molecole in cui sono importanti i moti interni degli atomi che compongono le molecole.

I casi più semplici sono a) e c) e questi liquidi vengono chiamati appunto *liquidi semplici*. Le loro forze di interazione sono di tipo isotropo. Inoltre noi faremo una grossa approssimazione che non è mai completamente giustificata nei liquidi reali;

assumeremo che l'interazione sia a coppie, cioè l'energia potenziale possa essere scritta come somma dell'energia potenziale delle coppie:

$$V = (1/2) \sum_{i,j} v_{i,j}(r_{i,j}). \quad (19.6)$$

E' bene ricordarsi che questo potenziale di interazione e' il potenziale efficace risultante dall'interazione elettrostatica fra tutti gli elettroni degli atomi formanti il fluido. Ovviamente la forza di Coulomb e' solo a coppie! Questo pero' e' il potenziale efficace fra molecole che, per l'approssimazione adiabatica, e' dovuto all'effetto medio degli elettroni e quindi puo' contenere termini a tre o piu' particelle.

19.2 Forze intermolecolari.

La caratteristica piu' importante del potenziale a coppie intermolecolare nei liquidi semplici e' la forte repulsione. Essa e' a corto raggio ed ha origine fisica dalla sovrapposizione degli orbitali elettronici. E' proprio questa repulsione che crea l'ordine a corto raggio caratteristico dello stato liquido. Notare che questa struttura non dipende fortemente dalla forma di questa forza repulsiva. La forza attrattiva agisce su una distanza piu' grande, varia lentamente con la distanza ed ha un ruolo minore nel determinare la struttura di un liquido, anche se il suo ruolo viene ritenuto essenziale per le caratteristiche termodinamiche e di trasporto del liquido.

Il piu' semplice modello di potenziale che caratterizza la struttura di un liquido risulta percio' quello formato da sfere dure (hard core).

$$V(r) = \infty; \quad (r < \sigma) \quad (19.7)$$

$$V(r) = 0; \quad (r > \sigma) \quad (19.8)$$

dove σ e' il diametro della sfera. "Sperimentalmente" la migliore realizzazione di questo modello si ha attraverso la simulazione al computer mediante la tecnica Monte Carlo e la Dinamica Molecolare. Da tali calcoli si vede che la struttura di un fluido di sfere dure non differisce molto da quella di un fluido con interazione piu' realistica, specialmente per un fluido semplice.

Un potenziale piu' realistico viene calcolato in dettaglio tramite la meccanica quantistica. La parte attrattiva viene ricavata da un'espansione multipolare di cui il primo termine e' l'interazione dipolo-dipolo, poi quadrupolo-quadrupolo e cosi' via. Il calcolo della parte repulsiva, piu' complicato, involve il principio di Pauli; tuttavia la repulsione puo' essere fenomenologicamente rappresentata da

una forma esponenziale: e^{-r/r_0} dove r_0 e' il parametro di interazione. In pratica, per ragioni di convenienza matematica, e' piu' utile rappresentare la repulsione con una legge di potenza $(1/r^n)$ con n compreso fra 9 e 15. Si arriva cosi', in prima approssimazione, al famoso potenziale di *Lennard-Jones*, [L-J,6-12]:

$$V(r) = 4\epsilon\left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6\right] \quad (19.9)$$

che descrive molto bene il comportamento dei gas nobili e di molecole sferiche come CH_4 . I parametri σ e ϵ possono essere misurati nella fase gassosa attraverso i coefficienti del viriale o da esperimenti di scattering in cui sono coinvolte collisioni. Naturalmente questo potenziale si riferisce alla coppia; nello stato liquido non vi sono soltanto interazioni a coppie, ma anche interazioni a piu' corpi che vengono cosi' trascurate. Tuttavia e' stato trovato che il termine a piu' corpi piu' importante (3 dipoli) nel caso dell'Argon liquido e' solo pochi per cento dell'interazione a coppie. Sempre per l'Argon liquido e' stato trovato che il vero potenziale a coppie ha una buca piu' profonda ed una coda piu' debole del [L-J,6-12]. Pero' vi e' un effetto di compensazione con il potenziale a tre corpi che finisce per far funzionare bene il potenziale dato dalla formula precedente! Ad ogni modo sono stati proposti potenziali piu' elaborati che rappresentano meglio le interazioni a due corpi, quali *Aziz*, *Barker*, mentre il potenziale proposto da *Teller* rimane a tutt'oggi una buona rappresentazione dell'interazione a tre corpi.

Molto diversa e' la situazione dei metalli liquidi. In principio l'interazione e' Coulombiana e quindi a lungo raggio. Vi e' pero' l'effetto di schermo degli elettroni all'interazione ione-ione. Non forniremo i dettagli del procedimento mediante il quale il potenziale efficace risulta avere una forte parte repulsiva, (r^{-12}) ed una profonda buca attrattiva.(Molto piu' profonda di quella dei gas nobili).

19.3 Metodi sperimentali per studiare i liquidi

I metodi sperimentali per studiare i liquidi si dividono in due categorie: misure di grandezze macroscopiche o microscopiche. In genere le quantita' microscopiche che si possono calcolare sono piu' sensibili al modello usato ed alle approssimazioni fatte, ma le quantita' macroscopiche possono essere misurate con una precisione molto piu' grande, in genere dell'ordine dell'uno per cento contro il dieci per cento per le quantita' microscopiche.

Le misure macroscopiche tipiche sono quelle termodinamiche di equilibrio e quelle dei coefficienti di trasporto.

Nel primo tipo di misure si ottengono dati sull'equazione di stato, *relazione* $f(P, V, T) = 0$ e misure di altre quantita' termodinamiche come calore specifico

ed energia interna. Ad esempio per l'Argon e' stata misurata l'equazione di stato in un grande intervallo di temperatura fino a pressioni di 7000 Atm. con grande accuratezza.

Le misure sui coefficienti di trasporto riguardano la viscosita', la misura dei coefficienti di diffusione, la misura della conducibilita' termica.

La maggior parte delle misure microscopiche viene fatta tramite esperimenti di scattering sia elastico che anelastico. Le tre tecniche piu' importanti, che si differenziano per le sorgenti impiegate sono, i raggi X (prodotti anche dalla luce di sincrotrone), neutroni (prodotti da reattori e sorgenti pulsate) e la radiazione coerente prodotta dal laser. La prima tecnica e' stata usata fin dall'inizio del secolo. Prima dell'avvento della luce di sincrotrone essa permetteva solo misure statiche dato che l'energia della radiazione incidente e' enormemente piu' grande dell'energia termica delle molecole del liquido e quindi era difficile poter misurare la variazione di frequenza dovuta allo scambio energetico fra i fotoni e le eccitazioni elementari nella materia.

I neutroni "termici", cioe' quelli con energia dell'ordine di $1/40eV$ hanno lunghezza d'onda di De Broglie dell'ordine di $10^{-8}cm$ e si prestano molto bene non solo per misurare la struttura (scattering elastico), ma anche per misurare l'energia e l'impulso trasferito (scattering anelastico) e avere cosi' informazioni sulla dinamica. Con questo mezzo e' possibile avere informazioni sulle fluttuazioni di grandezze nei liquidi a lunghezza d'onda paragonabile alla spaziatura fra molecole.

Lo scattering di luce coerente e' molto preciso anche se e' difficile poi estrarre l'informazione. Inoltre la luce ha una lunghezza d'onda dell'ordine di $4 \cdot 10^{-5}cm$, troppo grande rispetto alla spaziatura delle molecole.

Infine concludiamo con un breve cenno ad un quarto metodo che viene considerato "teorico" dagli sperimentali, ma "sperimentale" dai teorici: la simulazione al computer. Due sono i metodi impiegati, il metodo Monte Carlo e la Dinamica Molecolare. Il primo permette di ottenere valori all'equilibrio termodinamico, mentre il secondo permette di studiare anche processi dipendenti dal tempo.

Il metodo Monte Carlo consiste nel generare con regole prescritte una serie di punti nello spazio delle fasi che siano significativi in modo che le medie fatte con queste configurazioni (generalmente dell'ordine del milione) rappresentino una buona approssimazione della grandezza cercata. Il metodo ha avuto anche una estensione a problemi quantistici e tramite la tecnica del prolungamento analitico, puo' fornire, anche con grande dispendio di calcolo, e con grandi problemi di precisione, informazioni sulla dinamica.

La dinamica molecolare consiste invece nel risolvere l'equazioni di moto di un

sistema con un numero finito di particelle e di estendere il risultato al limite termodinamico. Ovviamente questo calcolo puo' essere fatto solo nel caso classico dove vale il concetto di traiettoria, cioe' dove si puo' conoscere ad ogni istante posizione ed impulso di ogni particella. Il numero di particelle impiegate e' limitato dalla dimensione del computer; generalmente e' dell'ordine 10^2 - 10^3 . In questo modo si possono calcolare le medie temporali di grandezze la cui lunghezza d'onda caratteristica e' dell'ordine delle dimensioni del sistema finito studiato. Tuttavia con la tecnica del *finite size scaling* si possono estrapolare i risultati ed avere informazioni per gli esponenti critici nelle transizioni di fase.

I vantaggi di tutti questi metodi numerici stanno nel fatto che l'interazione e' perfettamente nota, perche' messa *ad hoc* dall'esterno. In questo modo si possono verificare direttamente le assunzioni fatte per la meccanica statistica del sistema in esame.

20 Funzione di struttura, $g(\mathbf{r})$.

20.1 Misura della struttura tramite raggi X (o neutroni)

Supponiamo di fare un esperimento di spettroscopia di Bragg mediante raggi X, oppure un esperimento di scattering elastico di neutroni. In ogni caso la lunghezza d'onda di De Broglie del proiettile e' dell'ordine di 10^{-8} cm. Sia \mathbf{q}_0 il vettore d'onda incidente (impulso $\hbar\mathbf{q}_0$).

Rispetto all'origine presa sul campione un rivelatore posto a distanza \mathbf{R} , molto piu' grande delle dimensioni del campione, riceve quei raggi X che hanno vettore d'onda \mathbf{q} . Le energie termiche in gioco nel campione sono molto piu' piccole dell'energie dei fotoni dei raggi X (KeV) e quindi lo scattering e' elastico. Quindi il modulo del vettore d'onda incidente ed uscente e' lo stesso.

$$|\mathbf{q}| \simeq |\mathbf{q}_0|. \quad (20.1)$$

Allora l'impulso trasferito:

$$\Delta\mathbf{q} = \mathbf{q} - \mathbf{q}_0 \quad (20.2)$$

dipende solo dall'angolo fra il fascio incidente e quello diffuso. La dipendenza e':

$$\Delta q = 2q_0 \sin(\theta/2) \quad (20.3)$$

Al variare dell'angolo viene studiato lo scattering di raggi X.

Le considerazioni che faremo si possono applicare anche allo scattering elastico di neutroni termici, nel caso di fluidi composti dalle stesse sostanze con gli stessi isotopi.

L'onda incidente, ha un' ampiezza (complessa) che e' proporzionale nel punto \mathbf{r}_j a $\exp(i\mathbf{q}_0 \cdot \mathbf{r}_j)$. L'ampiezza del fascio diffuso che arriva al rivelatore e' proporzionale a:

$$e^{i\mathbf{q}_0 \cdot \mathbf{r}_j} \frac{e^{iq|\mathbf{R} - \mathbf{r}_j|}}{|\mathbf{R} - \mathbf{r}_j|} \quad (20.4)$$

Poiche' $\mathbf{R} \gg \mathbf{r}_j$, si puo' sviluppare al primo ordine nel termine riguardante la fase al numeratore, mentre al denominatore si puo' mettere tranquillamente R . Ricordando che il vettore d'onda diffuso e' nella stessa direzione di \mathbf{R} , si ottiene la seguente espressione per l'ampiezza dell'onda diffusa.

$$\frac{e^{iqR}}{R} e^{-i(\mathbf{q} - \mathbf{q}_0) \cdot \mathbf{r}_j} = \frac{e^{iqR}}{R} e^{-i\Delta\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_j}$$

e quindi sommando i contributi provenienti da tutte le parti del campione, allo stesso istante:

$$A' \frac{e^{iqR}}{R} \sum_j e^{-i\Delta\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_j} \quad (20.5)$$

dove A' tiene conto di tutti gli effetti dovuti alla nuvola elettronica.⁴⁹ Separando il contributo che viene dalla struttura, che proviene dai soli termini contenenti \mathbf{r}_j si ottiene:

$$A = A_0 \sum_j e^{-i\Delta\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_j} \quad (20.6)$$

L'intensita' istantanea e' proporzionale ad $|A|^2$. Tuttavia il tempo in cui viene rivelata la radiazione e' molto lungo rispetto al tempo delle fluttuazioni termodinamiche che e' dell'ordine di 10^{-13} secondi; infatti e' dell'ordine della frequenza di Debye della fase solida. Quello che noi riveleremo e' quindi una media sulle differenti configurazioni. La quantita' misurata dal rivelatore e' l'intensita' mediata su tutte le configurazioni che le particelle del fluido assumono durante il tempo di misura che puo' essere considerato infinito rispetto ai tempi di collisione.

$$I = \langle |A|^2 \rangle = |A_0|^2 \langle \left| \sum_j e^{-i\Delta\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_j} \right|^2 \rangle . \quad (20.7)$$

In questo modo abbiamo definito il parametro che misura *l'ordine* in un fluido che non e' fisso nel tempo, ma esiste solo *in media* e che, come vedremo, e' solo un ordine *locale*, estendendosi solo su una distanza dell'ordine di poche distanze atomiche. L'intensita' puo' essere scritta:

$$I = |A_0|^2 \langle \sum_{i,j} e^{-i\Delta\mathbf{q} \cdot (\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i)} \rangle . \quad (20.8)$$

Introducendo un'opportuna δ di Dirac e tenendo conto che la media riguarda solo le variabili del fluido, si puo' riscrivere l'espressione dell'intensita' in questo modo:

$$I = |A_0|^2 \int d^3\mathbf{r} e^{i\Delta\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} \langle \sum_{i,j} \delta(\mathbf{r} + \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) \rangle . \quad (20.9)$$

Questa espressione viene interpretata dicendo che l'intensita' rivelata e' proporzionale alla trasformata di Fourier della quantita':

$$\langle \sum_{i,j} \delta(\mathbf{r} + \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) \rangle .$$

⁴⁹Si dovrebbe considerare anche una dipendenza da $\Delta\mathbf{q}$ dovuta al fattore di struttura atomico $f(\mathbf{Q})$

Separiamo dalla somma i termini in cui $i = j$, che ovviamente non danno informazioni su come le N particelle sono correlate fra loro.

$$\langle \sum_{i,j} \delta(\mathbf{r} + \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) \rangle = \langle \sum_{i \neq j} \delta(\mathbf{r} + \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) \rangle + N\delta(\mathbf{r})$$

20.2 La funzione di distribuzione radiale.

Il primo termine a destra definisce la *funzione di distribuzione radiale* $g(r)$, che e' di fondamentale importanza per la determinazione della struttura di equilibrio di un liquido. Essa ci da' la probabilita' che, collocata una particella nell'origine, l'altra si trovi a distanza r con distribuzione isotropa (ricordarsi che trattiamo un liquido semplice). Dobbiamo tener presente infatti che la funzione δ da' un picco ogni volta che le due particelle sono a distanza r .

$$\rho g(r) = (1/N) \langle \sum_{i \neq j} \delta(\mathbf{r} + \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) \rangle, \quad (20.10)$$

ove $\rho = N/V$ e' la densita'. Fatte le opportune sostituzioni, si ottiene che l'intensita' dello scattering con un impulso trasferito $\mathbf{Q} = \Delta \mathbf{q}$, e' data da:

$$\begin{aligned} I(Q) &= |A_0|^2 N S(\mathbf{Q}) \\ S(\mathbf{Q}) &= [1 + \rho \int g(r) e^{i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}} d^3 \mathbf{r}]. \end{aligned} \quad (20.11)$$

Il caso $\mathbf{Q} = 0$, rappresenta lo scattering in avanti, che non puo' essere distinto dal fascio incidente. Inoltre, bisogna tener presente che il fascio e' monocromatico con una certa indeterminazione, e quindi esiste un valore minimo al disotto del quale non puo' essere misurato. Questo valore minimo dipende dal grado di monocromaticita' del fascio e dalla distanza a cui puo' essere messo il rivelatore senza perdere troppo in intensita'. Questo termine puo' essere sottratto dall'espressione di $I(Q)$ e si ottiene:

$$I(Q) = |A_0|^2 N [1 + \rho \int d^3 \mathbf{r} (g(r) - 1) e^{i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}}], \quad (20.12)$$

che permette di definire la *funzione di correlazione totale*, $h(r)$:

$$h(r) = g(r) - 1. \quad (20.13)$$

Facciamo ora qualche considerazione sul significato fisico della $g(r)$. In particolare esaminiamo il suo differente andamento per gas, solidi e liquidi. Assumiamo

per semplicità che anche nei solidi il potenziale sia isotropo e radiale, come nei cristalli di gas nobile o nei cristalli ionici. In ogni configurazione degli atomi del campione, si ha una risposta a δ ogni volta che la separazione è r e poi si media su ogni configurazione.

Per i gas perfetti è evidente che se una particella è nell'origine vi è uguale probabilità che l'altra si trovi in ogni punto dello spazio, e si ha perciò:

$$g(r) = 1 \quad (\text{gas perfetto})$$

e l'intensità dello scattering è costante per ogni valore di r :

$$I_{g.p.} = |A_0|^2 N. \quad (20.14)$$

Se le molecole del gas occupano un volume finito σ^3 la $g(r)$ sarà zero per $r < \sigma$. Se vi è anche un'interazione (attrattiva) fra le molecole (gas di van der Waals) si avrà una maggiore probabilità che le due molecole siano a distanza σ e la $g(r)$ comincia ad avere una struttura. L'interazione repulsiva impedisce alle due molecole di avvicinarsi a meno di distanze dell'ordine del diametro. Questa struttura si limiterà ad estendersi per i primi vicini.

Nei solidi cristallini la struttura è completamente ordinata, vi è infatti l'invarianza traslazionale per spostamenti multipli dei vettori del reticolo. Consideriamo una qualità chiamata *fattore di struttura*⁵⁰:

$$S(Q) = \frac{I(Q)}{I_{g.p.}} = 1 + \rho \int d^3\mathbf{r} e^{i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}} h(r). \quad (20.15)$$

Nel solido lo scattering da interferenza costruttiva solo quando $\mathbf{r} = \mathbf{r}_s$ con

$$\mathbf{r}_s = m\mathbf{a} + n\mathbf{b} + l\mathbf{c}.$$

e cioè

$$S(\mathbf{Q}) = 1 + (1/N) \sum_{m,n,l} e^{i\mathbf{Q} \cdot (m\mathbf{a} + n\mathbf{b} + l\mathbf{c})} \quad (20.16)$$

con le note condizioni di von Laue:

$$\mathbf{Q} \cdot \mathbf{a} = 2\pi o \quad \mathbf{Q} \cdot \mathbf{b} = 2\pi p \quad \mathbf{Q} \cdot \mathbf{c} = 2\pi q \quad (20.17)$$

già trovate per lo scattering elastico di raggi X o neutroni nei cristalli. La struttura ordinata del solido si mantiene anche a grande distanza. In assenza di dissipazione

⁵⁰ricordiamoci della parte di scattering in avanti e quindi dell'inserimento di $h(\mathbf{r})$ invece di $g(\mathbf{r})$

(ad esempio a temperatura molto bassa) la $g(r)$ e' costituita da una serie di righe con la forma di funzioni δ . Al crescere della temperatura le righe si allargano.

Nel liquido questa struttura permane con righe allargate, ma solo per un numero finito di vicini, con ampiezza sempre decrescente. A grandi distanze si ha $g(r) = 1$, non essendoci piu' alcun ordine. Riprendiamo in considerazione il fattore di struttura statico, che puo' essere misurato, determinando l'intensita' integrata (cioe' la quantita' di energia misurata dal rivelatore) in un esperimento di scattering; in questo caso, per ragioni sperimentali, e' meglio riferirsi ai neutroni. Consideriamo un liquido semplice, in questo caso il fattore di struttura dipende solo dal modulo di \mathbf{k}

$$S(k) = 1 + \rho \int e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} [g(r) - 1] d\mathbf{r}.$$

La forma di $S(k)$ riflette quella di $g(r)$, anche se una e' nel dominio dei vettori d'onda e l'altra dello spazio reale. Il primo picco di $S(k)$ riflette l'esistenza dell'ordine nell'intorno della particella presa in considerazione. Infatti, nel caso specifico avviene a $k_m = 1.43 \cdot 10^8 \text{cm}^{-1}$ che corrisponde ad una "distanza reticolare" di $l = 4.4 \cdot 10^{-8} \text{cm}$. La rapida decrescita della $g(r)$ a distanze piu' piccole del diametro delle particelle e' responsabile delle oscillazioni di $S(k)$ per k crescenti. A valori molto alti del vettore d'onda, $S(k)$ sonda la regione dove $g(r) = 0$ a causa del forte potenziale repulsivo e quindi $S(k) = 1$. Nel caso opposto ($k \rightarrow 0$), $S(k)$ riflette il comportamento in media della $g(r)$.

21 Meccanica statistica dei liquidi classici.

21.1 Insieme canonico ed integrale configurazionale.

Un insieme canonico e' una collezione di sistemi con un numero fisso di particelle a temperatura costante; consideriamo anche il volume costante. Il sistema e' mantenuto a temperatura T costante, pensandolo in debole interazione con una riserva o bagno termico enormemente piu' grande. A causa di questa interazione l'energia del sistema non e' costante ed e' soggetta a fluttuazioni.

Consideriamo un sistema con Hamiltoniana:

$$\mathcal{H} = \sum_1^N \frac{p_i^2}{2m} + V(\{r_i\}). \quad (21.1)$$

La funzione di partizione e' data da:

$$Z = Z_N(V, T) = \frac{1}{h^{3N} N!} \int \dots \int e^{-\frac{H(\{p, q\})}{K_B T}} d\{p\} d\{q\}. \quad (21.2)$$

Trattandosi di un liquido classico, il contributo cinetico puo' essere separato. Infatti nel caso di A e B funzioni:

$$e^{A+B} = e^A e^B.$$

Si ha allora ($\beta = \frac{1}{K_B T}$):

$$Z = \frac{1}{h^{3N} N!} \left[\int_0^\infty e^{-\frac{p_x^2}{2mK_B T}} dp_x \right]^{3N} Q_N(V, T), \quad (21.3)$$

dove $Q = Q_N(V, T)$ e' chiamato *integrale configurazionale* ed e' $3N$ -dimensionale.

$$Q = \int e^{-\frac{V(\{r_i\})}{K_B T}} d\{r_i\}. \quad (21.4)$$

Nel caso del gas perfetto $V(\{r_i\}) = 0$ questo integrale e' uguale al volume innalzato alla N . L'integrale rimane semplice per particelle in campo esterno, dal momento che diventa il prodotto di $3N$ integrali uguali. Se vi e' interazione, anche solo a coppie, l'integrale configurazionale diventa difficile da calcolare essendo un integrale a $3N$ dimensioni. Il metodo Monte Carlo riguarda proprio il calcolo di questo integrale per mezzo di opportuni campionamenti.

Per quanto riguarda la parte cinetica si ha:

$$\left[\int_0^{\infty} e^{\frac{-p_x^2}{2mKT}} dp_x \right]^{3N} = V^{-N} Z_{g.p}, \quad (21.5)$$

con

$$Z_{g.p} = \left[\int e^{\frac{-p^2}{2mKT}} d^3p d^3r \right]^N$$

e' la funzione di partizione di un gas perfetto.

Si ha allora:

$$Z = \frac{Z_{g.p}}{V^N} Q \quad (21.6)$$

$Z_{g.p}$ puo' essere facilmente calcolata, infatti:

$$\epsilon = p^2/(2m)$$

$$\begin{aligned} \int e^{\frac{-p^2}{2mKT}} d^3p &= 4\pi \int_0^{\infty} e^{-\beta\epsilon} p^2 dp \\ &= 4\pi\sqrt{2}(mKT)^{3/2} \int_0^{\infty} e^{-x} x^{1/2} dx \\ &= 4\pi\sqrt{2}\Gamma(3/2)(mKT)^{3/2}; \end{aligned} \quad (21.7)$$

dove, come e' ben noto dalla meccanica statistica classica, appare la funzione Γ di Eulero, ($\Gamma(3/2) = \sqrt{\pi}/2$). Introducendo la lunghezza d'onda termica di De Broglie:

$$\Lambda = \sqrt{h^2/(2\pi mKT)},$$

si ottiene una significativa espressione per:

$$Z_{g.p} = \frac{1}{N!} \left(\frac{V}{\Lambda^3} \right)^N, \quad (21.8)$$

che porta a scrivere l'espressione della funzione di partizione per particelle interagenti.

$$Z = \frac{Q}{\Lambda^{3N} N!} \quad (21.9)$$

L'energia libera e' composta di due parti; la parte relativa al gas perfetto piu' una parte di eccesso dovuta all'interazione.

$$F = F_{g.p} + F_{ecc} \quad (21.10)$$

$$F_{ecc} = NKT \log V - KT \log Q. \quad (21.11)$$

Quindi come si vede, nei liquidi classici, il problema e' ricondotto al *solo* calcolo dell'integrale configurazionale Q . Tutte le grandezze termodinamiche potranno essere scritte come somma di due parti, quella relativa al gas perfetto piu' la parte di eccesso dovuta all'interazioni.

21.2 Insieme gran canonico.

Nel gran canonico il numero di particelle e' una variabile del sistema; quindi si dovra' sommare anche su questo grado di liberta' per calcolare la funzione di gran partizione:

$$\mathcal{Z} = \sum_a e^{-\beta(E_a - \mu N_a)} = \sum_{N_a} e^{\beta\mu N_a} \sum_a e^{-\beta E_a}. \quad (21.12)$$

Definendo la fugacita':

$$z = e^{\beta\mu},$$

per ogni valore di N_a si ha

$$z^{N_a} \sum_a e^{-\beta E_a} = \frac{z^{N_a}}{N_a!} \int e^{-\beta E_a(p, q)} d\{p\} d\{q\}.$$

e quindi:

$$\mathcal{Z} = \sum_N \frac{z^N Q_N}{N! \Lambda^{3N}}. \quad (21.13)$$

21.3 Funzioni di distribuzione all'equilibrio.

In questo capitolo ci occuperemo di come e' possibile giungere ad un'equazione di stato $f(v, P, T) = 0$ dalla conoscenza delle funzioni di distribuzione, dato il potenziale di interazione fra le particelle. Considereremo un insieme canonico composto di N particelle; i risultati saranno diversi da quelli ottenibili nel gran canonico quando il numero di particelle varia ed il potenziale chimico e' costante, ma essi coincideranno nel limite termodinamico. Ricordiamo che in questo limite:

$$N \rightarrow \infty \quad V \rightarrow \infty \quad \rho = \text{cost.}$$

Infatti nel sistema canonico si definisce una $g_N(r)$

$$g_N(r) = \frac{V}{N(N-1)} \left\langle \sum_{i \neq j} \delta(\mathbf{r} + \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) \right\rangle, \quad (21.14)$$

che ovviamente coincide con la precedente $g(r)$ nel limite termodinamico. Ricordando il significato di media termodinamica, e tenendo presente che la parte cinetica non contribuisce alla media di grandezze configurazionali nei liquidi classici, si ha:

$$\langle \sum_{i \neq j} \delta(\mathbf{r} + \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) \rangle = \frac{1}{Q_N} \int \sum_{i \neq j} \delta(\mathbf{r} + \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) e^{-\beta V_N} d[N], \quad (21.15)$$

dove con $[N]$ si è voluto indicare l'integrazione sulle coordinate delle N particelle. Riferiamoci ora a variabili relative, dal momento che il potenziale V_N rappresenta l'interazione fra le particelle del liquido. Si consideri allora una variabile $\mathbf{r} = \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2$ e teniamola fissa, mentre integriamo sulle rimanenti $N - 1$ coordinate, si ha allora:

$$Q_N = \int e^{-\beta V_N} d^3 \mathbf{r}_1 d^3(|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1|) \dots d^3(|\mathbf{r}_N - \mathbf{r}_1|)$$

$$Q_N = V \int e^{-\beta V_N} d[N - 1]. \quad (21.16)$$

Ripetendo la stessa procedura di cambio delle variabili, tenendo presente il numero possibile di coppie di particelle, si trova:

$$\langle \sum_{i \neq j} \delta(\mathbf{r} + \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) \rangle = \frac{N(N-1)}{Q_N} V \int e^{-\beta V_N} d[N - 2],$$

e sostituendo si trova l'espressione fondamentale per :

$$g_N(\mathbf{r}) = \frac{V^2}{Q_N} \int e^{-\beta V_N} d[N - 2], \quad (21.17)$$

che ci dà proprio la probabilità che due particelle si trovino a distanza r per il liquido isotropo e a distanza \mathbf{r} per un cristallo.

Se si ricorda che la densità dipende da \mathbf{r} e':

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_j \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j), \quad \rho = N/V, \quad (21.18)$$

un altro modo di esprimere la $g(r)$ e'

$$\rho g(r) = \frac{1}{\rho} \langle \rho(0) \rho(r) \rangle \quad (21.19)$$

con $r \neq 0$.

Si può concludere che la $g(r)$ è la probabilità normalizzata di trovare una particella a distanza r se una particella è posta nell'origine. Essa è 1 quando

la distanza diventa molto grande indicando che non vi e' piu' correlazione fra le particelle. Bisogna porre attenzione sul fatto che $g(r)$ da' questa probabilita' *in presenza* delle altre particelle e quindi come si e' visto, richiede il calcolo di un integrale configurazionale per un sistema in interazione (problema a molti corpi). Quando la densita' tende a zero (ma non siamo piu' nel caso di un liquido!), la presenza delle altre particelle non influenza piu' il comportamento delle due particelle in esame e, come si puo' derivare anche dall'espressione della $g(r)$, si ha:

$$\lim_{\rho \rightarrow 0} g(r) = e^{-\beta v(r)} \quad (21.20)$$

Questa espressione e' valida solo a densita' ben al disopra del punto triplo (gas non perfetti, debolmente interagenti).

21.4 Funzione di distribuzione a piu' particelle.

Introduciamo, per prima cosa, il concetto di funzione di distribuzione a tre, o piu' particelle. Chiamando con $\mathbf{r}_{12} = \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2$ si definisce funzione di correlazione ad n particelle la funzione che ci da' la probabilita' che le particelle 1 e 2 siano a distanza r_{12} , le particelle 1 e 3 siano a distanza r_{13} e cosi' via.

$$g_N^n[n] \equiv g_N^n(\mathbf{r}_{12}, \mathbf{r}_{13}, \dots) \quad (21.21)$$

Estendendo quanto fatto per la $g_N(r)$, si ottiene:

$$g_N^n[n] = \frac{V^{n-1}(N-n)!}{N!} \times \left\langle \sum_{i \neq j \neq h \dots} \delta(\mathbf{r}_{12} + \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) \delta(\mathbf{r}_{13} + \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_h) \dots \right\rangle. \quad (21.22)$$

Definendo:

$$W_N^n = \frac{1}{V} \left\langle \sum_{i \neq j \neq h \dots} \delta(\mathbf{r}_{12} + \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) \delta(\mathbf{r}_{13} + \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_h) \dots \right\rangle,$$

e calcolando con la stessa procedura le medie, si trova:

$$W_N^n = \frac{N!}{(N-n)! Q_N} \int e^{-\beta V_N} d[N-n+1]$$

con

$$W_N^{n-1} = \frac{1}{N-n+1} \int W_N^n d^3 \mathbf{r}_3$$

e pertanto:

$$g(r) = \lim_{N \rightarrow \infty} g_N^2 = \frac{1}{V} \int g^3(\mathbf{r}_{12}\mathbf{r}_{13}) d^3\mathbf{r}_3. \quad (21.23)$$

Si ottiene così una *gerarchia* di equazioni che legano g^n a g^{n+1} che esprimono il fatto che si stanno trattando N particelle in interazione. La gerarchia può essere interrotta solo se si riesce a fare qualche ipotesi fisica per approssimare, ad un livello n -simo la g^n .

21.5 Equazione di stato

Attraverso la $g(r)$ è possibile ricavare l'equazione di stato del liquido a numero fissato di particelle. Per far questo dobbiamo partire dal calcolo del viriale delle forze \mathbf{F}_i .

$$\langle Vir \rangle = \lim_{\tau \rightarrow \infty} \int_0^\tau \sum \mathbf{r}_i(t) \cdot \mathbf{F}_i(t) dt. \quad (21.24)$$

Passando alla media statistica e tramite il teorema di equipartizione dell'energia, si ottiene:

$$\langle Vir \rangle = - \langle \sum m |\dot{\mathbf{r}}_i|^2 \rangle = -3NKT. \quad (21.25)$$

Il viriale può essere separato in due parti: quello dovuto all'interazione fra le particelle $\langle Vir^{int} \rangle$ e quello dovuto alle forze esterne. Quest'ultimo è un noto risultato della termodinamica e vale $-3PV$. Si ha quindi:

$$PV = NKT - \frac{1}{3} \langle Vir^{int} \rangle \quad (21.26)$$

$$\frac{\beta P}{\rho} = 1 - \frac{\beta}{3N} \langle \sum r_i \cdot \nabla V_N(\{r\}) \rangle \quad (21.27)$$

Come si vede questa espressione permette di ottenere l'equazione di stato, conoscendo il potenziale, *se siamo in grado* di fare la media. In genere questa è la cosa più difficile! Nel caso dei gas si può sviluppare il secondo termine a destra ed ottenere il ben noto sviluppo in coefficienti del viriale.

Consideriamo il caso in cui il potenziale sia a coppie.

$$V_N(\{r^N\}) = \sum_{i>j} v(r_{i,j}).$$

Mostriamo ora che, in questo caso, possiamo ottenere un'equazione di stato in termini del potenziale V_N e della sola $g(r)$, per semplicità sempre con l'ipotesi di forze centrali.

$$\frac{\beta P}{\rho} = 1 - \frac{\beta}{3N} \frac{N(N-1)}{2} \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 r_{12} v'(r_{12}) \mathbf{A}_{12},$$

con

$$\mathbf{A}_{12} = \left(\frac{1}{Q_N} \int e^{-\beta V_N} d[N-2] \right).$$

da cui deriva:

$$\frac{P}{\rho K T} = 1 - \frac{2\pi\rho}{3KT} \int_0^\infty g(r)v'(r)r^3 dr. \quad (21.28)$$

Il risultato finale ha una forma apparentemente semplice e rappresenta l'equazione di stato del fluido, nell'ipotesi di aver assegnato un potenziale a coppie. La semplicità è apparente perché richiede la conoscenza della $g(r)$, che a sua volta richiede integrazioni su un numero enorme di variabili interagenti. Il problema fondamentale è di nuovo il calcolo della $g(r)$ per conoscere la termodinamica del fluido. Si noti che per densità tendente a zero si ritrova l'equazione di stato del gas perfetto. Al crescere della densità, come vedremo, la $g(r)$ stessa ammette uno sviluppo in termini di ρ e si ottengono i coefficienti del viriale.

Sempre nel caso di potenziale a coppie, ricordando che il numero di particelle comprese fra r e $r + dr$ è $\rho g(r)4\pi r^2 dr$ si può calcolare l'energia interna del fluido trovando:

$$U = (3/2)NKT + (N\rho/2)4\pi \int_0^\infty v(r)g(r)r^2 dr. \quad (21.29)$$

Scriviamo ora la funzione di correlazione $g(r)$ nel gran canonico. Dovremo mediare anche sul numero di particelle,

$$\begin{aligned} \langle \sum_{i \neq j} \delta(\mathbf{r} + \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) \rangle &= \frac{1}{\mathcal{Z}} \sum_N \frac{z^N N(N-1)V}{N!\Lambda^{3N}} \times \\ &\times \int e^{-\beta V_N} d[N-2]. \end{aligned}$$

Si ottiene:

$$g(r) = \frac{1}{\rho^2 \mathcal{Z}} \sum_N \frac{z^N N(N-1)}{N!\Lambda^{3N}} \int e^{-\beta V_N} d[N-2]. \quad (21.30)$$

Calcoliamo adesso la quantità:

$$\begin{aligned} \int g(r)d^3r &= \frac{1}{\rho^2 \mathcal{Z}} \sum_N \frac{z^N N(N-1)}{N!\Lambda^{3N}} \int e^{-\beta V_N} d[N-1] \\ &= \frac{1}{\rho^2 \mathcal{Z}} \sum_N \left[\frac{z^N Q_N N(N-1)}{N!\Lambda^{3N}} \right]. \end{aligned}$$

Tenendo conto che:

$$\frac{1}{\mathcal{Z}} \sum_N \left[\frac{z^N Q_N N(N-1)}{N! \Lambda^{3N}} \right] = \langle N(N-1) \rangle .$$

e che:

$$\langle N(N-1) \rangle = \langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2 + \langle N \rangle^2 - \langle N \rangle ,$$

ricordando la definizione termodinamica del coefficiente di comprimibilita' isoterma:

$$\chi_T = \frac{1}{\rho K T} \frac{\langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2}{\langle N \rangle} ,$$

si ottiene la cosiddetta *equazione di stato delle fluttuazioni*:

$$1 + \rho \int [g(r) - 1] d^3 r = \rho K T \chi_T . \quad (21.31)$$

Questa e' un'altra equazione fondamentale che lega la quantita' macroscopica χ_T alla funzione di correlazione delle coppie; viene chiamata anche equazione della comprimibilita'. Teniamo presente che essa e' stata ricavata senza l'ipotesi del potenziale a coppie. Insieme all'equazione di stato, trovata precedentemente puo' servire proprio a verificare se il potenziale del fluido in esame ha proprio questa proprieta'.

Inoltre se teniamo presente l'espressione del fattore di struttura statico, $S(k)$ si trova

$$S(0) = \rho K T \chi_T . \quad (21.32)$$

Questa equazione e' di vitale importanza negli esperimenti di spettroscopia neutronica, specialmente al punto critico dove il coefficiente di comprimibilita' presenta una divergenza.

22 I coefficienti del viriale.

22.1 Potenziale delle forze medie.

E' intuitivo pensare che la probabilita', espressa dalla $g(r)$, di trovare una particella a distanza r quando l'altra e' nell'origine, dipenda da un potenziale efficace $\phi(r)$ medio che tenga conto e dell'interazione fra le due particelle $v(r)$ e dell'effetto di tutte le altre particelle presenti. Quest'ultimo diventa sempre piu' importante quando la densita' cresce e le particelle si addensano. Allora, per $\rho \rightarrow 0$ si avra' $\phi(r) \rightarrow v(r)$ ed di conseguenza:

$$\lim_{\rho \rightarrow 0} g(r) = e^{-\beta\phi(r)} = e^{-\beta v(r)}. \quad (22.1)$$

Cerchiamo di capire meglio il significato di $\phi(r)$. Riferiamoci all'insieme canonico e consideriamo quindi $g_N(r)$ facendo poi il limite per $N \rightarrow \infty$. Si ha come definizione:

$$\phi_N(r) = -KT \log[g_N(r)] \quad (22.2)$$

Il significato fisico di questo potenziale efficace puo' essere facilmente compreso se si calcola:

$$\mathbf{F}_{r_{12}} = -\frac{\partial\phi_N(r)}{\partial\mathbf{r}_1} = \frac{KT}{g_N(r)} \frac{\partial g_N(r)}{\partial\mathbf{r}_1};$$

questa quantita' puo' essere interpretata come la forza sulla particella 1, se la particella 2 viene tenuta fissa e si media su tutte le configurazioni delle particelle rimanenti. Infatti:

$$\mathbf{F}_{r_{12}} = -\frac{\int (\partial V_N / \partial \mathbf{r}_1) e^{-\beta V_N} d[N-2]}{\int e^{-\beta V_N} d[N-2]}.$$

Il significato fisico di $\phi_N(r)$ dato dall'eq. 22.2 appare chiaro; esso e' il potenziale delle forze medie. Tuttavia esso e' generalmente un oggetto *molto* piu' complicato del potenziale di interazione fra 1 e 2, dal momento che coinvolge anche gli effetti di interazione con tutte le altre particelle presenti.

22.2 Espansione del viriale.

I dati sperimentali per un'equazione di stato in un fluido sopra al punto triplo, sono ben riprodotti da un'espansione in termini della densita' nota come espansione del *viriale*.

$$\frac{\beta P}{\rho} = \sum_j B_j(T) \rho^{j-1} \quad (22.3)$$

Le quantità $B_j(T)$ sono chiamate coefficienti del viriale e sono funzioni della temperatura eccetto $B_1 = 1$. Infatti questo è l'unico coefficiente che rimane nel caso del gas perfetto. A bassa densità l'equazione di stato richiede la conoscenza di pochi coefficienti: talvolta basta il solo B_2 . Daremo qui una derivazione abbastanza euristica di B_2 , nel caso di fluidi semplici ad un solo componente, con forze centrali a coppie.

Definiamo le funzioni (*di Mayer*),

$$e(r_{ij}) = e^{-\beta v(r_{ij})} ; \quad f(r_{ij}) = e(r_{ij}) - 1$$

L'integrale configurazionale Q_N si riscrive nel seguente modo:

$$Q_N = \int \prod_{i < j} [f(r_{ij}) + 1] d[N].$$

Notiamo che per un gas perfetto $f(r_{ij}) = 0$ perché $v(r_{ij}) = 0$. Nei gas reali invece $f(r_{ij}) \rightarrow 0$ per $r_{ij} \rightarrow \infty$ dal momento che l'interazione si deve annullare a grandi distanze. Dal momento che siamo interessati al primo coefficiente del viriale, possiamo assumere che la $f(r_{ij})$ sia diversa da zero solo in un piccolo campo delle variabili \mathbf{r}_i ed \mathbf{r}_j , in modo da trascurare sovrapposizioni e poter prendere così solo termini che contengono una sola $f(r)$. Questo significa proprio che si considerano solo interazioni a due corpi fra le particelle del fluido. Si ottiene:

$$Q_N = \int [1 + \sum_{i < j} f(r_{ij})] d[N] = V^N + \frac{N(N-1)}{2} V^{N-1} I_2; \quad (22.4)$$

$$I_2 = \int f(r) d^3 r.$$

Se il potenziale decresce più velocemente di r^{-3} , I_2 non dipende dalla densità; l'energia libera aggiuntiva a quella del gas perfetto è:

$$F_{ecc} = \frac{N(N-1)}{2V} I_2;$$

da cui nel limite termodinamico:

$$\begin{aligned} \frac{\beta P}{\rho} &= -\frac{V}{N} \left(\frac{\partial \beta F}{\partial V} \right) \simeq 1 + B_2(T) \rho \\ B_2(T) &= -\frac{1}{2} \int f(r) d^3 r = -2\pi \int_0^\infty (e^{-\beta v(r)} - 1) r^2 dr. \end{aligned} \quad (22.5)$$

Se si assumeva subito di aver un potenziale di interazione a due corpi, si poteva ricavare $B_2(T)$ direttamente dall'equazione di stato trovata precedentemente [Eq.21.28]. Infatti, si puo' inserire nell'espressione il limite di bassa densita' per la $g(r) = e^{-\beta v(r)}$ ed ottenere:

$$\begin{aligned} \frac{\beta P}{\rho} &= 1 + \frac{2}{3} \pi \rho \beta \int_0^{\infty} \frac{dv(r)}{dr} e^{-\beta v(r)} r^3 dr \\ &= 1 - \frac{2}{3} \pi \rho \int_0^{\infty} d(e^{-\beta v(r)}) r^3 dr. \end{aligned} \quad (22.6)$$

Integrando per parti si ritrova $B_2(T)$ trovato precedentemente nell'Eq.22.5, tenendo conto che $f(r) \rightarrow 0$ per grandi distanze.

Consideriamo il potenziale di Lennard-Jones ed introduciamo i due ben noti parametri adimensionali:

$$r^* = \frac{r}{\sigma} \quad ; \quad T^* = \frac{KT}{\epsilon}.$$

Si ha la seguente relazione universale:

$$\frac{B_2(T^*)}{\sigma^3} = -2\pi \int_0^{\infty} r^* \{ e^{[-\frac{4}{T^*}(r^{*-12} - r^{*-6})]} - 1 \} r^* dr^*. \quad (22.7)$$

Per $T^* \ll 1$, la parte attrattiva domina ed il coefficiente B_2 e' negativo. Per $T^* \gg 1$ domina invece la parte repulsiva e B_2 e' positivo. La temperatura per cui $B_2=0$, ($T^* = 3.42$) viene chiamata *temperatura di Boyle*, e nell'argon e' 410K, ovviamente molto piu' alta dei valori dove l'argon si presenta allo stato liquido.

22.3 Cenno sui termini successivi.

Nel calcolare $B_2(T)$ attraverso l'integrale configurazionale Q_N , abbiamo trascurato tutti i termini che contenevano piu' di una funzione di Mayer, cioe' termini del tipo:

$$\frac{N(N-1)(N-2)}{6} V^{N-2} \int f(r_{12})f(r_{13}) d\mathbf{r}_{12}d\mathbf{r}_{13} + \mathcal{O}(\rho)$$

Inoltre anche nel calcolo del termine contenente una sola $f(r)$, poiche' calcolavamo $B_2(T)$, abbiamo sviluppato la parte a due corpi in serie della densita' e ci siamo arrestati al primo termine. In questo modo abbiamo preso l'espressione della $g(r) = e^{-\beta v(r)}$ a densita' tendente a zero. L'espansione del viriale ha una giustificazione rigorosa ed e' stata oggetto di molti studi. I termini successivi possono

essere calcolati con tecniche diagrammatiche e di derivata funzionale che prendono il nome di *cluster -expansions*. Il numero dei termini da calcolare cresce al crescere dell'ordine in densita' in modo esponenziale, rendendo sempre piu' complicato, lungo e...noioso andare avanti. Tuttavia, anche se uno procedesse a tutti gli ordini, una stima effettuata del raggio di convergenza della serie (pero' quasi sicuramente e' asintotica!) dice che l'espansione non permette di descrivere il comportamento del sistema a tutte le densita'.

Interessanti risultati vengono dai calcoli fatti per le sfere dure. Sia d il diametro della sfera, la massima densita' si ha quando si ha il massimo impacchettamento che, dalla fisica dello stato solido, avviene per densita' $\rho_0 = \sqrt{2}/d^3$ corrispondente al cristallo cubico a facce centrate e alla struttura esagonale compatta. La transizione liquido-solido avviene a $\rho \simeq 0.76\rho_0$. Si definisce il fattore di impacchettamento:

$$\eta = \frac{1}{6}\pi\rho d^3$$

e si ha un'espansione del viriale del tipo:

$$\frac{\beta P}{\rho} = 1 + \sum_j \mathcal{B}_j \eta^j. \quad (22.8)$$

La transizione avviene per $\eta \simeq 0.5$ ed il suo massimo valore e' $\eta = 0.74$.

Sono stati calcolati 7 termini di questa serie, poi e' stata estrapolata un'espressione (*Carnahan-Starling*):

$$\frac{P}{\rho K T} = \frac{1 + \eta + \eta^2 - \eta^3}{(1 - \eta)^3}$$

Il calcolo della $g(r)$ del liquido ed eventualmente della sua equazione di stato richiedono una tecnica diversa, non basata su uno sviluppo perturbativo in termini della densita'.

22.4 Approccio alla struttura dei liquidi

I metodi in questione sono basati sull'ipotesi di trovare un'equazione in forma chiusa per la $g(r)$, anche se approssimata, che riesca a descrivere l'ordine a corto raggio del liquido. Bisogna anche notare che le particelle nel liquido sono fortemente interagenti. Infatti la parte di potenziale che caratterizza il comportamento delle particelle nella fase liquida e' il potenziale fortemente repulsivo, tipo sfere dure. In prima approssimazione un liquido puo' essere infatti pensato come un insieme di sfere dure a stretto contatto fra di loro. Il modello delle sfere dure costituisce *il sistema imperturbato* da cui partire per inserire poi potenziali piu'

realistici. A titolo di esempio viene mostrata in figura la $g(r)$, calcolata attraverso la simulazione al computer, per un sistema di sfere dure e per un sistema di particelle interagenti tramite un potenziale di Lennard-Jones. Come si vede la differenza e' "molto piccola"; anche se questa espressione non e' molto significativa, perche' bisogna sempre specificare a quale quantita' siamo interessati e con che precisione la vogliamo determinare. *Vedere Figura 13.*

Tutte le equazioni per la $g(r)$ nello stato liquido sono basate su la forma fondamentale che abbiamo trovato in precedenza:

$$\log g(r) + \frac{v(r)}{KT} = w(r)$$

che proviene dal fatto che $g(r)$ coinvolge l'integrale della funzione di distribuzione a tre particelle e cosi' via. L'idea e' di esprimere $w(r)$ in termini della $g(r)$ stessa, anche se in maniera approssimata. In questo modo, non si fa piu' uno sviluppo in termini della densita', ma per lo meno prenderemo in considerazione alcuni contributi a tutti gli ordini in ρ .

Accenneremo qui all'equazione di *Yvon-Born-Green* che e' stata la prima ad essere introdotta. Anche se le successive equazioni (*hypernetted chain* e *Percus-Yevick*) danno risultati migliori, essa ha un significato fisico abbastanza chiaro.

22.5 Equazione di Yvon-Born-Green.

Ripartiamo dall'equazione che da' la forza fra le particelle 1 e 2:

$$-\frac{\partial \phi_N(r_{12})}{\partial \mathbf{r}_1} = -\frac{\int (\partial V_N / \partial \mathbf{r}_1) e^{-\beta V_N} d[N-2]}{\int e^{-\beta V_N} d[N-2]}, \quad (22.9)$$

e che definisce il potenziale $\phi_N(r)$. La forza qui risulta non solo dall'interazione diretta fra le due particelle $v(r_{12})$, ma anche dall'influenza che queste due particelle hanno sulle possibili correlazioni, mediate termodinamicamente, delle altre particelle. E' proprio questa influenza che causa le successive oscillazioni della $g(r)$; nel caso del gas diluito, ($\phi(r) = v(r)$), queste oscillazioni infatti non sono presenti.

Assumiamo che valga l'additivita' a coppie. Allora:

$$V_N = v(r_{12}) + v(r_{13}) + \dots v(r_{1N}) + \text{termini senza } \mathbf{r}_1,$$

in questo modo:

$$\frac{\partial V_N}{\partial \mathbf{r}_1} = \frac{\partial v(r_{12})}{\partial \mathbf{r}_1} + [(N-2) \text{ termini tipo } \frac{\partial v(\mathbf{r}_{ij})}{\partial \mathbf{r}_1}].$$

Sostituendo nell'eq. (22.9) il numeratore del termine a destra diventa:

$$\begin{aligned} \frac{\partial v(r_{12})}{\partial \mathbf{r}_1} \int e^{-\beta V_N} d[N-2] \\ + (N-2) \int \frac{\partial v(r_{13})}{\partial \mathbf{r}_1} d^3 \mathbf{r}_3 \int e^{-\beta V_N} d[N-3]. \end{aligned}$$

Ricordando le definizioni che portano alla funzione di distribuzione a tre particelle, si ottiene:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \phi_N(r_{12})}{\partial \mathbf{r}_1} = \frac{\partial v(r_{12})}{\partial \mathbf{r}_1} \\ + \frac{\int (\partial v(r_{13})/\partial \mathbf{r}_1) W_N^3(\mathbf{r}_{12}\mathbf{r}_{13}) d^3 \mathbf{r}_3}{W^2(r_{12})}. \end{aligned} \quad (22.10)$$

Questa equazione non e' in forma chiusa perche' $W_N^3(r_{12}r_{13})$ e' legato alla funzione di distribuzione a tre particelle $g^3(r_{12}r_{13})$ che puo' essere connessa con un potenziale efficace a tre corpi:

$$\phi_N^3 \equiv -KT \log g_N^3 \quad (22.11)$$

Se si fa la seguente approssimazione di sovrapposizione (*Kirkwood*):

$$\phi_N^3 = \phi_N(r_{12}) + \phi_N(r_{13}) + \phi_N(r_{23}), \quad (22.12)$$

essa corrisponde ad esprimere g_N^3 in termini di g_N :

$$g_N^3 = g_N(r_{12})g_N(r_{13})g_N(r_{23}) \quad (22.13)$$

e quindi si ottiene l'espressione di W_N^3 da sostituire;

$$W_N^3 = \frac{1}{\rho^3} W_N^2(r_{12})W_N^2(r_{13})W_N^2(r_{23}).$$

Tramite questa espressione approssimata per W_N^3 si ha:

$$\frac{\partial \phi_N(r_{12})}{\partial \mathbf{r}_1} = \frac{\partial v(r_{12})}{\partial \mathbf{r}_1} + \rho \int \frac{\partial v(r_{13})}{\partial \mathbf{r}_1} g_N(r_{13})g_N(r_{23}) d^3 \mathbf{r}_3.$$

Questa e' l'equazione integrale cercata per la $g(r)$ nell'approssimazione di sovrapposizione di Kirkwood. Infatti nel limite termodinamico, si ottiene proprio:

$$\frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_1} \left[\log g(r) + \frac{v(r)}{KT} \right] = -\frac{\rho}{KT} \int \frac{\partial v(r_{13})}{\partial \mathbf{r}_1} g(r_{13})g(r_{23}) d^3 \mathbf{r}_3. \quad (22.14)$$

Questa equazione, (*Yvon-Born-Green*) anche se basata su di un'approssimazione che ha un significato fisico molto chiaro, non fornisce i migliori risultati, essendo validi solo a densita' bassa. E' stato mostrato che l'errore viene dall'approssimazione

di sovrapposizione del potenziale efficace. Fisicamente questo vuol dire che non possiamo trascurare effetti a tre corpi e che dovremmo prendere in considerazione la parte irriducibile della g^3 . Un'alternativa e' quella di considerare fin dall'inizio potenziali di interazione a tre corpi (*Teller*).

Tuttavia questa equazione e' il punto di partenza per altre due equazioni, *hypernetted chain* e *Percus Yevick* che non tratteremo qui e che rappresentano attualmente le migliori approssimazioni per il calcolo della funzione di distribuzione delle coppie. ⁵¹

⁵¹J.P.Hansen and I.R.McDonald citato prima

23 Dinamica dei liquidi.

23.1 Dinamica di particella singola.

Le proprietà di particella singola rappresentano le "sonde" più semplici per lo studio della dinamica ⁵². In un sistema denso come un liquido, a causa delle forti interazioni, ci possiamo aspettare che anche le proprietà del singolo atomo risentano delle *caratteristiche collettive*. La più semplice quantità dipendente dal tempo è la *densità di singola particella* nel punto \mathbf{r} al tempo t .

$$n_i(\mathbf{r}, t) = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i(t)) ; \int n_i(\mathbf{r}, t) d\mathbf{r} = 1. \quad (23.1)$$

Assumiamo l'ipotesi di stazionarietà e definiamo la variabile "grossa" $\rho(\mathbf{r}, t)$:

$$\rho(\mathbf{r}, t) = \langle n_i(\mathbf{r}, t) \rangle = \langle n_i(\mathbf{r}, 0) \rangle .$$

Piuttosto che con $n_i(\mathbf{r}, t)$, per ragioni connesse con gli esperimenti di scattering e per ragioni connesse con le grandezze conservate in idrodinamica, si preferisce trattare la funzione trasformata di Fourier:

$$n_i(\mathbf{k}, t) = \int e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} n_i(\mathbf{r}, t) d\mathbf{r}. \quad (23.2)$$

L'equazione di moto di questa variabile,

$$\dot{n}_i(\mathbf{k}, t) = i\mathbf{k} \cdot \mathbf{v} n_i(\mathbf{k}, t), \quad (23.3)$$

esprime per $\mathbf{k} = 0$ la conservazione del numero di particelle.

La grandezza che viene considerata per studiare il comportamento della particella singola è la funzione di autocorrelazione (*self-correlation*) intermedia:

$$F_s(k, t) \equiv \langle n_i^*(\mathbf{k}, 0) n_i(\mathbf{k}, t) \rangle = \langle e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(0))} \rangle . \quad (23.4)$$

La sua trasformata spaziale, chiamata funzione di *van Hove*, è la funzione di autocorrelazione :

$$G_s(r, t) = \langle \delta(\mathbf{r} - (\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(0))) \rangle . \quad (23.5)$$

È proprio questa quantità, dipendente dal tempo, che fornisce informazioni sulla dinamica di particella singola. Essa è sostanzialmente la probabilità che una particella si sia spostata di una quantità \mathbf{r} nel tempo t .

⁵²U.Balucani and M.Zoppi:"Dynamics of the Liquid State" Oxford Univ.Press 1994

Lo spostamento quadratico medio di una particella e' dato da: (poiche' tutte le particelle sono uguali la chiameremo 1)

$$\Delta r^2(t) \equiv \langle |\mathbf{r}_1(t) - \mathbf{r}_1(0)|^2 \rangle = \int r^2 G_s(\mathbf{r}, t) d^3r. \quad (23.6)$$

Tenendo presente che:

$$\mathbf{r}_1(t) - \mathbf{r}_1(0) = \int_0^t \mathbf{v}_1(\tau) d\tau,$$

dopo qualche passaggio si ottiene:

$$\Delta r^2 = \int_0^t dt' \int_0^t dt'' \langle \mathbf{v}_1(t') \cdot \mathbf{v}_1(t'') \rangle dt'';$$

usando la stazionarieta' della media ed integrando per parti sulla variabile $t'' - t'$ si ottiene alla fine:

$$\Delta r^2 = 2 \int_0^t (t - \tau) \langle \mathbf{v}_1(\tau) \cdot \mathbf{v}_1(0) \rangle d\tau. \quad (23.7)$$

In alternativa si puo' verificare che:

$$\langle \mathbf{v}_1(t) \cdot \mathbf{v}_1(0) \rangle = \frac{1}{2} \frac{d^2 \Delta r^2(t)}{dt^2}.$$

Come si vede il moto della particella dipende dalla *funzione di autocorrelazione delle velocita'*:

$$\langle \mathbf{v}_1(t) \cdot \mathbf{v}_1(0) \rangle.$$

A tempi brevi rispetto al tempo di decadimento, si deve avere il regime di particella libera (particella Newtoniana) e quindi:

$$\Delta r^2(t) = \langle v_1^2 \rangle t^2 = 3 \frac{KT}{m} t^2. \quad (23.8)$$

Questo regime non puo' essere osservato nella fase liquida a causa dell'importanza delle collisioni; puo' essere osservato solo nei gas abbastanza rarefatti. Se invece consideriamo tempi lunghi rispetto ai tempi di collisione si puo' scrivere:

$$\Delta r^2(t) = 2t \int_0^\infty \langle \mathbf{v}_1(\tau) \cdot \mathbf{v}_1(0) \rangle d\tau, \quad (23.9)$$

cioe' un andamento lineare nel tempo, caratteristico del regime diffusivo. Il coefficiente di diffusione di particella singola viene definito secondo Einstein:

$$\begin{aligned}\Delta r^2(t) &= 6Dt \\ D &= \frac{1}{3} \int_0^\infty \langle \mathbf{v}_1(\tau) \cdot \mathbf{v}_1(0) \rangle d\tau.\end{aligned}\quad (23.10)$$

23.2 Il moto Browniano.

Esiste una situazione fisica interessante dove si puo' fare il calcolo a tutti i tempi. E' il caso del moto Browniano. Si consideri una particella di massa M che si muove in un pulviscolo di particelle molto piu' piccole di massa m ; ($M/m \gg 1$). In questo caso la velocita' delle particelle e' smorzata da una forza di natura viscosa, proporzionale quindi alla velocita' stessa mentre ad essa si aggiunge una forza fluttuante, molto rapidamente. Tutte e due questi effetti provengono dagli innumerevoli urti che la particella subisce con il pulviscolo delle piccole particelle. La dinamica della particella Browniana e' descritta dall'equazione di *Langevin*, che costituisce il limite per $M/m \rightarrow \infty$ di un'equazione piu' generale detta di memoria.

$$M\dot{\mathbf{v}} = -\gamma\mathbf{v} + \mathbf{f}(t), \quad (23.11)$$

dove ripetiamo sia il coefficiente di attrito γ che la forza fluttuante $f(t)$ hanno la stessa causa fisica; gli urti con il pulviscolo. La forza fluttuante risulta a media nulla e δ correlata; inoltre deve soddisfare alla condizione di ortogonalita':

$$\langle \mathbf{v}(0) \cdot \mathbf{f}(t) \rangle = 0; \quad \langle \mathbf{f}(t) \cdot \mathbf{f}(0) \rangle \propto \delta(t). \quad (23.12)$$

La seconda relazione ($\mathbf{f}(t)$ δ correlate) significa che le forze fluttuanti non hanno memoria, cioe' il pulviscolo che interagisce con la particella pesante non modifica la sua distribuzione statistica; si dice anche che le forze sono Markoffiane. Dall'equazione di Langevin, e dalle proprieta' delle forze fluttuanti, si ha che:

$$\langle \mathbf{v}_1(t) \cdot \mathbf{v}_1(0) \rangle = \langle v_1^2 \rangle e^{-\frac{\gamma t}{M}}$$

cioe' un decadimento esponenziale tipico dei processi senza effetti di memoria. Nei liquidi semplici invece, dove il "pulviscolo" e' rappresentato dalle altre particelle che hanno la stessa massa, la funzione di autocorrelazione delle velocita' ha una parte negativa. Essa e' dovuta al "rimbalzo" della particella contro la gabbia dei primi vicini.

Sostituendo, integrando e mettendo in evidenza un tempo caratteristico di decadimento

$$\tau = M/\gamma$$

si ottiene:

$$\Delta r^2(t) = 2 \langle v_1^2 \rangle \tau^2 \left[\frac{t}{\tau} - (1 - e^{-\frac{t}{\tau}}) \right]. \quad (23.13)$$

A tempi brevi ($t \ll \tau$), sviluppando al secondo ordine l'esponenziale, si ottiene il risultato di particella libera;

$$\Delta r^2(t) = \langle v_1^2 \rangle t^2.$$

A tempi lunghi ($t \gg \tau$) si ottiene il comportamento diffusivo;

$$\Delta r^2(t) = (4/\gamma) \frac{1}{2} M \langle v^2 \rangle t \rightarrow D = KT/\gamma. \quad (23.14)$$

Il coefficiente di attrito γ puo' essere ricavato dal coefficiente di viscosita' η tramite la legge di *Stokes* per la forza viscosa:

$$\mathbf{F}_{\text{visc}} = -c\pi\eta R\mathbf{v}, \text{ da cui } \gamma = c\pi\eta R,$$

dove R e' il raggio della particella e c e' una costante numerica dipendente dallo stato della superficie della particella. Come si vede la forza e' proporzionale alla velocita'.

Alla fine si ottiene la celebre relazione di *Stokes-Einstein* :

$$D = \frac{KT}{c\pi\eta R}.$$

24 Proprieta' magnetiche della materia.

I sistemi magnetici rappresentano un punto di partenza ideale per lo studio della meccanica statistica dei sistemi interagenti. Infatti molto spesso il linguaggio "magnetico" e le sue grandezze: spin, magnetizzazione, temperatura di Curie, etc viene trasferito in molti campi della fisica.

Per questa ragione diamo qui alcuni richiami della teoria del magnetismo negli isolanti, avvertendo che questi concetti di ordine e disordine possono essere trasferiti allo studio di altre proprieta' dei materiali ed infine ad altri campi della fisica.

24.1 Teoria classica del paramagnetismo di Langevin

Alla base di questa teoria del XIX secolo, che permette di calcolare l'andamento della magnetizzazione con la temperatura, c'e' il postulato che ad ogni atomo di alcune sostanze possa essere associato un momento magnetico $\vec{\mu}$. Classicamente non vi e' nessuna giustificazione di cio'. Se si eseguono le medie classiche delle grandezze microscopiche associate con i momenti magnetici orbitali degli elettroni, si trova che il momento magnetico risultante e' zero e quindi il magnetismo non esiste! Questo risultato, trovato all'inizio del Novecento e' noto come *teorema di Miss van Leuwen*. Per il momento assumiamo di avere un insieme di N atomi, ciascuno dotato di momento dipolare $\vec{\mu}$, che siano non interagenti e che pertanto siano orientati a caso in tutte le direzioni se non si applica un campo magnetico esterno che fornisce una direzione preferenziale secondo \vec{z} : $\vec{H} = H\vec{z}$.

Sia V il volume del sistema. Chiamato con θ il generico angolo con l'asse z , l'energia Zeeman per ciascun atomo e':

$$\mathcal{H} = -\mu H \cos \theta. \quad (24.1)$$

Per un sistema di atomi in equilibrio termico alla temperatura T le configurazioni sono pesate dal fattore di Boltzmann. L'ordine di questo sistema e' rappresentato dalla media termica della componente secondo l'asse z del momento magnetico $\langle \mu^z \rangle$, poiche' ogni atomo e' indipendente dagli altri e quindi il suo parametro d'ordine macroscopico (*magnetizzazione*) e' dato da :

$$M_0 = \frac{N}{V} \langle \mu^z \rangle; \quad (24.2)$$

si noti che la magnetizzazione massima, detta di saturazione e'

$$M = \frac{N}{V} \mu,$$

quando per temperatura nulla o campo infinito, tutti i momenti magnetici sono allineati. Calcoliamo ora il valore di

$$\langle \mu^z \rangle = \mu \frac{2\pi \int_0^\pi e^{\frac{\mu H \cos \theta}{K_B T}} \cos \theta \sin \theta d\theta}{2\pi \int_0^\pi e^{\frac{\mu H \cos \theta}{K_B T}} \sin \theta d\theta}. \quad (24.3)$$

Ponendo $\zeta = \cos \theta$ ed $x = \frac{\mu H}{K_B T}$, si ha:

$$\begin{aligned} \langle \mu^z \rangle &= \mu \frac{\int_{-1}^1 \zeta e^{x\zeta} d\zeta}{\int_{-1}^1 e^{x\zeta} d\zeta} = \mu \frac{d}{dx} \log \left[\int_{-1}^1 e^{x\zeta} d\zeta \right]; \\ \langle \mu^z \rangle &= \mu \left[\coth x - \frac{1}{x} \right] \equiv \mu \mathcal{L} \left(\frac{\mu H}{K_B T} \right). \end{aligned} \quad (24.4)$$

$\mathcal{L}(x)$ prende il nome di funzione di Langevin. Si ha allora:

$$M = \frac{N}{V} \mu \mathcal{L} \left(\frac{\mu H}{K_B T} \right). \quad (24.5)$$

Per $x \rightarrow \infty$, (campo infinito o temperatura nulla) si ha $\mathcal{L}(x) = 1$ e la magnetizzazione e' quella di saturazione.

Per $x \ll 1$ si ha $\mathcal{L}(x) \simeq \frac{x}{3}$; siamo in una situazione di forte disordine. Tenendo conto che μ e' dell'ordine del magnetone di Bohr ($\mu_B = 0.98 \cdot 10^{-20} \text{ erg/gauss}$) e che a temperatura ambiente, $K_B T \sim 4 \cdot 10^{-14} \text{ erg}$ si vede che con i campi magnetici usualmente impiegati ($10^4 - 10^5 \text{ gauss}$) si ha $x \sim 0.01$. In queste condizioni:

$$M = \frac{N\mu^2 H}{3VK_B T}, \quad (24.6)$$

da cui:

$$\chi = \left(\frac{N\mu^2}{3VK_B} \right) \frac{1}{T}, \quad \chi \sim \frac{1}{T}, \quad (24.7)$$

che e' la famosa legge sperimentale di Curie, valida per il paramagnetismo. Per le sostanze paramagnetiche, che hanno suscettivita' molto piccola, $\chi \sim 10^{-4}$, la legge e' ben verificata fino a temperature molto basse. Tuttavia, quando si scende sotto $0.1K$, l'interazione dipolare fra i momenti magnetici, puo' essere sufficiente a creare uno stato magnetico ordinato.

24.2 Teoria quantistica del paramagnetismo.

Nonostante che la teoria di Langevin sia classica, essa e' basata sull'ipotesi non classica dell'esistenza di un momento magnetico atomico. Questo puo' essere

dedotto solamente dalla meccanica quantistica. Infatti solo introducendo la quantizzazione dell'operatore momento angolare totale (momento magnetico orbitale piu' quello intrinseco dell'elettrone) si arriva al risultato corretto. Per far questo in modo completamente consistente non e' sufficiente l'equazione di Schroedinger, essendo il magnetismo un effetto relativistico. Dovrebbe essere usata l'equazione di Dirac. Non ci occuperemo di questa equazione. Diciamo solo che nel caso di energie molto piu' piccole della massa di riposo, $mc^2 \sim 0.5 MeV$, si trova la seguente Hamiltoniana per un elettrone immerso in un campo elettromagnetico esterno:

$$\mathcal{H} = \frac{1}{2m}(\vec{p} - \frac{e}{c}\vec{A})^2 + e\Phi - \frac{e\hbar}{2mc}2\vec{s} \cdot \vec{H} + \zeta\vec{l} \cdot \vec{s}, \quad (24.8)$$

dove \vec{s} e' l'operatore momento angolare di spin, rappresentato dalle matrici di Pauli ed \vec{l} e' il momento orbitale. Supponiamo ora di avere un campo magnetico uniforme: $\vec{H} = H\vec{z}$. Deve essere:

$$A_x = -\frac{1}{2}yH, \quad A_y = \frac{1}{2}xH, \quad A_z = 0,$$

e si ha:

$$\mathcal{H} = \frac{p^2}{2m} + e\Phi + \mu_B(\vec{l} + 2\vec{s}) \cdot \vec{H} + \frac{e^2 H^2}{8mc^2}(x^2 + y^2) + \zeta\vec{l} \cdot \vec{s}. \quad (24.9)$$

Il quarto termine e' responsabile del diamagnetismo, mentre l'ultimo e' dovuto all'interazione fra lo spin elettronico ed il campo prodotto dal suo moto orbitale (interazione spin orbita). A causa di essa, l'elettrone non e' in generale in un autostato di \vec{l} e di \vec{s} .

Il terzo termine e' quello che ci interessa in quanto responsabile del paramagnetismo. La quantita' $\mu_B = (e\hbar)/(2mc) \sim 10^{-20} erg/gauss$, detta magnetone di Bohr, rappresenta il quanto di momento magnetico. Si vede dalla (24.9), che al momento di spin sono associati due magnetoni di Bohr. Questo fatto ha conseguenze importanti per sommare i momenti angolari allo scopo di ottenere il momento totale. Il momento magnetico totale e':

$$\vec{\mu} = -g\mu_B\vec{J} = \hbar\gamma\vec{J}, \quad (24.10)$$

dove \vec{J} e' il momento angolare totale ed il rapporto giromagnetico e' dato da:

$$g = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)},$$

essendo L momento orbitale totale ed S momento di spin totale. Per la determinazione di J , L ed S valgono le regole di Hund. A questo punto ci dobbiamo

ricordare che ci occupiamo solo dello stato fondamentale dal momento che l'ordine di grandezza delle transizioni magnetiche e' $\mu_B H \sim 10^{-16} \text{ erg}$, mentre le separazioni fra i multipletti sono dell'ordine dell'interazione spin orbita (10^{-14} erg). La componente secondo \vec{z} del momento magnetico puo' essere calcolata tenendo conto che:

$$\mu^z = m\hbar\gamma \quad m = J, (J-1), \dots, -(J-1), -J,$$

viene determinata dalla seguente espressione:

$$\langle \mu^z \rangle = \frac{\sum_{-J}^J g\mu_B m e^{\frac{g\mu_B m H}{K_B T}}}{\sum_{-J}^J e^{\frac{g\mu_B m H}{K_B T}}}, \quad (24.11)$$

che differisce dal caso classico per avere sommatorie fra limiti finiti invece di integrali fra limiti infiniti.

Eseguendo le somme si ottiene:

$$\langle \mu^z \rangle = g\mu_B J \mathcal{B}_J\left(\frac{g\mu_B J H}{K_B T}\right), \quad (24.12)$$

dove viene definita la funzione di Brillouin:

$$\mathcal{B}_J(x) = \frac{2J+1}{2J} \coth\left(\frac{2J+1}{2J}x\right) - \frac{1}{2J} \coth \frac{x}{2J}. \quad (24.13)$$

Nella zona piu' disordinata, dove $x \ll 1$ poiche': $\coth x \sim \frac{1}{x} + \frac{x}{3}$ si ha il seguente andamento della magnetizzazione:

$$\langle \mu^z \rangle = \frac{g^2 \mu_B^2 J(J+1)}{3K_B T} H \quad (24.14)$$

da cui:

$$\chi = \frac{C}{T} \quad C = \frac{N g^2 \mu_B^2 J(J+1)}{3K_B}. \quad (24.15)$$

La suscettivita' segue la legge di Curie, con la costante calcolata correttamente. Si puo' pensare che ad ogni atomo venga associato un momento magnetico:

$$\mu = g\mu_B \sqrt{J(J+1)}, \quad (24.16)$$

questo permette di identificare il momento magnetico della teoria di Langevin. Tuttavia bisogna notare la natura quantistica espressa dal termine $\sqrt{J(J+1)}$, mentre nell'argomento della funzione di Brillouin compare J . Questa differenza e'

dovuta al principio di indeterminazione e scompare ovviamente per $J \rightarrow \infty$ ⁵³. In questo limite, dove non ci sono livelli, ma l'energia varia con continuita', si ottiene:

$$\lim_{J \rightarrow \infty} \mathcal{B}_J(x) = \coth x - \frac{1}{x} = \mathcal{L}(x),$$

conformemente al principio che per grandi numeri quantici i risultati coincidono con quelli classici.

Si osservi che per $x \rightarrow \infty$, altissimi campi oppure temperature molto basse, si ha:

$$\coth x \rightarrow 1 \qquad \mathcal{B}_J(x) \rightarrow 1.$$

Il momento magnetico medio tende al suo valore di saturazione, quando i dipoli sono tutti orientati. La grandezza adimensionale $x = (g\mu_B JH)/(K_B T)$ e' il rapporto fra l'energia Zeeman (che tende ad ordinare) e l'energia media termica di equilibrio (che tende a disordinare)⁵⁴.

Per $J = 1/2$, la funzione di Brillouin assume una forma semplice:

$$\mathcal{B}_{\frac{1}{2}}(x) = \tanh x$$

Dalla legge di Curie si potrebbe dedurre il valore di $|\mu|$ utilizzando l'equazione di Langevin. Questo valore non coincide con il valore di saturazione $g\mu_B |J|$ a causa del carattere quantistico del momento angolare.

⁵³ricordarsi che il limite classico corretto deve essere fatto mandando $J \rightarrow \infty$ e $\mu_B \rightarrow 0$ in modo che:

$$g\mu_B \sqrt{J(J+1)} \rightarrow \mu_{classico}.$$

⁵⁴in pratica per avere $x \gg 1$ si deve avere:

$$\begin{array}{ll} T = 1K & H \sim 5 \cdot 10^4 \text{ gauss} \\ T = 300K & H \sim 1.5 \cdot 10^7 \text{ gauss}. \end{array}$$

il primo e' un campo facilmente ottenibile, il secondo invece e' un campo enorme, fuori dei valori attualmente ottenibili .

25 Il magnetismo forte.

25.1 Gli effetti del campo cristallino.

Quando uno ione è immerso in un cristallo è presente anche un campo elettrico cristallino, causato dalle cariche (ioni ed elettroni) circostanti. Questo campo ha la simmetria del cristallo e rompe la simmetria centrale dell'atomo libero. In particolare, spezzando l'accoppiamento dei vettori \vec{L} e \vec{S} rimuove la degenerazione degli $L + 1$ sottolivelli appartenenti ad un dato S . Si possono descrivere due situazioni al limite.

1) Il campo cristallino è grande rispetto all'accoppiamento spin-orbita. In questo caso si ha che la media delle componenti del momento angolare, che non è più un buon numero quantico, è zero. Si ha quindi lo spegnimento (quenching) del momento angolare orbitale e le proprietà magnetiche sono essenzialmente dovute al solo spin. Questo avviene per gli ioni degli elementi di transizione che hanno orbite $3d$ parzialmente riempite e possono quindi avere momento magnetico non nullo. Infatti queste orbite $3d$ sono molto esterne e risentono molto del campo cristallino, che sovrasta l'accoppiamento spin-orbita.

2) Il campo cristallino è piccolo confrontato con l'accoppiamento spin-orbita, come avviene nelle terre rare dove il magnetismo è dovuto alle orbite più interne $4f$. In questo caso il campo cristallino è ben schermato e l'atomo libero, descritto in termini di momento angolare totale J , è un buon punto di partenza per una teoria perturbativa.

In tutti i sistemi magnetici, il campo cristallino dà origine all'anisotropia magnetica; cioè ad orientamenti preferenziali per i momenti magnetici degli ioni.

Poiché in seguito ci riferiremo principalmente a sistemi magnetici $3d$ parleremo di spin totale ed useremo la variabile \vec{S} per indicare lo spin totale di ciascun atomo.

25.2 Il magnetismo forte e la teoria del campo molecolare.

Nei materiali magnetici finora esaminati, costituiti da un insieme di momenti magnetici non interagenti, la causa determinante dell'ordine (es. la magnetizzazione diversa da zero) è data dalla presenza di un campo magnetico esterno che pesa in modo diverso le differenti orientazioni dei momenti magnetici rispetto ad esso. Esistono invece in natura sostanze che chiameremo a *magnetismo forte* che presentano un "ordine" anche in assenza di un campo esterno. Questo ordine si manifesta con la presenza di una magnetizzazione spontanea nei *ferromagneti* e

ferrimagneti oppure con un ordine dei momenti magnetici di tipo antiparallelo che porta ad una magnetizzazione totale nulla: *antiferromagneti*.

Si noti subito che per un sistema di dipoli non interagente, la magnetizzazione e' nulla in assenza di campo; quindi e' necessario presupporre una forma di interazione fra di essi. L'idea sviluppata da Weiss all'inizio del '900 fu di tradurre questa interazione nell'esistenza di un campo magnetico supplementare agente sui dipoli, chiamato *campo molecolare* in modo che un momento magnetico $\vec{\mu}$ e' sottoposto alla somma del campo esterno e di questo campo aggiuntivo H_m :

$$\mathbf{H}_{tot} = \mathbf{H}_0 + \mathbf{H}_m ,$$

Questo campo rappresenta l'effetto *medio* di tutti i dipoli circostanti. Infatti, quando i loro momenti si orientano si ottiene una magnetizzazione che provoca questo campo che accresce l'orientamento e cosi' via. Weiss fece l'ipotesi che il campo molecolare fosse proporzionale alla magnetizzazione. Si ha un effetto cooperativo, all'aumentare della magnetizzazione cresce il campo fino a raggiungere un valore di equilibrio. Allora questo campo deve essere trovato in modo autoconsistente e si puo' assumere la seguente forma:

$$\vec{H}_m = w\vec{M} , \quad (25.1)$$

che dice che questo campo e' *un effetto medio*. Questo costituisce la grande idea semplificatrice, ma anche il limite di questa teoria.

Nel suo lavoro originario, Weiss uso' la funzione di Langevin, noi sostituiamo ad essa la funzione di Brillouin perche' sappiamo che essa da' una descrizione piu' appropriata dell'allineamento dei momenti magnetici. Chiamiamo con:

$$M_0 = \frac{N}{V} g\mu_B J \quad (25.2)$$

la magnetizzazione di saturazione a $T = 0$. Si ha allora:

$$y \equiv \frac{M}{M_0} = \mathcal{B}_J(x) , \quad (25.3)$$

dove questa volta, ricordando che $R = \frac{N}{V} K_B$:

$$x = \frac{H_0 + wM}{K_B T} g\mu_B J = \frac{H_0 M_0}{RT} + \frac{wM_0^2}{RT} y . \quad (25.4)$$

La (25.3) e' l'equazione implicita della magnetizzazione in funzione della temperatura ed il campo applicato. Se esistono, in certi intervalli di temperatura,

soluzioni della (25.3) per campi nulli si ha una magnetizzazione permanente e quindi uno stato ordinato. Si tenga presente che la magnetizzazione di saturazione, $M_0 \sim 10^4$ gauss; questo porta, per la temperatura ambiente a $\frac{H_0 M_0}{RT} \sim 0.1$.

Vi e' un'elegante metodo geometrico per calcolare questa magnetizzazione. Si tratta di trovare, fissata la temperatura, l'intersezione della curva A con la retta B la cui pendenza e' proprio funzione della temperatura.

$$\begin{aligned} \text{curva } A & \quad y = \mathcal{B}_J(x). \\ \text{curva } B & \quad y = -\frac{H_0}{wM_0} + \frac{RT}{wM_0^2}x. \end{aligned}$$

Essendo interessati alla magnetizzazione spontanea, si devono cercare soluzioni con $y \neq 0$, per $H_0 = 0$. D'altra parte abbiamo visto che il campo esterno da' piccole correzioni alla soluzione eccetto che per valori molto piccoli della magnetizzazione, cioe' vicino alla transizione allo stato paramagnetico. Dalla costruzione grafica si vede che al di sotto di una certa temperatura, determinata dal valore per cui la retta e' tangente nell'origine a $\mathcal{B}_J(x)$ si hanno soluzioni con $M \neq 0$; esiste cioe' una magnetizzazione spontanea. La magnetizzazione e' massima ($y = 1$), per $T = 0$ e decresce fino a diventare zero ad un preciso valore T_c , rimanendo poi nulla per temperature superiori ⁵⁵.

Quando e' presente un campo magnetico, la magnetizzazione e' diversa da zero anche se piccola e si annulla solo per $T \rightarrow \infty$. Infatti, a causa del campo esterno il sistema mantiene l'ordine anche sopra T_c comportandosi in questa fase come un paramagnete. Tutto questo si accorda con le esperienze di Curie che aveva sperimentato la scomparsa del magnetismo per temperature superiori alla temperatura ambiente.

Nella teoria di Weiss vi e' un parametro incognito, la costante w . Il suo valore puo' essere determinato sperimentalmente dalla misura di T_c . Ricordiamo che la transizione avviene per $x = 0$ e che:

$$\lim_{x \rightarrow 0} \mathcal{B}_J(x) \sim \frac{1}{3} \frac{J+1}{J} x. \quad (25.5)$$

⁵⁵Bisogna chiedersi quale soluzione e' da considerare fisicamente accettabile. Per fare questo dobbiamo prendere il minimo dell'energia libera $F = -K_B T \log \mathcal{Z}$.

Limitiamoci per semplicita' al caso $J = 1/2$. Si ha:

$$\mathcal{Z}_0 = 2^N, \quad \mathcal{Z}_M = [2 \cosh(\frac{1}{2} g \mu_B \frac{wM}{K_B T})]^N.$$

Poiche' $\cosh x > 1$ per $x > 0$, la soluzione con magnetizzazione finita e' la piu' probabile. Essa corrisponde ad un minimo dell'energia libera, mentre $M = 0$ rappresenta un massimo. Per $T > T_c$, il minimo corrisponde alla magnetizzazione nulla.

Uguagliando le due pendenze si determina T_c ottenendo la famosa relazione per la temperatura critica in approssimazione di campo medio:

$$\frac{RT_c}{wM_0^2} = \frac{1}{3} \frac{J+1}{J}, \quad (25.6)$$

da cui, ricordando il valore della costante di Curie (24.15), si ottiene:

$$T_c = Cw, \quad (25.7)$$

che permette di determinare w e quindi il valore del campo molecolare. Tenendo conto che per i nostri materiali, $C \sim 0.1 K$ e $T_c \sim 500 K$ si trova:

$$w \sim 5000, \quad H_m \sim wM_0 \sim 5 \cdot 10^7 \text{ gauss}.$$

Il campo molecolare risulta essere troppo grande rispetto ai valori ottenibili postulando un'interazione fra dipoli magnetici. Infatti un campo magnetico di tipo dipolare, prodotto dai dipoli magnetici circostanti, e' proporzionale alla magnetizzazione, ma la costante e' dell'ordine dell'unita'⁵⁶.

Quando Weiss presento' la sua teoria, (1901) la meccanica quantistica non era ancora sviluppata ed non era possibile spiegare il grande valore di questo campo. Infatti l'origine di questo campo proviene dall'interazione "elettrica" fra gli elettroni combinata con il principio di Pauli. Bisogna pero' notare la grande validita' e la potenza dell'idea di Weiss di un campo autoconsistente. Questa idea e' stata poi ripresa ed ha trovato grandi applicazioni in molti campi della fisica.

25.3 Il modello di Heisenberg dei materiali ferromagnetici.

La natura "elettrica" e quantistica del magnetismo fu in effetti chiarita da Heisenberg (1926).

Consideriamo due atomi ionizzati vicini, per esempio localizzati sullo stesso sito reticolare di un reticolo cristallino. Supponiamo che essi abbiano elettroni spaiati in modo da avere un momento magnetico non nullo, come nel caso degli

⁵⁶si puo' ricordare il campo di Lorentz:

$$H_L = \frac{4\pi}{3} M \sim 10^4 \text{ gauss}.$$

Si ricordi anche che il campo di un dipolo con momento pari ad un magnetone di Bohr su distante interatomiche e':

$$H_d \sim \frac{\mu_B}{r^3} \sim \frac{10^{-20}}{10^{-24}} \sim 10^4 \text{ gauss}.$$

elementi di transizione (3d). Se gli atomi sono sufficientemente vicini, le interazioni elettrostatiche fra gli elettroni responsabili delle proprietà magnetiche, sono forti. Le corrispondenti funzioni d'onda si sovrappongono notevolmente. Tuttavia, dove è presente una sovrapposizione di orbitali elettronici, deve valere il principio di Pauli: la funzione d'onda complessiva, descritta dalle variabili spaziali e di spin, di un sistema di elettroni deve essere antisimmetrica rispetto allo scambio di due elettroni. Poiché due configurazioni elettroniche, aventi "spin paralleli" oppure "spin antiparalleli", differiscono in energia a causa del principio di Pauli, l'interazione elettrostatica fra gli elettroni ha come effetto di originare diversi livelli d'energia a seconda dell'orientazione degli spin.

La natura elettrica dell'interazione spiega l'entità del campo molecolare. Infatti le interazioni elettriche possono essere dell'ordine di 10^{-13} erg dando campi molecolari, ($\mu_B H_m \sim 10^{-13} \text{ erg}$), dell'ordine di 10^7 gauss .

Con un procedimento abbastanza consueto in fisica quando ci si vuole concentrare su un particolare effetto di un fenomeno, si dice che, dal punto di vista energetico, tutto avviene come se gli spin degli elettroni interagissero fra di loro. Per poter dire questo è sufficiente che gli autovalori dell'energia calcolati da "principi primi" coincidano con quelli calcolati partendo da un'Hamiltoniana efficace in cui gli spin interagiscano fra di loro e gli autovalori siano calcolati solo sulla base delle autofunzioni di spin. Questo è ad esempio il caso del calcolo dell'energia di legame della molecola di idrogeno per la quale possiamo scrivere la seguente Hamiltoniana efficace per i due elettroni:

$$\mathcal{H}_{eff} = -J_{12} \vec{s}_1 \cdot \vec{s}_2, \quad (25.8)$$

dove \vec{s}_α sono gli operatori di spin, J_{12} è chiamato *integrale di scambio* ed in esso compaiono gli elementi di matrice dell'interazione elettrostatica in modo da ottenere le stesse energie, sia con la "vera" Hamiltoniana che con \mathcal{H}_{eff} . Si noti che J_{12} decresce in modo molto rapido con la distanza fra i due elettroni dal momento che tiene conto della sovrapposizione degli orbitali elettronici. Quanto detto è schematico, ma rende conto qualitativamente, sia dell'interazione efficace tra gli spin di natura essenzialmente quantistica, sia del fatto che questa interazione dipende da un parametro, J_{12} , che coinvolge energie molto più grandi delle tipiche energie Zeeman magnetiche.

Nel caso di N atomi in un reticolo, si può pensare di generalizzare lo schema precedente, definendo un'Hamiltoniana efficace in termine dello spin totale di ciascun atomo, \vec{S}_α :

$$\mathcal{H} = -\frac{1}{2} \sum_{ij} J_{ij} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j, \quad (25.9)$$

dove le sommatorie si estendono su tutte le coppie, con il fattore $(1/2)$ per non contarle due volte. Gli integrali di scambio J_{ij} decrescono rapidamente con la distanza e godono delle proprietà di simmetria,

$$J_{ij} = J_{ji}, \quad J_{ii} = 0.$$

In linea di principio gli integrali di scambio possono essere calcolati tenendo conto della sovrapposizione di tutti gli orbitali. Tuttavia il calcolo dettagliato è reso molto difficile dal gran numero di "corpi" implicati; non ci si può limitare ad interazioni a coppie. Molto spesso inoltre, l'interazione fra i momenti magnetici non è diretta, ma avviene attraverso un atomo non magnetico, (interazione di superscambio).

26 Il campo molecolare.

26.1 Modelli magnetici.

Le ragioni esposte rendono molto difficile, se non proibitivo, il calcolo degli integrali di scambio da principi primi e quindi la descrizione del magnetismo attraverso una "vera" Hamiltoniana di spin.

Per spiegare i fenomeni di ordine e disordine, si preferisce assumere delle Hamiltoniane modello del tipo (25.9) che possono approssimare bene i sistemi reali e dove le costanti di scambio sono determinate dai risultati sperimentali. Limitiamoci a considerare il caso in cui lo spin degli atomi possa essere considerato costante ed associato ad ogni atomo. Questa situazione si realizza bene negli isolanti. Si parla di modello di Heisenberg, quando si assume l'Hamiltoniana, (25.9):

$$\mathcal{H} = -\frac{1}{2} \sum_{ij} J_{ij} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j.$$

Molto spesso ci si puo' limitare ad un'interazione fra primi vicini, z , poiche' gli integrali di scambio decrescono rapidamente con la distanza. Per semplicita', si puo' assumere che la distanza degli z primi vicini sia la stessa, $\vec{\delta}$ ⁵⁷.

$$\mathcal{H} = -\frac{1}{2} J \sum_{i\delta} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_{i+\delta}. \quad (26.1)$$

Il segno dell'integrale di scambio determina la natura dell'orientamento fra gli spin. Per $J > 0$ e' favorita la configurazione in cui tutti gli spin sono "paralleli" (*ferromagnetismo*), mentre per $J < 0$ e' favorita la configurazione "antiparallela" (*antiferromagnetismo*). Una magnetizzazione spontanea e' presente solo nel primo caso.

L'Hamiltoniana (25.9) puo' assumere la forma classica nel limite $S \rightarrow \infty$. In questo caso lo spin e' un vettore classico⁵⁸ ed e' rappresentato su una sfera di raggio S mediante gli angoli θ e φ .

$$S^z = S \cos \theta, \quad S^x = S \sin \theta \cos \varphi, \quad S^y = S \sin \theta \sin \varphi. \quad (26.2)$$

⁵⁷i materiali magnetici sono spesso cubici con 6 (s.c.), 8 (b.c.c.), 12 (f.c.c.) primi vicini.

⁵⁸non vi e' piu' l'indeterminazione :

$$(S^x)^2 + (S^y)^2 + (S^z)^2 = S^2 \left(1 + \frac{1}{S}\right).$$

Le variabili canoniche sono

$$p = \cos \theta, \quad q = \varphi.$$

L'Hamiltoniana di Heisenberg (25.9) favorisce l'orientamento degli spin fra di loro senza fissare una direzione particolare. Il sistema ha una simmetria continua di rotazione. Per rompere questa simmetria e fissare la direzione di orientazione, occorre introdurre direzioni preferenziali. Un modo di fare questo e' applicare un piccolo (sempre piccolo rispetto al campo molecolare!) campo magnetico esterno. Si consideri quindi la seguente Hamiltoniana:

$$\mathcal{H} = \lim_{H \rightarrow 0} \left[-\frac{1}{2} J \sum_{j\delta} \vec{S}_j \cdot \vec{S}_{j+\delta} - g\mu_B H \sum_i S_j^z \right]. \quad (26.3)$$

Nei magneti reali esistono direzioni di facile magnetizzazione dovute all'*anisotropia magnetica*. L'origine dell'anisotropia e' dovuta all'interazione spin-orbita che rompe la simmetria di rotazione dell'interazione di scambio.

Un caso e' quello dell'anisotropia assiale, dove viene fissata una direzione (non un verso) preferenziale:

$$\mathcal{H} = -\frac{1}{2} J \sum_{j\delta} \vec{S}_j \cdot \vec{S}_{j+\delta} - A \sum_j (S_j^z)^2, \quad A > 0; \quad (26.4)$$

nel limite di grande anisotropia, il sistema puo' orientarsi solo secondo la direzione \vec{z} , con due possibili versi, avendo cosi' una simmetria discreta. Nel caso $S = 1/2$ si ha il famoso *modello di Ising* dove la variabile di spin puo' assumere solo due valori.

$$\mathcal{H} = -\frac{1}{2} J \sum_{j\delta} \sigma_j^z \sigma_{j+\delta}^z. \quad (26.5)$$

Questo modello e' molto studiato nelle transizioni di fase perche' descrive il comportamento di tanti sistemi anche non magnetici.

Un altro modello e' quello *planare* dove l'anisotropia fissa un piano facile di magnetizzazione.

$$\mathcal{H} = -\frac{1}{2} J \sum_{j\delta} \vec{S}_j \cdot \vec{S}_{j+\delta} + A \sum_i (S_j^z)^2, \quad A > 0; \quad (26.6)$$

La simmetria rimane continua anche se confinata al piano (x, y) . Nel limite di grande anisotropia e $S = 1/2$ si ha il *modello XY*:

$$\mathcal{H} = -\frac{1}{2} J \sum_{j\delta} \sigma_j^x \sigma_{j+\delta}^x + \sigma_j^y \sigma_{j+\delta}^y. \quad (26.7)$$

26.2 L'approssimazione di campo medio: risultati e limitazioni.

Una volta assunta un'Hamiltoniana modello, tutte le proprietà termodinamiche possono essere ricavate dal calcolo della funzione di partizione. Infatti:

$$\mathcal{Z} = Tr e^{-\beta\mathcal{H}} = \langle e^{-\beta\mathcal{H}} \rangle, \quad (26.8)$$

usando le relazioni di commutazione ⁵⁹:

$$[S_i^x, S_j^y] = iS_j^z \delta_{i,j}; \quad [S_i^y, S_j^z] = iS_j^x \delta_{i,j}; \quad [S_i^z, S_j^x] = iS_j^y \delta_{i,j}. \quad (26.9)$$

In generale questo problema è molto complicato e può essere risolto esattamente solo in pochi casi. Questi modelli rappresentano schematizzazioni della realtà e la loro risoluzione può dare informazioni preziose sull'ordinamento a temperatura finita. Si cerca quindi di ricavare informazioni, mediante soluzioni analitiche, esatte od approssimate, oppure mediante le simulazioni numeriche.

Vediamo qui il calcolo delle proprietà del modello di Heisenberg (26.3)

$$\mathcal{H} = \lim_{H \rightarrow 0} \left[-\frac{1}{2} J \sum_{j\delta} \vec{S}_j \cdot \vec{S}_{j+\delta} - g\mu_B H \sum_j S_j^z \right],$$

nell'approssimazione di campo medio.

Per calcolare l'energia media del sistema, bisogna fare le medie:

$$\langle \vec{S}_j \cdot \vec{S}_{j+\delta} \rangle, \quad \langle S_j^z \rangle, \quad (26.10)$$

che per l'invarianza traslazionale non dipendono dall'indice di punto reticolare. Poniamo ora:

$$\langle \vec{S}_j \cdot \vec{S}_{j+\delta} \rangle = \langle \vec{S}_j \rangle \langle \vec{S}_{j+\delta} \rangle. \quad (26.11)$$

Questo in generale non è vero perché non vengono tenute in conto le correlazioni fra le fluttuazioni fra i siti i ed $i + \delta$. L'approssimazione può essere fatta se queste correlazioni sono trascurabili come avviene se il numero di vicini z tende all'infinito. Infatti il moto di \vec{S}_i influenza quello dei vicini per una frazione $1/z$. Il campo esterno H è posto nella direzione z e quindi l'allineamento avviene in questa direzione:

$$\langle S^x \rangle = \langle S^y \rangle = 0, \quad \langle S^z \rangle \neq 0. \quad (26.12)$$

⁵⁹nel caso classico la funzione di partizione diventa l'integrale sugli stati con \vec{S} variabili classiche espresse da (26.2).

Nello schema dell'approssimazione di campo medio, (26.11) si puo' quindi porre:

$$\vec{S}_j \cdot \vec{S}_{j+\delta} \sim 2z\langle S^z \rangle S_j^z,$$

e giungere cosi' alla seguente Hamiltoniana ⁶⁰:

$$\mathcal{H}_{mol} = -[Jz\langle S^z \rangle + g\mu_B H] \sum_j S_j^z. \quad (26.13)$$

E' evidente che la (26.13) e' un'Hamiltoniana Zeeman con un campo effettivo dato dal termine in parentesi quadra. Si puo' fare la seguente identificazione con la (25.1), ponendo:

$$H_m = \frac{Jz\langle S^z \rangle}{g\mu_B}. \quad (26.14)$$

Tenendo inoltre conto che:

$$M = \frac{N}{V} g\mu_B \langle S^z \rangle, \quad M_0 = \frac{N}{V} g\mu_B S, \quad (26.15)$$

si trova che:

$$w = \frac{JzV}{g^2\mu_B^2 N}, \quad (26.16)$$

poiche' $J \sim 10^{-14} \text{ erg}$, si ha $w \sim 10^3$ e quindi $H_m \sim 10^7 \text{ gauss}$ in accordo con i valori della temperatura di transizione, ($\sim 10^3 \text{ K}$), data da:

$$\frac{K_B T_c^{MF}}{Jz} = \frac{S(S+1)}{3}. \quad (26.17)$$

In questo modo, nell'ambito dell'approssimazione di campo medio, abbiamo messo in relazione i parametri macroscopici misurabili sperimentalmente con i parametri microscopici del modello. L'equazioni (26.16) e (26.17) sono i principali risultati.

Consideriamo adesso il comportamento della magnetizzazione con la temperatura. Questa grandezza costituisce il "parametro d'ordine" del sistema e va a zero alla temperatura di Curie. Dalla soluzione grafica, precedentemente descritta, si puo' ricavare l'andamento della magnetizzazione nella regione ferromagnetica, ($T < T_c$). Si puo' subito notare che un campo magnetico esterno di valore usuale non provoca sensibili scostamenti dal valore spontaneo eccetto in vicinanza della transizione.

⁶⁰a questa Hamiltoniana si giunge anche partendo dall'Hamiltoniana di Ising in campo esterno.

Esaminiamo prima il comportamento del ferromagnete nella regione ordinata. Si sviluppa la funzione di Brillouin per grandi valori dell'argomento:

$$\mathcal{B}_S(x) \sim 1 - \frac{1}{S} e^{-x/S},$$

ottenendo:

$$y \equiv \frac{\langle S^z \rangle}{S} = 1 - \frac{1}{S} e^{-\frac{JzS}{K_B T}}. \quad (26.18)$$

La magnetizzazione spontanea decresce dal valore di saturazione, $\frac{\langle S^z \rangle}{S} = 1$ con andamento esponenziale. Misure sperimentali di magnetizzazione alle basse temperature, ($T \ll T_c$), danno invece una decrescita molto piu' rapida, con un andamento a legge di potenza ⁶¹.

⁶¹si noti l'analogia con il modello di Einstein per le vibrazioni.

27 Eccitazioni magnetiche.

27.1 La transizione ferromagnetica.

La transizione ferromagnetica rappresenta una tipica transizione del secondo ordine. Mettiamo ora in evidenza le proprietà di questa transizione, nell'approssimazione di campo medio.

Abbiamo già visto che la temperatura di transizione, in questa approssimazione, è data da (26.17):

$$\frac{K_B T_c^{MF}}{Jz} = \frac{S(S+1)}{3}. \quad (27.1)$$

Esaminiamo ora il comportamento intorno alla temperatura di transizione. Quando $T \rightarrow T_c^-$ siamo nella fase ordinata; si può sviluppare la funzione di Brillouin per piccoli argomenti fino all'ordine x^3 e trovare:

$$\mathcal{B}_S(x) \sim \frac{(S+1)}{3S}x - \frac{(S+1)[(S+1)^2 + S^2]}{90S^3}x^3. \quad (27.2)$$

Ricordando le espressioni di M_0 e di M date dalla (26.15) e la (27.1), si ottiene:

$$\frac{M}{M_0} = \frac{T_c}{T} \frac{M}{M_0} - \text{const} \left(\frac{M}{M_0} \right)^3, \quad (27.3)$$

da cui:

$$M \sim (T_c - T)^{\frac{1}{2}}. \quad (27.4)$$

Per $T > T_c$ il materiale è paramagnetico. Per avere magnetizzazione finita, bisogna applicare un campo magnetico. Sviluppando al primo ordine nell'argomento, la funzione di Brillouin, si ottiene:

$$\frac{M}{M_0} = \frac{S+1}{3S} \frac{M_0}{RT} (wM + H_0). \quad (27.5)$$

Si tenga conto che $T_c = Cw$ e si ricordi l'espressione di

$$C = \frac{N g^2 \mu_B^2 S(S+1)}{V 3K_B}$$

ottenendo la legge di Curie-Weiss:

$$M = \frac{C}{T - T_c} H_0, \quad (27.6)$$

e quindi l'andamento della suscettività al punto critico:

$$\chi \sim (T - T_c)^{-1}. \quad (27.7)$$

Nell'ambito dell'approssimazione del campo medio (molecolare) siamo riusciti a descrivere qualitativamente il comportamento termodinamico del ferromagnete in tutte le regioni al variare della temperatura. Nell'intorno della transizione si sono trovati i valori degli esponenti a cui bisogna innalzare la quantità $T - T_c$ da cui dipendono (scalando) le grandezze termodinamiche. Questi esponenti vengono detti *esponenti critici*.

Se si fanno confronti quantitativi si trovano deviazioni. La prima deviazione si ha nel valore della temperatura di transizione che risulta più alta di quella trovata sperimentalmente. Lo scostamento può arrivare anche al 20%. Intuitivamente questo può essere capito, dal momento che nelle teorie di campo medio si trascurano le fluttuazioni. Queste fluttuazioni crescono in ampiezza quando ci si avvicina alla temperatura critica ed hanno l'effetto di favorire il disordine. Lo stato ordinato viene quindi distrutto prima di quello previsto da una teoria senza fluttuazioni, come la teoria del campo molecolare.

La teoria del campo medio prevede una regione ordinata a temperatura finita, qualunque sia la dimensionalità del sistema. Questo non è vero in quanto la dimensionalità del sistema influenza la densità degli stati ed il bilancio fra energia ed entropia nell'energia libera a temperatura finita. Gli esperimenti confermano questi fatti.

Infine gli esponenti critici misurati sperimentalmente sono diversi da quelli della teoria del campo molecolare e dipendono dalle dimensioni del sistema. Sperimentalmente si trova che in tre dimensioni, per il modello di Heisenberg, si ha:

$$M \sim (T - T_c)^\beta \quad \beta = \frac{1}{3}, \quad (27.8)$$

mentre per il modello di Ising bidimensionale, il calcolo esatto fornisce il risultato $\beta = \frac{1}{8}$. Nell'intorno di T_c l'esperienza conferma la divergenza della suscettività χ , ma si trova:

$$\chi \sim (T - T_c)^{-\gamma} \quad \gamma = \frac{4}{3}, \quad (27.9)$$

mentre il campo medio attraverso la (27.7) dà il valore $\gamma = 1$.

27.2 Eccitazioni nei ferromagneti: le onde di spin.

Abbiamo visto che quando la temperatura cresce a partire da zero, la magnetizzazione diminuisce in modo più rapido di quanto previsto dalla teoria di campo

medio. Infatti in questa approssimazione si ignorano le fluttuazioni dei momenti magnetici e quindi ogni dinamica degli spin. Ogni spin si orienta in un campo medio provocato dagli altri spin senza alcuna fluttuazione che poi provochi una reazione sugli spin circostanti. Invece la presenza di queste fluttuazioni di spin, determina moti collettivi di essi, come accade nelle vibrazioni reticolari permettendo al sistema di assorbire energia in modo piu' rapido perche' queste eccitazioni hanno uno spettro di energia che va a zero con continuita'.

La teoria di Weiss e' basata su un'approssimazione "autoconsistente" che considera gli effetti di un "campo medio". Tuttavia con questa ipotesi, ciascun spin si comporta di fatto come "non interagente": esso sente l'effetto degli altri spin in media. E' giusto quindi applicare una teoria alla Brillouin in quanto siamo in presenza di un sistema "paramagnetico": ogni spin vede cio' che lo circonda come un campo esterno ⁶².

In realta', come avviene per le vibrazioni reticolari, uno spin sente l'interazione di scambio solo con un certo numero z di vicini i quali influenzano il suo comportamento, ma a loro volta risentono del moto dello spin sotto esame. Una teoria di campo medio sarebbe esatta se ogni spin interagisse con tutti gli altri, con uno stesso integrale di scambio ⁶³.

Nella maggior parte dei sistemi reali, gli effetti di uno spin si ripartiscono fra i vicini in proporzione $1/z \sim 10^{-1}$ e quindi questo effetto non e' molto piccolo.

Consideriamo il modello di Heisenberg in un campo esterno con interazione fra primi vicini:

$$\mathcal{H} = -\frac{1}{2}J \sum_{j\delta} \vec{S}_j \cdot \vec{S}_{j+\delta} - g\mu_B H \sum_j S_j^z. \quad (27.10)$$

Una teoria di campo medio e' molto "rigida" perche' un' eccitazione rispetto allo stato fondamentale si avrebbe solo quando la componente S^z diminuisce di un'unita'. Questo comporterebbe un grande salto energetico ⁶⁴rispetto allo stato fondamentale:

$$E_0 = -g\mu_B H N S - NzJS^2, \quad (27.11)$$

dove l'energia di scambio e' molto piu' grande dell'energia Zeeman. In un modello di campo medio, il salto energetico e' dato da:

$$\Delta E = \Delta E_Z + \Delta E_J = g\mu_B H + zJS, \quad (27.12)$$

⁶²Si noti la somiglianza con il modello di Einstein delle vibrazioni.

⁶³Infatti ci sono materiali in cui questo avviene con buona approssimazione e per i quali i dati sperimentali sono molto vicini a quelli previsti dalla teoria del campo molecolare.

⁶⁴L'analogia e' il salto $\hbar\omega_E$ dell'oscillatore di Einstein.

dove per un materiale che sia ferromagnetico a temperatura ambiente e per campi esterni $H \sim 10^4$ gauss si ha:

$$\Delta E_Z \sim 10^{-16} \text{ erg} \quad \Delta E_J \sim 10^{-13} \text{ erg}. \quad (27.13)$$

La probabilita' di eccitare questo stato e' esponenziale. Essa e' piccola a meno che la temperatura sia cresciuta fino a valori vicino al punto di Curie. La curva della magnetizzazione, calcolata in questo schema, sara' quasi piatta per $T \rightarrow 0$ in quanto la probabilita' di turbare lo stato fondamentale ($M = M_0$) e' molto bassa. L'andamento della diminuzione di M sara' esponenziale ed i suoi scostamenti da M_0 saranno sensibili solo quando $T/T_c \sim 0.1$.

Riscriviamo l'Hamiltoniana di Heisenberg (27.10) tramite gli operatori, chiamati di "salita" e di "discesa":

$$S_j^+ = S_j^x + iS_j^y, \quad S_j^- = S_j^x - iS_j^y, \quad (27.14)$$

$$\mathcal{H} = -\frac{1}{2}J \sum_{j\delta} S_j^z S_{j+\delta}^z + \frac{1}{2}(S_j^+ S_{j+\delta}^- + S_j^- S_{j+\delta}^+) - g\mu_B H \sum_j S_j^z. \quad (27.15)$$

Gli operatori di salita e discesa (27.14) hanno le seguenti relazioni di commutazione di momento angolare:

$$[S_j^+, S_l^-] = 2S_j^z \delta_{j,l}; \quad [S_j^z, S_l^\pm] = \pm S_j^\pm \delta_{j,l}, \quad (27.16)$$

e prendono questo nome perche' fanno salire o scendere di un'unita' il valore M della componente del momento angolare S_j^z che varia fra $-S$ ed S .

Usando l'algebra (27.16) si vede subito⁶⁵ che:

$$S_j^z S_j^\pm |S, M\rangle = (M \pm 1) S_j^\pm |S, M\rangle, \quad (27.17)$$

e di conseguenza:

$$S_j^+ |S, S\rangle = 0. \quad (27.18)$$

Consideriamo la componente totale secondo l'asse z ,

$$\sum_j S_j^z = NS,$$

chiamiamo ora con $|NS\rangle$ lo stato in cui tutti gli spin sono allineati nella direzione positiva. E' facile verificare, usando la proprieta' (27.18) che $|NS\rangle$ e' autostato dell'Hamiltoniana (27.15) ad energia piu' bassa,

$$\mathcal{H}|NS\rangle = E_0|NS\rangle, \quad (27.19)$$

⁶⁵Per una trattazione completa si rimanda al Cap.IV, Par. 26-27 del Landau, Lifchitz, "Meccanica quantistica non relativistica".

costituendo lo stato fondamentale. Lo stato fondamentale quantistico per un ferromagnete coincide con lo stato "classico" di allineamento ed e' ad energia E_0 data dalla (27.11).

Consideriamo ora uno stato in cui lo spin l -esimo ha subito una deviazione:

$$|\psi_l \rangle = S_l^- |NS \rangle = [\prod_{l \neq j} S_j^z = (S - 1) \rangle |S_l^z = S \rangle]. \quad (27.20)$$

Si vede subito che questo stato $|\psi_l \rangle$ non e' autostato dell'Hamiltoniana di Heisenberg (27.15), mentre lo e' dell'Hamiltoniana di campo molecolare data dalla (26.13). Infatti si trova subito:

$$\mathcal{H}|\psi_l \rangle = E_0|\psi_l \rangle + \Delta E|\psi_l \rangle - JSz \sum_{\delta} \frac{1}{z} |\psi_{l+\delta} \rangle. \quad (27.21)$$

I termini con gli operatori di salita e discesa trasferiscono la deviazione da un sito a quello vicino effettuando proprio un'operazione di scambio.

Gli stati $|\psi_l \rangle$ sono un sistema completo; lo stato eccitato puo' essere costruito da questi con una combinazione lineare di essi con uguale probabilita'. Tenendo conto dell'invarianza traslazionale si otterra' un autostato dell'Hamiltoniana di Heisenberg mediante la trasformata di Fourier:

$$|\psi_k \rangle = (2SN)^{-1/2} \sum_l e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{l}} |\psi_l \rangle \equiv |NS - 1 \rangle, \quad (27.22)$$

Si verifica facilmente che lo stato $|\psi_k \rangle$ e' autostato dell'Hamiltoniana di Heisenberg (27.15).

28 Termodinamica del ferromagnete.

28.1 Onde di spin.

Se applichiamo l'Hamiltoniana di Heisenberg:

$$\mathcal{H} = -\frac{1}{2}J \sum_{j\delta} S_j^z S_{j+\delta}^z + \frac{1}{2}(S_j^+ S_{j+\delta}^- + S_j^- S_{j+\delta}^+) - g\mu_B H \sum_j S_j^z,$$

allo stato:

$$|\psi_k \rangle = (2SN)^{-1/2} \sum_l e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{l}} |\psi_l \rangle,$$

si verifica facilmente che:

$$\mathcal{H}|\psi_k \rangle = E_k |\psi_k \rangle, \quad (28.1)$$

con un salto rispetto al livello fondamentale,

$$E_k - E_0 = g\mu_B H + zJS(1 - \gamma_k). \quad (28.2)$$

La funzione:

$$\gamma_k = \frac{1}{z} \sum_{\delta} e^{i\mathbf{k} \cdot \delta}, \quad (28.3)$$

e' legata alla struttura del reticolo. Essa ci dice quanti sono gli spin in interazione e dove sono collocati nel reticolo. L'energia:

$$\hbar\omega_k = g\mu_B H + zJS(1 - \gamma_k), \quad (28.4)$$

rappresenta l'energia dello stato eccitato. Questa eccitazione viene chiamata onda di spin perche' rappresenta una deviazione che si propaga nel sistema trasferendosi da un sito all'altro.

Tenendo presente l'espressione degli stati $S_j^- |NS \rangle$ e $|\psi_k \rangle$ data dalle (27.20) e (28.1) si vede che le componenti trasversali dello spin sono correlate ed il loro movimento differisce da un punto all'altro per un fattore di fase. Si ha cosi' un'onda (*onda di spin*) a cui e' associato un vettore d'onda \mathbf{k} con relazione di dispersione data dalla (28.4). L'analogia con le correlazioni delle vibrazioni sotto forma di onde piane e' evidente, suggerendo un modello tipo Debye.

A bassa temperatura solo i modi di energia piu' bassa possono essere eccitati. Essi corrispondono ai vettori d'onda piu' piccoli, $k\delta \ll 1$.. Sviluppando:

$$\gamma_k \simeq 1 - \frac{1}{2z} \sum_{\delta} (\mathbf{k} \cdot \delta)^2, \quad (28.5)$$

ottenendo:

$$\hbar\omega_{k \rightarrow 0} = g\mu_B H + \mathcal{D}k^2, \quad (28.6)$$

con $\mathcal{D} = JSa^2/2$ per reticoli cubici semplici di passo a . Occupiamoci ora del caso di un campo magnetico applicato che tende a zero⁶⁶ Come nel caso del modello di Debye, vi sono eccitazioni magnetiche di grande lunghezza d'onda con energia che tende verso quella dello stato fondamentale. Questi stati possono essere popolati anche a temperature molto basse ed il decremento della magnetizzazione con la temperatura e' quindi piu' rapido di quanto previsto dalla teoria del campo molecolare. Si noti la relazione di dispersione quadratica (28.6) per piccoli vettori d'onda, come quella delle particelle libere. Le onde di spin saranno sempre dispersive ed il loro contributo alla termodinamica dara' leggi di potenza diverse da quelle delle vibrazioni, dal momento che porteranno ad una diversa densita' degli stati.

Come abbiamo detto, il campo molecolare e' esatto se tutti gli spin (o per lo meno molti di essi) interagiscono con lo stesso integrale di scambio. Questo equivale a dire che i vicini sono infiniti ($z \rightarrow \infty$) e distribuiti a distanze variabili. Infatti si vede dalla (28.3) che in questo caso $\gamma_k = 0$ indipendentemente dal vettore d'onda perche' la somma dei termini di fase $e^{i\mathbf{k} \cdot \delta}$ tende ad annullarsi. Non esiste correlazione fra gli spin e lo stato $|\psi_j\rangle$ diviene autostato dell'Hamiltoniana di campo medio (26.13), con energia $E_0 + \Delta E$.

Bisogna notare che abbiamo considerato solo gli stati eccitati in cui si considera una sola deviazione, $S_{totale}^z = NS - 1$, ripartita mediante un' onda di spin con la relazione di dispersione (28.4). Questo stato eccitato e' esatto. Per calcolare tutti gli stati eccitati sopra il fondamentale, occorre calcolare i livelli di energia di stati con 2, 3, 4, ... eccitazioni. Questo calcolo e' molto difficile e puo' essere eseguito solo per stati con due, tre eccitazioni al massimo. Infatti il sistema e' interagente tramite l'Hamiltoniana di Heisenberg che coinvolge gli operatori di spin, con l'algebra descritta da (27.16). Ad esempio nel caso di stati a due deviazioni, l'autostato e' rappresentato da:

$$|\psi_{kh}\rangle = \sum_{lj} C_{lj}(kh) S_l^- S_j^- |NS\rangle; \quad (28.7)$$

solo in prima approssimazione, questo stato e' rappresentato come somma di due onde di spin, con vettori d'onda \vec{k} e \vec{h} . Le interazioni sono di due tipi, attrattivo e repulsivo e sono legati a due effetti fisici.

⁶⁶Ricordarsi che comunque $g\mu_B H \ll zJS$.

Interazione dinamica. Se lo spin nel sito j subisce una deviazione, che poi si propaga, e' piu' facile che una seconda deviazione avvenga sui primi vicini, perche' si ha un costo minore di energia. Le due deviazioni, sui siti primi vicini, si propagano a causa dell'Hamiltoniana di scambio. Lo stato complessivo ha energia minore di $\hbar(\omega_k + \omega_h)$; e' quindi uno stato legato provocato da questa interazione attrattiva.

Interazione cinematica. Le deviazioni in un sito sono al massimo $2S + 1$. Per esempio per $S = 1/2$ non si possono avere due deviazioni nello stesso sito. Nel costruire lo stato a due (o piu') deviazioni, bisogna tener conto di questa limitazione. Questo vincolo e' rappresentato da un'interazione repulsiva fra le onde di spin, che esclude nella combinazione lineare degli stati, quelli che violano questo limite.

Tuttavia alle basse temperature, le deviazioni sono poche, infatti $(M_0 - M) \ll M_0$, e si possono trascurare queste interazioni. Allora le eccitazioni del sistema sono sotto la forma di onde piane, relative alle componente trasversali dello spin. La relazione di dispersione e' data da (28.4), che nel limite di $k \rightarrow 0$ e' di tipo quadratico. Come nel caso delle vibrazioni reticolari, l'energia di ciascuna di queste onde e' quantizzata. Ogni quanto di energia $\hbar\omega_k$ di questa onda piana, rappresenta una particella in autostato dell'impulso $\hbar k$ e quindi completamente delocalizzata. Queste particelle, associate all'eccitazioni magnetiche, vengono chiamate *magnoni*. Alle temperature piu' basse, le eccitazioni magnetiche possono essere viste come un gas di magnoni non interagenti. Come nel caso dei fotoni e dei fononi, essi formano un gas perfetto di Bose con potenziale chimico $\mu = 0$. La differenza fra fononi e magnoni ferromagnetici e' nella relazione di dispersione. In particolare per $k \rightarrow 0$, e in assenza di campo applicato, si ha:

$$\hbar\omega_k \sim c_s k : \quad \text{fononi}, \quad (28.8)$$

$$\hbar\omega_k \sim \mathcal{D}k^2 : \quad \text{magnoni}. \quad (28.9)$$

Nello schema del gas di magnoni non interagenti si puo' calcolare il decrescere della magnetizzazione con il crescere della temperatura. Ricordare che $M_0 = g\mu_B NS$.

$$\frac{M_0 - M}{M_0} = \frac{1}{NS} \sum_k \bar{n}_k \sim \int_0^\infty \bar{n}(\omega) \rho(\omega) d\omega, \quad (28.10)$$

da cui

$$\frac{M_0 - M}{M_0} \sim \int_0^\infty \frac{(\hbar\omega)^{1/2} d\omega}{e^{\frac{\hbar\omega}{K_B T}} - 1} \sim (K_B T)^{3/2}. \quad (28.11)$$

Come si vede la magnetizzazione decresce con legge di potenza, $T^{3/2}$.

L'energia del gas di magnoni e'

$$E \sim \int_0^\infty \frac{\hbar\omega(\hbar\omega)^{1/2}d\omega}{e^{\frac{\hbar\omega}{K_B T}} - 1} \sim (K_B T)^{5/2}, \quad (28.12)$$

e quindi il calore specifico sale con la temperatura con legge $T^{3/2}$, *legge di Bloch*. Si noti di nuovo l'analogia con il modello di Debye. Il $3/2$ viene per il rapporto fra d (dimensioni) e il fattore 2 che proviene dalla relazione di dispersione.

28.2 Teoria R.P.A. e transizione di fase ferromagnetica.

Presentiamo una teoria approssimata, che giustifica quanto fatto nel capitolo precedente e che puo' essere estesa a trattare in modo piu' realistico la transizione di fase ferromagnetica.

Partiamo dall'Hamiltoniana di Heisenberg:

$$\mathcal{H} = -\frac{1}{2}J \sum_{j\delta} S_j^z S_{j+\delta}^z + \frac{1}{2}(S_j^+ S_{j+\delta}^- + S_j^- S_{j+\delta}^+) - g\mu_B H \sum_j S_j^z,$$

con gli operatori di spin che obbediscono alle seguenti regole di commutazione:

$$[S_j^+, S_l^-] = 2S_j^z \delta_{j,l}; \quad [S_j^z, S_l^\pm] = \pm S_j^\pm \delta_{j,l},$$

Scriviamo le equazioni di moto nella rappresentazione di Heisenberg, per le componenti trasverse dello spin:

$$\frac{d}{dt} S_j^\pm = -\frac{i}{\hbar} [S_j^\pm, \mathcal{H}] : \quad (28.13)$$

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} S_j^+ &= -\frac{i}{\hbar} [J \sum_\delta (S_j^+ S_{j+\delta}^z - S_j^z S_{j+\delta}^+) + g\mu_B H S_j^+], \\ \frac{d}{dt} S_j^- &= \frac{i}{\hbar} [J \sum_\delta (S_j^- S_{j+\delta}^z - S_j^z S_{j+\delta}^-) + g\mu_B H S_j^-]. \end{aligned} \quad (28.14)$$

Queste equazioni ⁶⁷ possono essere risolte solo in modo approssimato.

⁶⁷Insieme a:

$$\frac{d}{dt} S_j^z = -\frac{i}{\hbar} [J \sum_\delta (S_j^+ S_{j+\delta}^- - S_j^- S_{j+\delta}^+ - S_{j-\delta}^+ S_j^+ + S_{j-\delta}^- S_j^-)]$$

si ha un sistema altamente non lineare in termini di *operatori*.

L'approssimazione delle fasi a caso (**R**andom **P**hase **A**pproximation) costituisce il passo successivo alla teoria del campo medio. L'equazioni (28.14) possono essere linearizzate e sostituiamo all'operatore S_j^z il suo valore medio. Ricordiamo che per l'invarianza traslazionale il suo valore e' indipendente dal sito e proporzionale alla magnetizzazione:

$$S_j^z \simeq \langle S_j^z \rangle = \langle S^z \rangle. \quad (28.15)$$

A temperatura molto bassa, il valore della magnetizzazione e' molto vicino a quello di saturazione e quindi possiamo scrivere:

$$\langle S^z \rangle = S. \quad (28.16)$$

Tramite questa approssimazione (28.15) si trascurano le fluttuazioni della magnetizzazione, ma non quelle delle componenti trasverse che risultano obbedire ad equazioni simili a quelle trovate per le vibrazioni. Infatti:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} S_j^+ &= -\frac{i}{\hbar} [(zJS + g\mu_B H) S_j^+ - JS \sum_{\delta} S_{j+\delta}^+] \\ \frac{d}{dt} S_j^- &= \frac{i}{\hbar} [(zJS + g\mu_B H) S_j^- - JS \sum_{\delta} S_{j+\delta}^-]. \end{aligned} \quad (28.17)$$

In analogia con quanto trovato per le vibrazioni, le fluttuazioni delle componenti trasverse si propagano sotto forma di onde piane giustificando le ipotesi precedentemente fatte, per cui le onde di spin erano indipendenti. Come nel caso delle vibrazioni, possiamo diagonalizzare il sistema tramite le trasformate di Fourier:

$$S_j^+ = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_k S_k^+ e^{i\vec{k} \cdot \vec{j}}, \quad S_j^- = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_k S_k^- e^{-i\vec{k} \cdot \vec{j}}. \quad (28.18)$$

Sostituendo nelle (28.17), con la posizione:

$$S_k^+ = S_k^+(0) e^{-i\omega_k t}, \quad S_k^- = S_k^-(0) e^{i\omega_k t},$$

si ottiene:

$$\begin{aligned} [\omega_k - \frac{1}{\hbar} (zJS(1 - \gamma_k) + g\mu_B H)] S_k^+(0) &= 0, \\ [\omega_k + \frac{1}{\hbar} (zJS(1 - \gamma_k) + g\mu_B H)] S_k^-(0) &= 0, \end{aligned} \quad (28.19)$$

percio' le frequenze proprie dell'eccitazioni e' data proprio dalla (28.4):

$$\hbar\omega_k = \pm [g\mu_B H + zJS(1 - \gamma_k)],$$

precedentemente trovata. In approssimazione RPA, che conserva le correlazioni fra le fluttuazioni delle componenti trasversali, a differenza della teoria del campo medio dove vengono trascurate, le onde di spin non interagiscono e possono essere considerate come un gas (di Bose) di magnoni non interagenti. Il numero di onde di magnoni per ogni frequenza e' dato da:

$$\bar{n}_k = \frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega_k}{K_B T}} - 1}, \quad (28.20)$$

in accordo alla statistica di Bose.

Possiamo pensare di trascurare le fluttuazioni della magnetizzazione anche a temperatura finita, linearizzando l'equazioni (28.14), inserendo al posto dell'operatore S_j^z , la sua media a temperatura finita T : $\langle S^z \rangle$. In questo modo, le equazioni (28.17) divengono:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} S_j^+ &= -\frac{i}{\hbar} [(zJ\langle S^z \rangle + g\mu_B) S_j^+ - J\langle S^z \rangle \sum_{\delta} S_{j+\delta}^+] \\ \frac{d}{dt} S_j^- &= \frac{i}{\hbar} [(zJ\langle S^z \rangle + g\mu_B) S_j^- - J\langle S^z \rangle \sum_{\delta} S_{j+\delta}^-], \end{aligned} \quad (28.21)$$

dove la magnetizzazione, proporzionale a $\langle S^z \rangle$ viene calcolata in modo autoconsistente.

Le frequenze delle eccitazioni diminuiscono con la temperatura o come si dice si "rinormalizzano" secondo l'espressione:

$$\hbar\omega_k(T) = \pm [g\mu_B H + zJ\langle S^z \rangle (1 - \gamma_k)]. \quad (28.22)$$

In assenza di campo applicato la frequenza delle onde di spin va a zero con la magnetizzazione. Intuitivamente possiamo dire che i modi di vibrazione della componente trasversa della magnetizzazione diventano piu' "soffici", dal momento che le "molle" (forze di richiamo) diventano piu' deboli a causa dell'aumentare della temperatura. All'aumentare della temperatura le "molle" diventano piu' deboli, le fluttuazioni trasverse crescono, e l'ordine magnetico si distrugge ad una temperatura piu' bassa del valore previsto da una teoria di campo medio.

L'approssimazione RPA va tanto piu' bene quanto piu' grande e' la magnetizzazione secondo l'asse di ordinamento in modo da considerare trascurabili le fluttuazioni. Quando la temperatura cresce, $\langle S^z \rangle$ diminuisce andando verso lo zero alla temperatura di transizione. L'approssimazione diventa sempre meno accurata, ma e' sicuramente migliore di una teoria di campo medio.

E' interessante notare anche che l'approssimazione RPA diviene esatta se il numero di componenti dello spin diviene infinito. Infatti in questo caso, ci sono

un numero $n - 1$ di componenti trasversali e quando $n \rightarrow \infty$, la fluttuazione di una componente (la trasversa) diventa trascurabile essendo dell'ordine $1/N$. L'approssimazione RPA e' un'espansione di tipo $1/N$ che viene estrapolata per $N = 3$ ⁶⁸.

In questa approssimazione si puo' calcolare anche la temperatura di transizione che risulta in miglior accordo con gli esperimenti e mostra la dipendenza dalle dimensioni del sistema. Scriviamo la seguente relazione esatta per gli operatori di spin:

$$(S_j^x)^2 + (S_j^y)^2 + (S_j^z)^2 = \frac{1}{2}(S_j^- S_j^+ + S_j^+ S_j^-) + (S_j^z)^2 = S^2(1 + \frac{1}{S}), \quad (28.23)$$

dove il fattore $1/S$ proviene dal principio di indeterminazione ⁶⁹.

Usando le relazioni di commutazione (27.16):

$$[S_j^+, S_l^-] = 2S_j^z \delta_{j,l}; \quad [S_j^z, S_l^\pm] = \pm S_j^\pm \delta_{j,l} \text{ da cui } S_j^+ S_j^- = 2S_j^z + S_j^- S_j^+,$$

si ottiene un'altra relazione esatta :

$$(S_j^z)^2 = S^2 + S - S_j^- S_j^+ - S_j^z. \quad (28.24)$$

Prendendo le medie termiche ed approssimando, nello spirito RPA, la media del quadrato con il quadrato della media, si ha:

$$(\langle S_j^z \rangle)^2 \simeq S^2 + S - \langle S_j^- S_j^+ \rangle - \langle S_j^z \rangle. \quad (28.25)$$

A bassa temperatura possiamo sostituire $\langle S^z \rangle \simeq S$, (non per il quadrato) ed ottenere:

$$\langle S^z \rangle \simeq S - \frac{\langle S_j^- S_j^+ \rangle}{2S}, \quad (28.26)$$

da cui possiamo identificare:

$$\langle S_j^- S_j^+ \rangle = \frac{2S}{N} \sum_k \bar{n}_k, \quad (28.27)$$

dove \bar{n}_k e' il numero termico di magnoni dato dalla (28.10) e la (28.20). Tramite la (28.26) abbiamo fatto l'identificazione. Si assume che essa possa essere estrapolata a temperatura finita, tenendo conto della dipendenza della frequenza dalla

⁶⁸Ricordarsi che il campo medio e' invece il primo termine di un espansione $1/z$.

⁶⁹Ricordarsi che il momento angolare e' $\hbar S$.

temperatura, cioe' inserendo la frequenza rinormalizzata data dalla RPA (28.22). Per determinare la transizione si pone nullo il campo applicato.

$$\langle S_j^- S_j^+ \rangle \simeq \frac{2\langle S^z \rangle}{N} \sum_k \bar{n}_k \simeq \frac{1}{N} \sum_k \frac{2\langle S^z \rangle}{e^{\frac{zJ\langle S^z \rangle(1-\gamma_k)}{K_B T}} - 1} \quad (28.28)$$

Quando la temperatura si avvicina a quella di transizione dalla parte della fase ferromagnetica (ordinata) $T \rightarrow T_c^-$, $\langle S^z \rangle \rightarrow 0$ si ha:

$$\langle S_j^- S_j^+ \rangle = \frac{K_B T}{zJ} \frac{1}{N} \sum_k \frac{2}{1 - \gamma_k}. \quad (28.29)$$

Nella fase paramagnetica (disordinata) l'isotropia dello spazio impone:

$$\frac{1}{2} \langle S_j^- S_j^+ \rangle = \frac{1}{2} \langle S_j^+ S_j^- \rangle = \langle (S_j^z)^2 \rangle = \frac{S(S+1)}{3}. \quad (28.30)$$

Alla temperatura critica T_c le due quantita' devono essere uguali: Si determina cosi' la temperatura di transizione in approssimazione RPA:

$$\frac{K_B T_c^{RPA}}{zJ} = \frac{1}{3} \frac{S(S+1)}{W}, \quad W = \frac{1}{N} \sum_k \frac{1}{1 - \gamma_k}; \quad (28.31)$$

di conseguenza, ricordando la (26.17) si vede che:

$$T_c^{RPA} = T_c^{MF} / W. \quad (28.32)$$

Il parametro W corregge in modo significativo la temperatura di transizione rispetto a quella di campo medio; esso ci dice come interagiscono gli spin che sono disposti nel reticolo. Si chiama *integrale di Watson* dal momento che si puo' trasformare la somma in integrale.

Per piccoli vettori d'onda, si ha:

$$1 - \gamma_k \sim k^2$$

e quindi il comportamento dell'integrale per piccoli vettori d'onda (divergenze infrarosse) e' determinato da,

$$W_{inf} = \int_0^\xi \frac{k^{d-1} dk}{k^2}. \quad (28.33)$$

L'integrale e' finito per $d > 2$ e quindi la temperatura di transizione e' zero per sistemi bidimensionali ed unidimensionali ⁷⁰. C'e' ordine solo in tre dimensioni per

⁷⁰Si noti l'analogia con quanto accade nella condensazione di Bose Einstein per particelle libere, dove la condensazione puo' avvenire per $d > 2$. Anche in quel caso un analogo integrale era finito solo in tre dimensioni a causa dei piccoli impulsi.

un ferromagnete di Heisenberg in accordo con teoremi generali (Mermin e Wagner). Il campo medio non tiene conto di questo perché assume di avere $z \rightarrow \infty$ vicini. In questo caso si vede subito che $W = 1$ perché $\gamma_k = 0$.

Il parametro W è sempre maggiore di uno; la temperatura calcolata con la RPA è sempre inferiore a quella del campo medio come avevamo predetto con considerazioni fisiche sulle fluttuazioni.

A titolo d'esempio prendiamo un reticolo cubico semplice ($z = 6$) con spin $S = 1/2$. Si trova:

$$\frac{K_B T_c^{MF}}{zJ} = 0.250 \quad \frac{K_B T_c^{RPA}}{zJ} = 0.165 \quad \frac{K_B T_c^{exp}}{zJ} \simeq 0.14.$$

L'approssimazione RPA ha prodotto un notevole miglioramento.

29 Risonanza magnetica.

Ci sono vari tipi di risonanze magnetiche associate con il momento angolare dell'elettrone o del nucleo. Inoltre il fenomeno della risonanza si applica anche al maser ed al laser. Come paradigma noi considereremo la risonanza magnetica nucleare, NMR che trova applicazioni in varie branche della scienza, dalla fisica fondamentale (spin del protone), alla medicina (Imaging).

29.1 NMR: risonanza magnetica nucleare.

Consideriamo un nucleo con momento magnetico:

$$\vec{\mu} = \gamma \hbar \mathbf{I}, \quad (29.1)$$

dove \mathbf{I} e' il momento angolare misurato dai numeri interi $-I, (I-1) \dots I$; il rapporto giromagnetico γ e' costante ⁷¹. Sotto l'azione di un campo magnetico \mathbf{H} , orientato secondo l'asse z , si ha un'energia:

$$U = -\vec{\mu} \cdot \mathbf{H} = -\gamma \hbar H I_z. \quad (29.2)$$

Per il protone, ($S = 1/2$) si ha un salto energetico:

$$\hbar \omega_0 = \gamma \hbar H, \quad (29.3)$$

con una frequenza di risonanza:

$$\omega_0 = \gamma H \quad \gamma = 2\mu_p / \hbar = 2.675 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1} \text{ gauss}^{-1}. \quad (29.4)$$

La frequenza di risonanza, per campi magnetici usuali, cade nelle radiofrequenze:

$$\nu(\text{MHz}) = 4.258 H(\text{kilogauss}), \quad (29.5)$$

mentre si ricordi che per l'elettrone si cade nelle microonde:

$$\nu(\text{GHz}) = 2.8 H(\text{kilogauss}). \quad (29.6)$$

E' importante notare il campo magnetico e' quello visto dal momento magnetico che si sta mettendo in risonanza, che puo' differire da quello applicato. E' proprio

⁷¹Il momento magnetico del protone e' $\mu_p = 14.1 \cdot 10^{-24} \text{ erg gauss}^{-1}$, mentre il magnetone nucleare ($\mu_n = (e\hbar)/(2M_p c)$) e' 1834 volte piu' piccolo del magnetone di Bohr e risulta $\mu_n = 5.051 \cdot 10^{-24} \text{ erg gauss}^{-1}$.

misurando la frequenza di risonanza che si può avere informazioni sul sistema dalla differenza fra campo locale e campo applicato.

29.2 Equazioni del moto o di Bloch.

In una visione semiclassica, consideriamo il nostro magnete (spin per semplicità) come un giroscopio in cui la variazione del momento angolare è uguale al momento della forza (torchio):

$$\hbar \frac{d\mathbf{I}}{dt} = \vec{\mu} \times \mathbf{H} \quad \frac{d\vec{\mu}}{dt} = \gamma \vec{\mu} \times \mathbf{H}. \quad (29.7)$$

Passando alla magnetizzazione nucleare $\mathbf{M} = \frac{1}{V} \sum_i \vec{\mu}_i$ si scrive la seguente equazione vettoriale:

$$\frac{d\mathbf{M}}{dt} = \gamma \mathbf{M} \times \mathbf{H}. \quad (29.8)$$

All'equilibrio termico, la magnetizzazione si allinea lungo la direzione del campo.

$$M_x = 0, \quad M_y = 0, \quad M_z = M_0 = CH/T, \quad (29.9)$$

dove C è la costante di Curie. La magnetizzazione

$$M_z = (N_1 - N_2)\mu,$$

dipende dalla differenza della popolazione dei livelli. All'equilibrio termico:

$$N_2/N_1 = e^{-[(2\mu H)/(K_B T)]}.$$

Se M_z non è all'equilibrio termico, si assume che essa si avvicini al valore di equilibrio M_0 con una legge di rilassamento:

$$\frac{dM_z}{dt} = \frac{M_0 - M_z}{T_1}, \quad (29.10)$$

dove T_1 prende il nome di *tempo di rilassamento longitudinale* oppure *tempo di rilassamento spin-reticolo*.

Il meccanismo rappresentato dalla (29.10) rappresenta i vari processi dissipativi, mediante i quali uno spin cede energia a tutto quello che gli sta intorno. L'energia magnetica, (29.2) cambia durante il rilassamento. Se all'istante $t = 0$ si inserisce il campione smagnetizzato in un campo $\mathbf{H} = H\mathbf{z}$, integrando la (29.10) si ottiene:

$$M_z(t) = M_0[1 - e^{-(t)/(T_1)}]. \quad (29.11)$$

Aggiungendo il rilassamento (29.10) alla componente z dell'equazione del torchio, si ottiene la prima equazione di Bloch:

$$\frac{dM_z}{dt} = \gamma(\mathbf{M} \times \mathbf{H})_z + \frac{M_0 - M_z}{T_1}. \quad (29.12)$$

Se le componenti trasverse della magnetizzazione non sono nulle, esse decadranno a zero in presenza del campo statico lungo z . Introduciamo allora un *tempo di rilassamento trasversale* o *tempo di sfasamento*, T_2 , nell'equazioni per le componenti M_x ed M_y . Si hanno così le altre due equazioni di Bloch.

$$\frac{dM_x}{dt} = \gamma(\mathbf{M} \times \mathbf{H})_x - \frac{M_x}{T_2}, \quad (29.13)$$

$$\frac{dM_y}{dt} = \gamma(\mathbf{M} \times \mathbf{H})_y - \frac{M_y}{T_2}. \quad (29.14)$$

Durante il rilassamento trasversale l'energia magnetica $U = -\vec{\mu} \cdot \mathbf{H} = -\gamma\hbar H I_z$ non cambia; non vi è quindi cessione di energia al reticolo. Il tempo T_2 misura il tempo durante il quale i vari spin rimangono in fase fra di loro. Questi sfasamenti sono causati dal fatto che ogni spin vede un campo leggermente diverso da quello degli altri a causa delle sue interazioni. Se inizialmente gli spin sono in fase, in un tempo dell'ordine di T_2 , le fase diventano a caso e la magnetizzazione trasversale svanisce. Generalmente i due tempi sono confrontabili, anche se molto spesso $T_1 > T_2$. I campi locali, diversi da quello applicato, dipendono dall'interazione che lo spin nucleare ha con altri spin nucleari e, cosa molto importante, con gli spin degli elettroni (*interazione iperfina*). In questo modo, sondando lo spin nucleare, si possono avere informazioni sull'interazioni fra gli spin elettronici e quindi fra gli atomi di un liquido od un solido. E' su questo meccanismo su cui si base l'NMR come strumento di indagine della materia condensata, anche biologica.

29.3 Applicazione di campi a radiofrequenza.

Poiche' con il campo lungo z abbiamo rotto l'isotropia dello spazio, le equazioni di Bloch non sono simmetriche. Le componenti trasversali obbediscono all'equazioni (29.13,29.14). Esse sono l'equazioni di un pendolo bidimensionale con frequenza $\omega_0 = \gamma H_0$ smorzato. Supponiamo ora di applicare un campo statico $\mathbf{H}_0 = H_0 \mathbf{z}$ ed un campo perpendicolare (trasversale) alla frequenza ω_0 di ampiezza $H_1 \ll H_0$. In queste condizioni la frequenza di risonanza rimane inalterata ed $M_z \simeq M_0$. Con questa ipotesi, l'equazioni possono essere linearizzate e diventano le ben note equazioni per il fenomeno della risonanza in un pendolo bidimensionale smorzato.

Si tenga conto che:

$$M_x = M_y \ll M_z \sim M_0, \quad H_x = H_y \ll H_z = H_0, \quad (29.15)$$

con un campo a radiofrequenza di ampiezza H_1 a polarizzazione circolare:

$$H_x = H_1 \cos \omega t, \quad H_y = -H_1 \sin \omega t.$$

Sostituendo le espressioni (29.15) nelle due equazioni di Bloch (29.13,29.14) e poi linearizzandoli, con i metodi impiegati per ottenere le (15.14) e (15.15), si ottiene, per le componenti trasverse :

$$\frac{dM_x}{dt} = M_y H_0 + M_0 H_y \sin \omega t - \frac{M_x}{T_2}; \quad (29.16)$$

$$\frac{dM_y}{dt} = -M_x H_0 + M_0 H_x \cos \omega t - \frac{M_y}{T_2}. \quad (29.17)$$

Queste equazioni danno luogo alle usuali per l'oscillatore armonico bidimensionale forzato da una forza esterna e smorzato da una forza di tipo viscoso:

La potenza assorbita e' data dalla usuale espressione per l'oscillatore armonico, smorzato e forzato da un campo a radiofrequenza $\omega \sim \omega_0$

$$\mathcal{P}(\omega) = \frac{\omega_0 \gamma M_0 T_2}{1 + (\omega_0 - \omega)^2 T_2^2} H_1^2. \quad (29.18)$$

In questo modo si procede alla misura di ω_0 e di T_2 dal picco e la larghezza di riga della potenza assorbita. La misura di T_1 richiede la tecnica dell'eco di spin, che qui non trattiamo. Attraverso questi parametri, si risale alle proprieta' dei materiali.

29.4 Larghezza della riga

Abbiamo visto che la larghezza della riga e' data dal tempo di rilassamento trasversale T_2 . Esso deriva dalla differenza punto da punto dei campi locali. Gli spin risuonano a frequenze leggermente diverse causando una larghezza di riga (proporzionale a $1/T_2$), che comprende tutte le varie frequenze di risonanza. Si puo' fare una stima di quanto sia questa larghezza di riga, valutando la variazione del campo locale.

La piu' importante causa dell'allargamento della riga e' dovuto all'interazione fra i dipoli che risuonano. Questa interazione detta (*dipolo-dipolo*) causa una variazione del campo locale del tipo campo dipolare. Abbiamo che il campo locale e':

$$\mathbf{H} = \mathbf{H}_0 + \Delta \mathbf{H} \quad (29.19)$$

dove $\mathbf{H}_0 \sim 10^4 \text{ gauss}$ e' il campo applicato , mentre $\Delta\mathbf{H}$ e' il campo del dipolo magnetico.

Dalla magnetostatica abbiamo che il campo prodotto a distanza \mathbf{r} , da un dipolo $\vec{\mu}$ e':

$$\Delta\mathbf{H} = \frac{3(\mu \cdot \mathbf{r})\mathbf{r} - \mu \mathbf{r}^2}{r^5}. \quad (29.20)$$

Ne deriva che l'ordine di grandezza della variazione di questo campo e':

$$\Delta\mathbf{H} \sim \frac{\mu}{r^3}. \quad (29.21)$$

Prendendo il valore del magnetone nucleare e la distanza dell'ordine delle distanze interatomiche si ottiene:

$$\Delta\mathbf{H} \sim 2 \text{ gauss}. \quad (29.22)$$

La riga NMR risulta quindi molto stretta: $\sim 0.02\%$. Naturalmente la riga varia con la temperatura.

29.5 Vari tipi di risonanza.

Con il meccanismo descritto, possono essere messi in risonanza gli spin in altri contesti.

Ad esempio nell'EPR (risonanza paramagnetica elettronica) si mettono in risonanza il momento magnetico dello spin degli elettroni negli atomi. Come abbiamo visto, il momento magnetico dell'elettrone e' molto piu' grande (dell'ordine del magnetone di Bohr, $\mu_B \sim 10^{-20} \text{ erg/gauss}$) e quindi con i campi usuali la risonanza cade nel campo delle microonde.

Nel caso dell'FMR (risonanza ferromagnetica) si mette in risonanza il momento magnetico dell'elettrone nei materiali a magnetismo forte che sono legati fra loro, propagando onde di spin. I segnali qui sono molto piu' forti che nel caso *NMR* e *EPR*.

Le principali informazioni che si possono vedere con la risonanza sono:

1-struttura dei difetti e moto di uno spin rispetto a quello che c'e' intorno, rivelabile dalla forma di riga.

2-campi interni visti dallo spin che funziona da sonda, determinabile dal campo locale.

3- effetti collettivi.

4-temperature locali nel campione, determinabili dall'andamento dei tempi di rilassamento con la temperatura.

Concludendo, si deve notare che una grande applicazione della risonanza avviene in campo biologico, dove si può studiare lo stato delle cellule senza danneggiarle, specialmente nell'NMR, data la bassa frequenza in gioco e la non dannosità (almeno per ora) del forte ($\sim 10000 \text{ gauss} = 1 \text{ tesla}$) campo magnetico statico applicato.

30 Interazione di "radiazione" con la materia.

30.1 La regola d'oro di Fermi

Consideriamo un sistema di Hamiltoniana:

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{V}(t). \quad (30.1)$$

Vogliamo procedere al calcolo della funzione d'onda $\Psi(t)$ a partire da quella Ψ_0 del sistema imperturbato.

Siano $|k^0\rangle$ gli stati imperturbati autostati di \mathcal{H}_0 ; ricordando che:

$$i\hbar \frac{\partial |k^0\rangle}{\partial t} = \mathcal{H}_0 |k^0\rangle, \quad (30.2)$$

e che:

$$i\hbar \frac{\partial |\Psi\rangle}{\partial t} = (\mathcal{H}_0 + \mathcal{V}(t)) |\Psi\rangle,$$

lo stato perturbato puo' essere scritto:

$$|\Psi\rangle = \sum_k a_k(t) |k^0\rangle. \quad (30.3)$$

L'equazione di Schroedinger prende la forma:

$$i\hbar \sum_k \frac{d}{dt} a_k |k^0\rangle = \sum_k a_k \mathcal{V} |k^0\rangle,$$

da cui moltiplicando a sinistra per $\langle m^0|$, sfruttando l'ortogonalita' si ha:

$$i\hbar \frac{d}{dt} a_m = \sum_k V_{mk}(t) a_k,$$

con

$$V_{mk}(t) = \langle m^0 | \mathcal{V} | k^0 \rangle = V_{mk} e^{\frac{i}{\hbar}(E_m^0 - E_k^0)t}.$$

Supponiamo adesso che all'istante iniziale il sistema sia nello stato stazionario $|n^0\rangle$. Allora

$$a_n^0 = 1, \quad a_k^0 = 0 \quad (k \neq n).$$

Introducendo anche il simbolo n per indicare lo stato di partenza, cerchiamo una soluzione sotto la forma:

$$a_{kn} = a_k^0 \delta_{k,n} + a_{kn}^1,$$

che porta a:

$$i\hbar \frac{da_{kn}^1}{dt} = V_{kn}(t). \quad (30.4)$$

Integrando otteniamo:

$$a_{kn}^1 = -\frac{i}{\hbar} \int V_{kn}(t) dt = -\frac{i}{\hbar} \int V_{kn} e^{i\omega_{kn}t} dt,$$

con $\omega_{kn} = (E_k^0 - E_n^0)/\hbar$. Esaminiamo ora il caso importante in cui:

$$\mathcal{V}(t) = F e^{-i\omega t} + G e^{i\omega t}, \quad (30.5)$$

con F e G operatori del sistema indipendenti dal tempo. Poichè $\mathcal{V}(t)$ è hermitiano, deve essere ($V_{nm} = V_{mn}^*$), e quindi:

$$V_{kn}(t) = F_{kn} e^{i(\omega_{kn} - \omega)t} + F_{nk}^* e^{i(\omega_{kn} + \omega)t}.$$

Sostituendo ed integrando si ha:

$$a_{kn}^1 = -\frac{F_{kn} e^{i(\omega_{kn} - \omega)t}}{\hbar(\omega_{kn} - \omega)} - \frac{F_{nk}^* e^{i(\omega_{kn} + \omega)t}}{\hbar(\omega_{kn} + \omega)}. \quad (30.6)$$

Per un certo numero di applicazioni è necessario calcolare gli elementi di matrice di una grandezza arbitraria f ;

$$f_{nm}(t) = f_{nm}^0(t) + f_{nm}^1(t)$$

con

$$\begin{aligned} f_{nm}^0(t) &= \langle n^0 | f | m^0 \rangle = f_{nm}^0 e^{i\omega_{nm}t} \\ f_{nm}^1(t) &= \langle n^0 | f | m^1 \rangle + \langle n^1 | f | m^0 \rangle. \end{aligned}$$

Si ottiene infine:

$$f_{nm}^1 = -e^{i\omega_{nm}t} \sum_k \left\{ \left[\frac{f_{nk}^0 F_{km}}{\hbar(\omega_{kn} - \omega)} + \frac{f_{km}^0 F_{nk}}{\hbar(\omega_{kn} + \omega)} \right] e^{-i\omega t} + \left[\frac{f_{nk}^0 F_{mk}^*}{\hbar(\omega_{kn} + \omega)} + \frac{f_{km}^0 F_{kn}^*}{\hbar(\omega_{kn} - \omega)} \right] e^{i\omega t} \right\}. \quad (30.7)$$

Dalle espressioni precedenti appare chiaro che, caso di una perturbazione periodica di frequenza ω , il ruolo principale spetta agli stati E_ν vicini all'energia di risonanza, $E_n^0 + \hbar\omega$. Allora è sufficiente considerare il termine con $\omega_{\nu n} - \omega \sim 0$. Si ottiene:

$$a_{\nu n} = \frac{i}{\hbar} \int_0^t V_{\nu n}(t) dt = F_{\nu n} \frac{e^{i(\omega_{\nu n} - \omega)t} - 1}{\hbar(\omega_{\nu n} - \omega)};$$

da cui si ottiene finalmente la probabilita' di transizione.

$$|a_{\nu n}|^2 = |F_{\nu n}|^2 \frac{4 \sin^2 \frac{\omega_{\nu n} - \omega}{2} t}{\hbar^2 (\omega - \omega_{\nu n})^2}. \quad (30.8)$$

Ricordiamo alcune proprieta' delle distribuzioni:

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\sin^2 at}{\pi a^2 t} = \delta(a), \quad \delta(ax) = \frac{1}{a} \delta(x). \quad (30.9)$$

Otteniamo:

$$|a_{\nu n}|^2 = \frac{2\pi}{\hbar} |F_{\nu n}|^2 t \delta(E_n^0 - E_\nu^0 + \hbar\omega). \quad (30.10)$$

La quantita' $|a_{\nu n}|^2 d\nu$ rappresenta la probabilita' di transizione dallo stato iniziale $|n^0\rangle$ a tutti gli stati compresi fra ν e $\nu + d\nu$. Essa e' proporzionale all'intervallo di tempo t . Si puo' definire allora una probabilita' di transizione per unita' di tempo e per intervallo di frequenza degli stati finali, (*regola d'oro di Fermi*):

$$dW_{\nu n} = \frac{2\pi}{\hbar} |F_{\nu n}|^2 \delta(E_n^0 - E_\nu^0 + \hbar\omega) d\nu. \quad (30.11)$$

Notiamo infine che $F_{\nu n}$ contiene operatori del sistema che sono sottoposti a cambiamenti di stato dalla perturbazione.

30.2 Teorema di van Hove

Riprendiamo in considerazione l'espressione finale (30.11). Se noi vogliamo trovare la probabilita' totale, dobbiamo pesarla con la probabilita' di occupazione dello stato iniziale, chiamata P_n , e sommare su tutti gli stati iniziali e finali. Introduciamo una quantita' detta *sezione d'urto* $S(\omega)$ ⁷²,

$$S(\omega) = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{\nu n} P_n |\langle \nu | F | n \rangle|^2 \delta(E_\nu - E_n - \hbar\omega); \quad (30.12)$$

dalla meccanica statistica sappiamo che per un sistema in equilibrio alla temperatura T , la probabilita' di trovare uno stato con energia E_n e', ($\beta = 1/(K_B T)$):

$$P_n = \frac{1}{Z} e^{-\beta E_n}, \quad \sum_n P_n = 1, \quad Z = \sum_n e^{-\beta E_n}.$$

⁷²Per semplicita' omettiamo l'indice ⁰.

Esprimiamo ora $\mathcal{S}(\omega)$ in termini di una *funzione di correlazione*; per far questo usiamo la rappresentazione della funzione di Dirac:

$$\delta(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-i\omega t} dt. \quad (30.13)$$

Sostituendo nella (30.12), tenendo conto della (30.9) e che il complesso coniugato di un elemento di matrice puo' essere scritto in termini di elemento di matrice dell'operatore hermitiano coniugato, si ha:

$$\mathcal{S}(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-i\omega t} \times \sum_{\nu n} P_n \langle n|F^\dagger|\nu \rangle \langle \nu|e^{i\frac{E_\nu}{\hbar}t} F e^{-i\frac{E_n}{\hbar}t}|n \rangle dt. \quad (30.14)$$

Ricordando la definizione di operatore dipendente dal tempo in rappresentazione di *Heisenberg*, si ha:

$$\langle \nu|e^{i\frac{E_\nu}{\hbar}t} F e^{-i\frac{E_n}{\hbar}t}|n \rangle = \langle \nu|e^{i\frac{\mathcal{H}_0}{\hbar}t} F e^{-i\frac{\mathcal{H}_0}{\hbar}t}|n \rangle = \langle \nu|F(t)|n \rangle. \quad (30.15)$$

Si definisce *funzione di correlazione*, con $F \equiv F(0)$ e tenendo presente la relazione di completezza, $\sum_\nu |\nu \rangle \langle \nu| = 1$:

$$\langle F^\dagger F(t) \rangle = Z^{-1} \text{Tr} e^{-\beta \mathcal{H}_0} F^\dagger F(t). \quad (30.16)$$

Si trova allora la relazione fondamentale *Teorema di van Hove*. :

$$\mathcal{S}(\omega) \propto \int_{-\infty}^{\infty} e^{-i\omega t} \langle F^\dagger F(t) \rangle dt. \quad (30.17)$$

La sezione d'urto, al primo ordine della teoria delle perturbazioni, e' proporzionale alla trasformata di Fourier della funzione di correlazione temporale delle variabili del sistema che sono sottoposte alla perturbazione esterna. Inoltre appare chiaro che $\mathcal{S}(\omega)$ da' lo spettro delle fluttuazioni spontanee del sistema; infatti gli stati sono pesati dall'Hamiltoniana imperturbata, dal momento che facciamo una teoria al primo ordine nella perturbazione esterna.

L'operatore di transizione $\mathcal{V}(t)$, puo' rappresentare lo scattering dovuto a radiazione (neutroni, luce, raggi X) ed in questo caso ω rappresenta la differenza di frequenza fra la radiazione incidente e la radiazione diffusa. La radiazione e' un'onda piana incidente con vettore d'onda \mathbf{k}_1 e riemerge con un vettore d'onda

\mathbf{k}_2 ; l'operatore F , costruito nella prima approssimazione di Born, deve avere elementi di matrice fra stati iniziali e finali di onda piana. Se $\mathcal{V}(t)$ e' l'operatore di interazione fra radiazione e sistema, si ottiene:

$$F = \int e^{-i\mathbf{k}_1 \cdot \mathbf{r}} \mathcal{V} e^{i\mathbf{k}_2 \cdot \mathbf{r}} d\mathbf{r},$$

e quindi F dipende da \mathbf{k}_1 e \mathbf{k}_2 . In molti casi pero' questa dipendenza coinvolge solo l'impulso trasferito, $\hbar\mathbf{k} = \hbar\mathbf{k}_2 - \hbar\mathbf{k}_1$. Poiche' l'interazione e' debole dal momento che gli stati iniziali e finali sono di onda piana, la radiazione puo' essere considerata classicamente. L'operatore:

$$F_{\mathbf{k}} = \int \mathcal{V}(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} d\mathbf{r}, \quad (30.18)$$

risulta essere il trasformato spaziale di Fourier dell'operatore d'interazione. Dal momento che \mathcal{V} e' hermitiano deve essere:

$$\langle n' | F_{\mathbf{k}} | n \rangle^* = \langle n | F_{-\mathbf{k}} | n' \rangle .$$

Come esempio consideriamo lo scattering dei neutroni sulle vibrazioni reticolari. L'operatore di scattering puo' essere rappresentato da un'interazione localizzata e puntiforme del neutrone sul nucleo, proporzionale all'operatore densita' (vedi prossimo capitolo):

$$\mathcal{V}(\mathbf{r}) = \mathcal{F} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_s(t)), \quad (30.19)$$

da cui usando l'espressione (30.18), si ottiene che l'operatore di scattering rappresenta un'onda piana:

$$F_{\mathbf{k}} = \mathcal{F} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_s(t)}, \quad (30.20)$$

di frequenza $\omega_{\mathbf{k}}$ e vettore d'onda \mathbf{k} corrispondente all'eccitazione di un fonone (quanto di energia dell'onda piana, associato ad una particella delocalizzata) di energia $\hbar\omega_{\mathbf{k}}$ ed impulso $\hbar\mathbf{k}$.

$$\Omega_{inc} - \Omega_{usc} = \omega_{\mathbf{k}}, \quad \mathbf{K}_{inc} - \mathbf{K}_{usc} = \mathbf{k}. \quad (30.21)$$

In questo modo con un esperimento di scattering inelastico di neutroni, si puo' determinare la curva di dispersione dei fononi .

Si noti che con la luce, il vettore d'onda trasferito (impulso) e' dell'ordine di $k \sim 10^5 \text{ cm}^{-1}$ molto piu' piccolo dell'estensione della zona di Brillouin $k_{ZB} \sim 10^8 \text{ cm}^{-1}$ e quindi si puo' sondare solo una piccola parte della zona di Brillouin del ramo ottico.

31 Funzioni di correlazione.

31.1 Definizione di funzione di correlazione.

Assumiamo di essere in condizioni di stazionarieta':

$$\begin{aligned}\langle A(t_0)A^\dagger(t+t_0) \rangle &= \langle A(0)A^\dagger(t) \rangle \\ \langle A^\dagger(t_0)A(t+t_0) \rangle &= \langle A^\dagger(0)A(t) \rangle\end{aligned}$$

prendendo $t_0 = -t$ si ottiene:

$$\begin{aligned}\langle A(-t)A^\dagger \rangle &= \langle AA^\dagger(t) \rangle \\ \langle A^\dagger(-t)A \rangle &= \langle A^\dagger A(t) \rangle.\end{aligned}\tag{31.1}$$

Teniamo conto che:

$$\langle u'|A|u \rangle^* = \langle u|A^\dagger|u' \rangle$$

e si avra':

$$\langle A^\dagger A(t) \rangle^* = \langle A^\dagger(t)A \rangle.$$

Questo risultato ci dice che

$$\mathcal{S}(\omega) = (2\pi)^{-1} \int e^{-i\omega t} \langle A^\dagger A(t) \rangle dt$$

e' una funzione reale.

Facciamo ora vedere un'importante proprieta' di periodicit  della funzione di correlazione. Sfruttando l'invarianza ciclica della traccia si ha:

$$\begin{aligned}\langle A^\dagger A(t) \rangle &= \mathcal{Z}^{-1} \mathbf{Tr} e^{-\beta\mathcal{H}} A^\dagger e^{i(\mathcal{H}/\hbar)t} A e^{-i(\mathcal{H}/\hbar)t} \\ &= \mathcal{Z}^{-1} \mathbf{Tr} e^{-\beta\mathcal{H}} e^{i\mathcal{H}(t-i\hbar\beta)} A e^{-i\mathcal{H}(t-i\hbar\beta)} A^\dagger.\end{aligned}$$

Infine otteniamo questa importante condizione di periodicit :

$$\langle A^\dagger A(t) \rangle = \langle A(t-i\hbar\beta)A^\dagger \rangle.\tag{31.2}$$

Vediamo quindi che tempo e temperatura sono collegati. Presa una funzione di variabile complessa $\tau = t + i\hbar\beta$, l'asse reale corrisponde al tempo mentre l'asse immaginario e' l'inverso della temperatura.

Nel caso classico $\hbar \rightarrow 0$, si vede che la funzione di correlazione e' una funzione pari nel tempo e puramente reale:

$$\langle A^\dagger A(t) \rangle = \langle A(t) A^\dagger \rangle. \quad (31.3)$$

Deriviamo infine il *principio del bilancio dettagliato*:

$$\begin{aligned} \mathcal{S}(\omega) &= (2\pi)^{-1} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-i\omega t} \langle A^\dagger A(t) \rangle dt \\ &= (2\pi)^{-1} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-i\omega t} \langle A(t - i\hbar\beta) A^\dagger \rangle dt \\ &= \frac{e^{\hbar\beta\omega}}{(2\pi)} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-i\omega(t - i\hbar\beta)} \langle A(t - i\hbar\beta) A^\dagger \rangle dt \\ &= \frac{e^{\hbar\beta\omega}}{(2\pi)} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-i\omega t} \langle A(t) A^\dagger \rangle dt \end{aligned}$$

da cui deriva, per operatori hermitiani:

$$\mathcal{S}(\omega) = e^{\hbar\beta\omega} \mathcal{S}(-\omega), \quad \lim_{\hbar\beta\omega \rightarrow 0} \mathcal{S}(\omega) = \mathcal{S}(-\omega). \quad (31.4)$$

Il risultato dato dalla (31.4) prende il nome di *principio del bilancio dettagliato*, ci dice che la sezione d'urto ha due contributi.

Un contributo a frequenze piu' basse rispetto alla frequenza della sonda ($\omega > 0$), si chiama contributo *Stokes* ed e' presente anche alle temperature piu' basse. Esso corrisponde alla creazione di una eccitazione nel sistema da parte della "radiazione" incidente.

Vi e' un contributo a frequenze piu' alte ($\omega < 0$, rispetto alla sonda, detto *anti-Stokes*, che corrisponde alla distruzione di una eccitazione elementare del sistema con conseguente crescita dell'energia della sonda. Questo contributo non e' presente alle temperature piu' basse. Nel limite classico, $\hbar\beta\omega = 0$, i due contributi sono uguali.

31.2 Esempi di funzioni di correlazione

Oscillatore armonico.

Consideriamo un oscillatore armonico di Hamiltoniana, di massa unitaria:

$$\mathcal{H} = \frac{p^2}{2} + \frac{1}{2}\omega_0^2 q^2,$$

eseguendo la trasformazione,

$$q = (\hbar/(2\omega_0))^{\frac{1}{2}}(a + a^\dagger), \quad p = i(\hbar\omega_0/2)^{\frac{1}{2}}(a - a^\dagger)$$

si ottiene:

$$\mathcal{H} = \hbar\omega_0(\hat{n} + \frac{1}{2}), \quad n = a^\dagger a, \quad \hat{n}|n\rangle = n|n\rangle,$$

essendo \hat{n} l'operatore numero di occupazione.

Gli operatori a^\dagger e a , chiamati rispettivamente di *creazione* e *distruzione*, con

$$[a_i, a_j^\dagger] = \delta_{ij}$$

e quindi, $a(0) \equiv a$:

$$i\hbar\dot{a} = [a, \mathcal{H}] = \hbar\omega_0 a, \quad \rightarrow a(t) = e^{-i\omega_0 t} a. \quad (31.5)$$

La funzione di correlazione dello spostamento $q(t)$ di un oscillatore armonico e' importante nello scattering nei solidi a bassa temperatura. Infatti i livelli piu' bassi delle eccitazioni reticolari (vibrazioni-fononi), magnetiche (onde di spin-magnoni) od altre possono sempre essere visti come insiemi di oscillatori armonici in equilibrio termico ad una temperatura T .

Si ha allora:

$$\begin{aligned} \langle q q(t) \rangle &= \frac{\hbar}{2\omega_0} [\langle a a^\dagger \rangle e^{i\omega_0 t} + \langle a^\dagger a \rangle e^{-i\omega_0 t}] \\ &= \frac{\hbar}{2\omega_0} [(1 + \bar{n}_0) e^{i\omega_0 t} + \bar{n}_0 e^{-i\omega_0 t}], \end{aligned} \quad (31.6)$$

dove \bar{n}_0 e' il numero di occupazione della statistica di *Bose-Einstein*:

$$\bar{n}_0 = \frac{1}{e^{\hbar\omega_0/(K_B T)} - 1}.$$

Attraverso la trasformata di Fourier, si ottiene la sezione d'urto $S(\omega)$, :

$$\mathcal{S}(\omega) = \frac{\hbar}{2\omega_0} [(1 + \bar{n}_0)\delta(\omega - \omega_0) + \bar{n}_0\delta(\omega + \omega_0)]. \quad (31.7)$$

I due termini possono essere visti rispettivamente come la creazione e la distruzione di un quanto di frequenza ω_0 , (energia $\hbar\omega_0$). Per $T \rightarrow 0$ si ha $\bar{n}_0 \rightarrow 0$ e solo il processo di creazione puo' accadere. Alle alte temperature, $\bar{n}_0 \simeq (K_B T / (\hbar\omega_0)) \gg 1$, i due processi hanno la stessa intensita', lo spettro e' simmetrico; il sistema si comporta classicamente.

Scattering da una particella libera.

Consideriamo una particella libera di massa M ed Hamiltoniana:

$$\mathcal{H}_0 = \frac{p^2}{2M}.$$

Questo per esempio, e' un tipico esperimento su gas poco densi; vi sara' un trasferimento di impulso ed energia quando la radiazione arrivera' sulla particella in questione. Nel limite classico questo e' anche il caso dello scattering da neutroni molto energetici, (*deep inelastic neutron scattering*). L'interazione sara' proporzionale all'operatore densita':

$$\mathcal{V}(\mathbf{r}) = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{R}(t))$$

e l'operatore di interazione nel processo di scattering e':

$$F_{\mathbf{Q}} = \int \delta(\mathbf{r} - \mathbf{R}(t)) e^{i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}} d\mathbf{r}. \quad (31.8)$$

La variabile $F_{\mathbf{Q}}(t)$ che e' interessata a questi processi e' pertanto:

$$F_{\mathbf{Q}}(t) = \int \delta(\mathbf{r} - \mathbf{R}(t)) e^{i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}} d\mathbf{r} = e^{i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{R}(t)},$$

dove, al solito \mathbf{Q} rappresenta l'impulso trasferito.

Dobbiamo determinare la funzione di correlazione:

$\langle F_{\mathbf{Q}}^\dagger(0) F_{\mathbf{Q}}(t) \rangle$, e quindi dobbiamo determinare: $F_{\mathbf{Q}}(t)$ attraverso la sua equazione di moto;

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{d}{dt} F_{\mathbf{Q}}(t) &= \frac{1}{2M} [e^{i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{R}(t)}, p^2] \\ &= \frac{1}{2M} e^{i\mathcal{H}t/\hbar} [e^{i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{R}}, p^2] e^{-i\mathcal{H}t/\hbar}. \end{aligned}$$

Si ricordi che:

$$[F_{\mathbf{Q}}, p] = [e^{i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{R}}, p] = i\hbar \frac{d}{dR} e^{i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{R}} = -\hbar Q F_{\mathbf{Q}},$$

e si tenga presente la regola generale:

$$[A, BC] = [A, B]C + B[A, C].$$

Si ottiene:

$$i\hbar \frac{d}{dt} F_{\mathbf{Q}}(t) = -\frac{1}{2M} e^{i\mathcal{H}t/\hbar} \hbar \{ e^{i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{R}} [2\mathbf{Q} \cdot \mathbf{p} + \hbar Q^2] \} e^{-i\mathcal{H}t/\hbar},$$

da cui tenendo conto che si ha a che fare con una particella libera;

$$i \frac{d}{dt} F_{\mathbf{Q}}(t) = -\frac{1}{2M} F_{\mathbf{Q}}(t) [2\mathbf{Q} \cdot \mathbf{p} + \hbar Q^2].$$

Integrando questa equazione otteniamo:

$$F_{\mathbf{Q}}(t) = e^{i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{R}} e^{i\frac{t}{2M}(2\mathbf{Q}\cdot\mathbf{p} + \hbar Q^2)}.$$

Supposto allora l'atomo in equilibrio a temperatura T si ha:

$$\begin{aligned} \langle F_{\mathbf{Q}}^\dagger(0) F_{\mathbf{Q}}(t) \rangle &= e^{i\frac{\hbar Q^2 t}{2M}} \langle e^{i\frac{\mathbf{Q}\cdot\mathbf{p}}{M}t} \rangle \\ &= e^{i\frac{\hbar Q^2 t}{2M}} \frac{\int e^{(-\beta p^2/2M) + it(\mathbf{Q}\cdot\mathbf{p}/M)} d^3p}{\int e^{-(\beta p^2/2M)} d^3p} \\ &= e^{-\frac{Q^2}{2M}(K_B T t^2 - i\hbar t)}. \end{aligned} \quad (31.9)$$

Ricordando che la trasformata di Fourier di una Gaussiana e' a sua volta una Gaussiana,

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\alpha x^2 + i2tx} dx = e^{-t^2/\alpha} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\alpha y^2} dy$$

e che

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\alpha y^2} dy = \sqrt{\pi/a}$$

si ottiene:

$$\mathcal{S}(Q, \omega) = \sqrt{\frac{M}{2\pi K_B T Q^2}} e^{-\frac{M}{2K_B T Q^2}(\omega - \frac{\hbar Q^2}{2M})^2}. \quad (31.10)$$

Lo spettro della radiazione diffusa e' una Gaussiana centrata ad una frequenza $\omega = \frac{Q^2}{2M}$ con una semilarghezza $\sqrt{\frac{K_B T Q^2}{M}}$. Questa quantita' cresce con la temperatura e con l'impulso trasferito mentre diminuisce con la massa dell'atomo. Nel caso di $M \rightarrow \infty$, cioe' di atomo fisso, lo spettro ha la forma di una funzione $\delta(\omega)$.

32 La superconduttività

32.1 Introduzione

La superconduttività, insieme alla superfluidità, rappresenta un fenomeno prettamente quantistico nella materia condensata. Essa fu scoperta da H. Kamerling Onnes nel 1911 dopo che aveva liquefatto l'elio nel 1908. Secondo quanto visto per la resistenza elettrica, lui si aspettava di trovare una temperatura che diminuiva con la temperatura, tendendo alla resistenza intrinseca, che poteva essere diminuita quanto si voleva aumentando la purezza del campione. Usando un metallo, il mercurio, trovò invece che al di sotto di 4.2 K , la resistenza andava bruscamente a zero e la corrente fluiva nel campione per un tempo praticamente infinito.⁷³ Dopo di lui furono trovati altri materiali superconduttivi, in metalli o leghe metalliche, tutti sotto la decina di Kelvin. Successivamente (1933) si scoprì l'*effetto Meissner* cioè che il campo magnetico non penetrava nel superconduttore, fino ad un valore critico a cui la superconduttività veniva distrutta. Non si poteva avere coesistenza fra magnetismo e superconduttività.

Il campo critico che distrugge la superconduttività obbedisce alla legge empirica:

$$H_c = H_0 \left[1 - \left(\frac{T}{T_c} \right)^2 \right], \quad (32.1)$$

ed un comportamento lineare in prossimità della temperatura di transizione per $T < T_c$.

Quando è presente un solo campo critico, come avviene nei metalli, esso non è molto elevato (dell'ordine di centinaia di gauss o decine di microtesla) e si ha a che fare con i superconduttori di prima specie. Nelle leghe, in generale, si hanno due campi critici. Un primo campo H_{c1} al di sopra del quale vi è una parziale penetrazione del campo magnetico, ma la superconduttività permane ed un secondo H_{c2} , molto più alto che permette il passaggio di correnti molto intense ed è usato per produrre i più alti campi magnetici (~ 500.000 gauss). Questi superconduttori sono detti di seconda specie (Abrikosov).

Dal punto di vista teorico i *London*, partendo da questi effetti, determinarono equazioni fenomenologiche in cui sorprendentemente la corrente è proporzionale al potenziale vettore.⁷⁴

⁷³Essendo convinto della ipotesi che la resistenza doveva diminuire, all'inizio penso' ad un errore sperimentale, ma successivi suoi esperimenti confermarono i fatti.

⁷⁴Voleva dire che il potenziale vettore era una grandezza fisica, contrariamente a quanto avviene in elettrodinamica classica. Infatti classicamente posso definire il potenziale vettore a meno di

Essendo stato riconosciuto che si trattava di una transizione di fase per lo stato degli elettroni, fra lo stato disordinato (conduttore normale) e lo stato ordinato (superconduttore) Landau nel dopoguerra (1950), introdusse una teoria fenomenologica basata sul celebre *funzionale di Ginzburg-Landau* dove inizialmente si introduceva un parametro d'ordine tale che il suo modulo quadrato era proporzionale al numero di cariche della corrente. Questo parametro doveva essere quindi proporzionale al quadrato della funzione d'onda. Si era inoltre trovato che ciascuna di queste cariche corrispondevano a due cariche elettroniche, $-2e$. Anche se poi le cose risultarono piu' complicate, due elettroni accoppiati costituiscono una particella bosonica. Si poteva ipotizzare una condensazione di Bose-Einstein di coppie di elettroni. Bisognava capire chi potesse accoppiare due elettroni. Nel 1957 Bardeen, Cooper e Schriffer, elaborarono la loro teoria microscopica [*BCS*] che spiegava l'accoppiamento di due elettroni attraverso le vibrazioni del reticolo, o come si dice per scambio di un fonone.

Avendo capito il meccanismo per i metalli e leghe, si costruirono leghe a temperature critiche T_c sempre maggiori, fino a $23 K$ per una lega Niobio-Germanio. Si pensava che questa fosse la piu' alta possibile per un *BCS*, ma proprio recentemente si e' scoperto il MgB_2 che e' un *BCS*, ma con la temperatura critica di circa $39 K$.

Nel frattempo (1986) Bednorz and Mueller scoprirono che gli ossidi opportunamente drogati potevano avere temperature critiche piu' alte. Si inizio' una gara. Attualmente siamo arrivati a temperature "ambiente" nel senso che si raggiungono in Siberia nel polo del freddo! Quello che ancora manca e' la teoria che spiega perche' si abbia una temperatura cosi' alta. Nonostante che essere arrivati alla temperatura dell'azoto liquido, permetta di ridurre i costi dell'uso della superconduttivita', questi materiali (ceramici) non sono semplici da usare.

Se capissimo completamente il meccanismo dell'istaurarsi di superconduttivita' ad alta T_C potremmo pensare di realizzare superconduttori a temperatura ambiente, magari mediante materiali plastici come i polimeri.

Dopo questa introduzione verranno presentate alcune considerazioni sulla teoria della superconduttivita'.

un gradiente di una funzione arbitraria. L'effetto Aharonov-Bohm (1959) mise in evidenza che, a livello della meccanica quantistica, quando due fasci di elettroni passano attraverso due fenditure, la figura di interferenza dipende dal potenziale vettore, dal momento che la differenza di fase fra i due cammini e':

$$\theta_1 - \theta_2 = -\frac{e}{\hbar c} \oint A \cdot dx. \quad (32.2)$$

Nell'esperimento si fa in modo che gli elettroni traversino solo zone dove il campo magnetico e' nullo.

32.2 Equazioni dei London

I fratelli London (1935) dettero una giustificazione dell'effetto Meissner postulando che la corrente superconduttrice fosse soggetta a due equazioni della materia. L'equazione dell'accelerazione in assenza di dissipazione, dal momento che la resistenza e' nulla:

$$\Lambda \frac{\partial \vec{j}}{\partial t} = \vec{E}, \quad (32.3)$$

dove postulando che tutti gli elettroni partecipino, si ha:

$$\Lambda = m/(\rho e^2). \quad (32.4)$$

La seconda equazione dei London puo' essere derivata dalla seguente considerazione. Assumiamo che sia presente la sola corrente superconduttrice data dalla (32.3) con gli opportuni fattori 2. Dall'equazioni di Maxwell abbiamo

$$\nabla \times \vec{B} = \frac{4\pi}{c} \vec{j}, \quad \nabla \times \vec{E} = -\frac{1}{c} \frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \quad (32.5)$$

Dall'equazione per l'accelerazione si ottiene il vincolo che descrive la "simmetria" dell'equazioni di Maxwell:

$$\frac{\partial}{\partial t} \left[\frac{\vec{B}}{c} + \Lambda \nabla \times \vec{j} \right] = 0. \quad (32.6)$$

L'argomento in parentesi quadra e' definito a meno di una costante arbitraria. I London postularono che questa costante fosse zero per mantenere zero il campo all'interno del superconduttore. Si ottiene allora:

$$\nabla \times \mathbf{j}(\mathbf{x}) = -\frac{e^2 n_s}{mc} \vec{B} = -\frac{1}{\Lambda} \frac{\vec{B}}{c}, \quad (32.7)$$

dove $\rho \sim n_s = \Psi^* \Psi$ e' la densita' di elettroni superconduttori.

Consideriamo ora un superconduttore seminfinito. L'asse z e' perpendicolare alla superficie ed il campo e' diretto secondo x . Eliminando la corrente dalle (32.6) e (32.5), si ottiene:

$$\nabla^2 \vec{B} = \frac{4\pi}{\Lambda c^2} \vec{B}, \quad (32.8)$$

che in termini di componenti

$$\frac{\partial^2 B_x}{\partial z^2} = \frac{4\pi}{\Lambda c^2} B_x, \quad (32.9)$$

con soluzione decrescente nella direzione z

$$B_x(z) = B(0)e^{-\frac{z}{\lambda}}, \quad (32.10)$$

dove λ prende il nome di lunghezza di penetrazione:

$$\lambda = \sqrt{(\Lambda c^2)/(4\pi)} \quad (32.11)$$

ha valori tipici di 10^{-6} cm variando con la temperatura poiche' dipende dai portatori superconduttivi. La lunghezza di penetrazione varia dal valore $\lambda = \infty$ a $T = T_c$ diminuendo fino ad un valore minimo a $T = 0$.

Abbiamo quindi visto come l'equazioni postulate dai London sono in grado di spiegare il diamagnetismo dei superconduttori. Vediamo ora come la meccanica quantistica possa spiegare altre caratteristiche della superconduttivita'. Consideriamo un stato descritto da una funzione Ψ . La densita' di carica trasportata sara'

$$\rho_s \propto |\Psi(\mathbf{r})|^2, \quad \Psi(\mathbf{r}) = |\Psi(\mathbf{r})| \exp [i\theta(\mathbf{r})] \quad (32.12)$$

Si vede che in un normale conduttore dove gli elettroni si muovono senza alcuna correlazione fra di loro, come avviene in elettrodinamica classica, la fase della funzione d'onda ovviamente non interviene nel determinare la densita' di corrente. Inoltre non vi saranno correlazioni di fase fra l'onda elettronica e le vibrazioni del reticolo. Siamo in presenza dell'invarianza di "gauge" dell'elettrodinamica classica.

Dalla meccanica quantistica noi sappiamo che, per la legge di conservazione della densita' di probabilita', si ha per la densita' di corrente:

$$\mathbf{j}(\mathbf{x}) = -\frac{e\hbar}{2mi}[\Psi^*\vec{\nabla}\Psi - (\vec{\nabla}\Psi)^*\Psi], \quad (32.13)$$

assumendo che abbiamo a che fare con coppie di elettroni dovremmo prendere in seguito, due cariche (negative) e due masse. Ovviamente questa corrente e' zero in assenza di un campo elettrico. In presenza di un campo elettromagnetico vi e' corrente che si ottiene inserendo nella (32.13) il potenziale vettore attraverso l'accoppiamento minimale $\vec{p} \rightarrow \vec{p} - \frac{e}{c}\vec{A}$:

$$\mathbf{j}(\mathbf{x}) = -\frac{e\hbar}{2mi}[\Psi^*\vec{\nabla}\Psi - (\vec{\nabla}\Psi)^*\Psi] - \frac{e^2\vec{A}}{mc}\Psi^*\Psi. \quad (32.14)$$

I London postularono che lo stato fondamentale Ψ della coppia di elettroni fosse rigido rispetto all'applicazione del campo elettromagnetico, perche' separato da un "gap" rispetto al primo stato eccitato. Sotto queste ipotesi il primo termine della (32.14) rimane inalterato e si ritrova la (32.7) con la corrente:

$$\mathbf{j}(\mathbf{x}) = -\frac{e^2 n_s}{mc}\vec{A}, \quad (32.15)$$

proporzionale al potenziale vettore; la causa e' stata il vincolo di mettere lo stato fondamentale invariato in presenza od in assenza del campo, purché naturalmente si tratti di campi piccoli e lentamente variabili in modo che valga l'approssimazione adiabatica. Questo vuol dire:

-Il mezzo superconduttore deve comportarsi come un perfetto diamagnete, schermando (quasi) completamente il campo magnetico.

-Il fenomeno deve essere prettamente quantistico dal momento che la corrente superconduttiva e' proporzionale al potenziale vettore. La fase della funzione d'onda in Eq.(32.12) dovrà essere opportunamente fissata, rompendo quindi la simmetria dell'invarianza di gauge.

-La presenza del gap provoca un andamento esponenziale per il calore specifico, mentre un gas di elettroni di Fermi da' un andamento lineare.

Definiamo ora un'altra lunghezza caratteristica, la lunghezza di coerenza ξ che rappresenta l'estensione della funzione d'onda Ψ delle coppie che producono la superconduttività. Un superconduttore si dice soffice o duro quando:

$$\xi \gg \lambda \text{ o } \xi \ll \lambda, \quad (32.16)$$

rispettivamente.

Vogliamo infine dire che, anche se la resistenza andasse a zero in un metallo normale, non si potrebbe avere l'effetto Meissner dal momento che non si avrebbe il "gap" fra lo stato fondamentale ed il primo stato eccitato. Per questa ragione non e' corretto parlare di condensazione di Bose-Einstein che avviene senza "gap".

32.3 Il funzionale di Ginzburg-Landau

Considerando che valga la (32.12) $G - L$ proposero il seguente funzionale in cui una funzione d'onda $\Psi(\vec{r})$ descrive la transizione attraverso un funzionale di tipo Ψ^4 :

$$F(T) = \int d^3 \vec{r} (\nabla \Psi(\vec{r}))^2 + a(T)(\Psi(\vec{r}))^2 + b(T)(\Psi(\vec{r}))^4 \quad (32.17)$$

con $a(T) = \bar{a}(T - T_c)$.

Ad una certa temperatura T_c , lo stato di equilibrio stabile corrispondente ad un valore di $\psi(\vec{r}) = \text{cost} = \eta$ che corrisponde al minimo del funzionale e che minimizza l'energia libera $F(T, \eta)$. Sia T_c la temperatura di transizione. Come e' noto dalla teoria delle transizioni di fase η e' il parametro d'ordine. Si deve avere:

$$\eta = 0, (T > T_c) \quad \Leftrightarrow \quad \eta \neq 0, (T < T_c). \quad (32.18)$$

Se la transizione e' del secondo ordine, nell'intorno della transizione il parametro d'ordine e' comunque molto piccolo, e si sviluppa l'energia libera ⁷⁵:

$$F(T, \eta) = F_0(T) + a(T)\eta^2 + b(T)\eta^4 + \dots \quad (32.19)$$

Se $T > T_c$ l'energia e' minima per $\eta = 0$. Si puo' assumere che $b = cost.$. Inoltre,

$$\frac{\partial^2 F}{\partial \eta^2} \Big|_{\eta=0} = 2a(T). \quad (32.20)$$

Se invece per $T < T_c$, l'energia libera e' minima per $\eta \neq 0$, deve essere $a(T) < 0$. Quindi al punto critico deve essere:

$$a(T_c) = 0. \quad (32.21)$$

L'andamento di $a(T)$ dovrebbe essere regolare, quindi la funzione piu' semplice e',

$$a(T) = \bar{a}(T - T_c), \quad \bar{a} > 0. \quad (32.22)$$

$$F(T, \eta) = F_0(T) + \bar{a}t\eta^2 + b\eta^4; \quad (32.23)$$

con $t = \frac{T - T_c}{T_c}$.

La condizione di minimo e'

$$\frac{\partial F}{\partial \eta} = 2\bar{a}t\eta + 4b\eta^3 = 0, \quad (32.24)$$

che e' esattamente la condizione trovata per le transizioni di fase in teoria di campo medio. Le sue soluzioni sono

$$\begin{aligned} \eta &= 0, \quad T > T_c, \\ \eta &= \pm \left[\frac{\bar{a}}{2b} (-t) \right]^{1/2}, \quad T < T_c. \end{aligned} \quad (32.25)$$

Nella fase ordinata la soluzione $\eta = 0$ corrisponde ad un massimo dell'energia libera e quindi e' instabile. Lo stato stabile con $\eta \neq 0$ corrisponde alla fase superconduttiva in cui si ha l'accoppiamento di due elettroni.

Con semplici considerazioni termodinamiche, tenendo conto che si deve avere, all'interno del materiale,

$$\mathbf{H} = -\mathbf{M}/4\pi,$$

⁷⁵Nella realta' il punto critico e' un punto singolare e quindi questo sviluppo non ha significato; e' proprio questo il punto debole della teoria di Landau. Infatti in presenza della singolarita' non si puo' fare uno sviluppo che valga da ambedue le parti del punto critico.

si trova che il guadagno in energia libera nello stato superconduttore rispetto allo stato normale e':

$$F_n - F_s = \frac{H_c^2}{8\pi}$$

Con semplici considerazioni, tenendo conto che il campo critico per l'alluminio e' $H_c = 100 \text{ gauss}$ e che la densita' di elettroni e' $N = 6 \cdot 10^{22}$ elettroni per cm^3 si otterrebbe un'energia per elettrone dell'ordine $\epsilon \sim 10^{-8} \text{ eV}$. Questa energia e' troppo piccola rispetto a $K_B T_c \sim 10^{-4} \text{ eV}$ perche' tutti gli elettroni divengano superconduttori. Stimiamo il loro numero e vediamo che sono solo quelli di una piccola buccia vicino alla superficie di Fermi. Gli elettroni devono vincere un disordine causato da $K T_c \sim 10^{-4} \text{ eV}$. Il numero di questi elettroni e':

$$n_s \sim g(E_F)\epsilon_2, \quad \frac{n_s}{N} \sim \frac{\epsilon_2}{E_F}, \quad (32.26)$$

dove si e' stimato la densita' degli stati $g(E_F) \sim \frac{2}{3}(N/E_F)$. L'energia totale per unita' di volume, guadagnata dagli elettroni e':

$$n_s \epsilon_2 = N \epsilon_1, \quad (32.27)$$

e quindi:

$$\epsilon_2 \sim \sqrt{\epsilon_1 E_F}, \quad (32.28)$$

da cui deriva una stima dell'energia per ogni coppia $\epsilon_2 \sim K_B T_c \sim 10^{-4} \text{ eV}$.

32.4 Superconduttori di 1^a e di 2^a specie

Abbiamo trovato due lunghezze caratteristiche, la lunghezza di penetrazione λ e la lunghezza di coerenza ξ il cui rapporto determina due tipi di superconduttori. Riconsideriamo la (32.16) e prendiamo in esame il rapporto:

$$\kappa = \lambda/\xi,$$

Abrikosov trovo' che $\kappa < 1/\sqrt{2}$ rappresenta il limite per cui un superconduttore di prima specie cessa di esserlo. Questo superconduttore e' in genere un metallo ed il suo unico campo critico e' molto basso. Quando $\kappa > 1/\sqrt{2}$ (in genere leghe o metalli con impurezze) al di sopra si formano dei vortici di corrente che imprigionano le linee di campo magnetico. Vi e' quindi materia superconduttiva in cui si muovono gli elettroni, fino ad un secondo campo critico molto piu' alto. Sono proprio i superconduttori di seconda specie che permettono le piu' importanti applicazioni, quali la produzione di alti campi magnetici.

32.5 Coppie di Cooper e teoria BCS

A prima vista ci sono due motivi per cui due elettroni liberi non possono accoppiarsi formando uno stato legato: essi portano carica negativa ed inoltre sono soggetti alla statistica di Fermi. Bisogna quindi vincere la repulsione Coulombiana ed inoltre accoppiare due elettroni con spin opposto in modo che la coppia obbedisca ad una statistica di Bose.

Cooper fece prima vedere come un'interazione attrattiva fra due elettroni, causata dalla presenza del reticolo che vibra, forma uno stato legato detto coppia di Cooper.

Un elettrone viaggia nel cristallo ed attrae gli ioni positivi vicini. Se le fasi delle varie funzioni d'onda sono opportunamente adattate un altro elettrone che passa anch'egli vicino con un certo ritardo ⁷⁶ e' anch'esso attratto dagli stessi ioni positivi creando uno stato legato la cui energia e' minore della somma delle energie di due elettroni liberi.

Facciamo alcune considerazioni sugli ordini di grandezza. La velocita' degli elettroni alla superficie di Fermi e' dell'ordine di 10^8 cm/s . La frequenza di Debye dei nuclei e' dell'ordine di 10^{13} s^{-1} ed e' quella tipica del movimento degli atomi. Il tempo in cui il primo elettrone si trova vicino all'atomo e' dell'ordine di 10^{-16} s , quindi quando arriva il secondo elettrone, il primo e' gia' lontano. Non agisce piu' l'interazione repulsiva dal momento che si trova ad una distanza:

$$d \sim v_f/\omega_d \sim 10^{-5} - 10^{-6} \text{ cm}, \quad (32.29)$$

ma sente la forza attrattiva dovuta alla carica dei nuclei!

Un equivalente punto di vista e' dire che i due elettroni (con vettore d'onda \mathbf{p} e $-\mathbf{p}$ si scambiano un fonone di momento \mathbf{q} emergendo dopo l'interazione con momento $\mathbf{l}=\mathbf{p}-\mathbf{q}$ ed $-\mathbf{l}=-\mathbf{p}+\mathbf{q}$. Assumendo un modello di elettroni liberi con energia di Fermi dell'ordine dell'Elettron-Volt il fonone scambiato puo' avere al massimo energia ϵ_D dell'ordine del quarantesimo di Elettron-Volt: potranno quindi legarsi solo gli elettroni di una piccola buccia intorno all'energia di Fermi. ⁷⁷

Consideriamo quindi una coppia di elettroni liberi con impulso \mathbf{p}_1 e $\mathbf{p}_2 = -\mathbf{p}_1$. L'impulso totale e' nullo per semplicita' ⁷⁸.

Semplifichiamo al massimo il nostro modello assumendo che l'elemento di matrice che rappresenta l'interazione attrattiva per far passare la coppia di elettroni

⁷⁶Questo per evitare la repulsione elettrostatica

⁷⁷Si trascura per evidenti motivi la variazione della sfera di Fermi con la temperatura.

⁷⁸In realta un impulso risultante e' necessario per trasportare la corrente.

dallo stato con impulso $\mathbf{p}, -\mathbf{p}$ a quello con impulso $\mathbf{l}, -\mathbf{l}$ sia data da:

$$V_{lp} = -F \quad \epsilon_F < \epsilon_l, \epsilon_p < \epsilon_F + \epsilon_D, \quad V_{lp} = 0 \text{ altrimenti.} \quad (32.30)$$

F e' una costante positiva che misura l'intensita' dell'interazione fra elettrone e nucleo.

Si puo' fare una stima del "gap" e quindi della temperatura di transizione. I calcoli quantitativi possono essere fatti con metodi di teoria dei campi, nell'approssimazione di piccola interazione. Il "gap" che tiene conto della differenza di energia fra elettroni ed elettroni interagenti:

$$\Delta = 2\epsilon_F - E_c \quad (32.31)$$

deve avere un'espressione del tipo:

$$\Delta \sim K_B T_c \sim \hbar\omega_D e^{-\frac{1}{RF}}, \quad (32.32)$$

dove $R \sim (N/E_F)$ e' la densita' degli stati all'energia della superficie di Fermi. Il fattore moltiplicativo $\hbar\omega_D$ rappresenta l'energia del fonone scambiato, mentre l'esponenziale tiene conto della debole interazione fra gli elettroni sulla sfera di Fermi, che sono i soli che possono interagire. Infatti per interazioni molto deboli l'esponenziale diminuisce molto la quantita' $\hbar\omega_D \sim 10^2 K$ e quindi porta la temperatura critica al valore sperimentale di qualche Kelvin. I calcoli dettagliati danno:

$$K_B T_c = 1.14 \hbar\omega_D e^{-\frac{1}{RF}}. \quad (32.33)$$

Notare anche come sia molto critica la determinazione di T_c data la presenza di un fattore esponenziale. La lunghezza di coerenza nei superconduttori [BCS] si estende sull'ordine di centinaia e migliaia di passi reticolari; il fenomeno e' quindi di tipo collettivo. Le coppie si formano ,si distruggono e poi si ricombinano di nuovo.