

# Appunti di Fisica dello Stato Solido

by ★mikele<sup>1</sup>★

---

<b>1</b>	<b>Problemi a molti corpi</b>	<b>3</b>
1.1	Formalismo di Dirac	3
1.1.A	Spazio degli stati di particella singola $\mathcal{H}$	3
1.1.B	Rappresentazioni in $\mathcal{H}$	4
1.1.C	Operatori in $\mathcal{H}$	4
1.1.D	Proiettori	5
1.1.E	Rappresentazione delle posizioni e funzioni d'onda	5
1.1.F	Equazioni agli autovalori in $\mathcal{H}$ , osservabili	5
1.1.G	Prodotto tensoriale di spazi degli stati	5
1.1.H	Prodotto scalare ed operatori in $\mathcal{H}_1 \otimes \mathcal{H}_2$	6
1.2	Spazio degli stati per un problema a molti corpi	6
1.2.A	Stati a molti corpi per particelle indistinguibili	6
1.2.B	Principio di simmetrizzazione	7
1.3	Sistemi a molti elettroni: teorie di campo medio	7
1.3.A	Metodo di Hartree	7
1.3.B	Correzione di Fock per lo scambio	9
1.3.C	Gas di elettroni liberi interagenti	12
1.4	Teoria del funzionale della densità (DFT)	14
1.4.A	Teoremi di Hohenberg-Kohn	14
1.4.B	Metodo di Kohn-Sham	15
1.4.C	Approssimazione locale per il potenziale di scambio e correlazione	17
<b>2</b>	<b>Magnetismo nei solidi</b>	<b>19</b>
2.1	Modelli a spin isolati	19
2.1.A	Definizioni	19
2.1.B	Suscettività atomiche	19
2.1.C	Diamagnetismo di Larmor	20
2.1.D	Risposta paramagnetica	20
2.2	Modelli a bande	21
2.2.A	Magnetismo di Pauli	21
2.2.B	Magnetismo e scambio	22
2.2.C	Modello di Stoner per il ferromagnetismo	23
2.3	Modelli di isolanti	26
2.3.A	L'interazione tra spin e l'hamiltoniano di Heisenberg	26
2.3.B	Ordine ferromagnetico in un sistema di spin localizzati	27
2.3.C	Un modello semplice per l'antiferromagnetismo	29
2.3.D	Onde di spin	31

---

<sup>1</sup>typeset with L<sup>A</sup>T<sub>E</sub>X under GNU Linux: no hardware equipment was harmed with M\$ products in the writing of this work. © michele ceriotti 2005. permission is granted to copy, distribute and/or modify this document under the terms of the GNU Free Documentation License. see [www.gnu.org](http://www.gnu.org) for details.

<b>3</b>	<b>Proprietà ottiche</b>	<b>35</b>
3.1	Propagazione di onde elettromagnetiche . . . . .	35
3.1.A	Equazioni di Maxwell . . . . .	35
3.1.B	Equazioni delle onde in un dielettrico isotropo . . . . .	36
3.1.C	Onde armoniche ed onde disomogenee; il formalismo complesso. . . . .	37
3.1.D	Propagazione in un mezzo isotropo ed assorbente . . . . .	38
3.1.E	Definizioni delle funzioni di risposta complesse . . . . .	39
3.2	Relazioni di Kramers-Kronig . . . . .	40
3.2.A	Funzione di risposta causale . . . . .	40
3.2.B	La funzione di risposta in frequenza . . . . .	41
3.2.C	Applicazione al caso della risposta dielettrica . . . . .	43
3.2.D	Oscillatore di Drude-Lorentz . . . . .	43
3.3	Propagazione nei dielettrici e polaritoni . . . . .	44
3.3.A	Grandezze macroscopiche e corrispondenti atomici . . . . .	44
3.3.B	Campo locale . . . . .	45
3.3.C	Accoppiamento fotone-fonone . . . . .	46
3.3.D	Polaritoni ed equazioni di Fresnel . . . . .	47
3.3.E	Modi trasversali e longitudinali per l'oscillatore di Lorentz . . . . .	48
<b>4</b>	<b>Superconduttività</b>	<b>51</b>
4.1	Descrizione fenomenologica della superconduttività . . . . .	51
4.1.A	Dati sperimentali . . . . .	51
4.1.B	Equazioni di London . . . . .	52
4.1.C	Analisi termodinamica . . . . .	53
4.2	Teoria BCS . . . . .	54
4.2.A	Coppie di Cooper . . . . .	54
4.2.B	Stato fondamentale BCS . . . . .	57
4.2.C	Stati eccitati e apertura del gap . . . . .	59
4.2.D	Superconduttori a $T \neq 0K$ , temperatura critica. . . . .	61
4.2.E	Supercorrenti . . . . .	62
4.2.F	Lo stato fondamentale BCS come condensato coerente . . . . .	64
4.2.G	Effetto Meissner-Ochsenfeld e quantizzazione del flusso . . . . .	65
<b>A</b>	<b>Strumenti matematici</b>	<b>67</b>
A.1	Formulario di calcolo vettoriale . . . . .	67
A.2	Funzione di Fermi-Dirac . . . . .	67
A.3	Sviluppo di Sommerfeld . . . . .	68
A.4	Funzionali . . . . .	69
A.5	Operatori di spin . . . . .	71

# Capitolo 1

## Problemi a molti corpi

### 1.1 Formalismo di Dirac

#### A. Spazio degli stati di particella singola $\mathcal{H}$

In una formulazione elementare della meccanica quantistica si rappresenta lo stato di una particella mediante una *funzione d'onda* complessa delle coordinate spaziali  $\psi(\mathbf{r}) : \mathbb{R}^3 \rightarrow \mathbb{C}$ , tale che  $|\psi(\mathbf{r})|^2$  rappresenti la densità di probabilità di rilevare la particella nella posizione  $\mathbf{r}$ , e che una qualsiasi osservabile fisica  $A$  legata allo stato della particella possa essere calcolata come un funzionale della funzione d'onda,

$$\langle A \rangle [\psi] = \int \psi^*(\mathbf{r}) A\psi(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r},$$

dove  $A$  rappresenta un operatore lineare hermitiano<sup>1</sup>.

D'altra parte, si potrebbe descrivere in modo equivalente lo stato della particella fornendo la trasformata di Fourier della funzione d'onda, oppure i coefficienti dello sviluppo di  $\psi$  su una qualsiasi base ortogonale completa. Ciascuna di queste *rappresentazioni* dello stato della particella fornisce informazioni equivalenti, e la scelta della rappresentazione è soltanto questione di convenienza formale o computazionale.

È quindi opportuno introdurre un formalismo che permetta di discutere le proprietà dello stato in modo astratto, a prescindere dalla rappresentazione utilizzata: ciascuno stato della particella sarà descritto da un vettore *ket*  $|\psi\rangle$ , appartenente ad uno spazio di Hilbert  $\mathcal{H}$ . Le proprietà di chiusura dello spazio degli stati rappresentano l'equivalente formale del principio di sovrapposizione: se  $|\psi\rangle, |\phi\rangle \in \mathcal{H}$  e  $\alpha, \beta \in \mathbb{C}$ , anche  $[\alpha|\psi\rangle + \beta|\phi\rangle] \in \mathcal{H}$ , e corrisponde ad uno stato fisico realizzabile.

Si consideri ora un funzionale lineare  $\chi : \mathcal{H} \rightarrow \mathbb{C}$ ; chiamiamo l'insieme  $\mathcal{H}^*$  dei funzionali lineari il *duale* di  $\mathcal{H}$ , e scriviamo  $\langle\chi|$  per indicarne gli elementi: un teorema fondamentale nella teoria degli spazi di Hilbert dimostra l'esistenza di una corrispondenza biunivoca tra gli elementi di  $\mathcal{H}$  e del suo duale: per ogni elemento  $|\psi\rangle \in \mathcal{H}$  possiamo definire  $\langle\psi|$  come il funzionale ottenuto tramite il prodotto scalare<sup>2</sup>

$$\langle\psi| \chi\rangle = \langle\psi| [|\chi\rangle] = (|\psi\rangle, |\chi\rangle);$$

---

<sup>1</sup>Vale a dire che  $A$  agisce sulla funzione d'onda trasformandola in un'altra, in modo lineare:  $A(\alpha\psi + \beta\phi) = \alpha A\psi + \beta A\phi$   $\alpha, \beta \in \mathbb{C}$ , e che se  $A\psi = \chi$ , allora  $A\psi^* = \chi^*$  (hermiticità). La definizione di osservabile richiede anche che gli autostati dell'operatore  $A$  formino una base completa per  $\mathcal{H}$  (vedi paragrafo 1.1.F).

<sup>2</sup>La definizione di uno spazio di Hilbert prevede l'esistenza di un'operazione detta prodotto scalare,  $(\cdot, \cdot) : \mathcal{H}^2 \rightarrow \mathbb{C}$ , avente le proprietà ( $x, y, z \in \mathcal{H}$  e  $\alpha \in \mathbb{C}$ ):

$$\begin{aligned}(y, x) &= [(x, y)]^* \\(x, y + z) &= (x, y) + (x, z) \\(x, \alpha y) &= \alpha (x, y) \\(x, x) \geq 0 \text{ e } (x, x) = 0 &\iff x = 0\end{aligned}$$

viceversa, se  $\langle \psi | \in \mathcal{H}^*$ , esiste un ket  $|\psi\rangle \in \mathcal{H}$  tale che

$$(|\psi\rangle, |\chi\rangle) = \langle \psi | [|\chi\rangle].$$

In effetti, l'isomorfismo tra  $\mathcal{H}$  e  $\mathcal{H}^*$  è valido per uno spazio di Hilbert, mentre (per garantire la corrispondenza tra  $\mathcal{H}$  e lo spazio delle funzioni d'onda a quadrato integrabile, che rappresentano uno stato "fisico")  $\mathcal{H}$  è un sottoinsieme di uno spazio di Hilbert, fatto che introduce alcune difficoltà formali non particolarmente rilevanti, tra le quali il fatto che esistono funzionali lineari che non corrispondono ad un ket di  $\mathcal{H}$ .

## B. Rappresentazioni in $\mathcal{H}$

Il formalismo appena introdotto permette di esprimere in modo molto semplice le rappresentazioni di uno stato  $|\psi\rangle$  in una particolare base: consideriamo ad esempio una base ortonormale<sup>3</sup> completa  $\{|n\rangle\} \subseteq \mathcal{H}$ ; possiamo scrivere

$$|\psi\rangle = \sum_n c_n |n\rangle,$$

dove  $c_n = \langle n | \psi \rangle$ . A prezzo di qualche complicazione formale che ignoreremo, si può in modo analogo introdurre delle basi continue, quali ad esempio  $|u\rangle$ , dove  $\langle u | u' \rangle = \delta(u - u')$ , così che

$$|\psi\rangle = \int \psi(u) |u\rangle du,$$

vale a dire

$$\psi(u) = \langle u | \psi \rangle;$$

vedremo come in questo modo sia possibile recuperare la funzione d'onda di uno stato come rappresentazione su di un'opportuna base continua.

## C. Operatori in $\mathcal{H}$

Un operatore lineare  $A : \mathcal{H} \rightarrow \mathcal{H}$  agisce su uno stato  $|\psi\rangle$  ottenendo un altro stato  $A|\psi\rangle$ , linearmente rispetto alla somma ed al prodotto per uno scalare. Il prodotto di due operatori si definisce tramite la loro applicazione successiva:

$$(AB)|\psi\rangle = A(B|\psi\rangle),$$

in generale tale prodotto non è commutativo, ed è utile introdurre *commutatore* ed *anticommutatore*

$$[A, B] = AB - BA, \quad \{A, B\} = AB + BA$$

che rendono conto dell'eventuale dipendenza del risultato dall'ordine di applicazione dei due operatori.

Si può inoltre definire l'azione di un operatore su un bra come<sup>4</sup>

$$(\langle \chi | A) |\psi\rangle = \langle \chi | (A |\psi\rangle),$$

ed introdurre l'operatore *aggiunto* di  $A$ ,  $A^\dagger$ , tale che

$$A|\psi\rangle = |\psi'\rangle \iff \langle \psi' | = \langle \psi | A^\dagger :$$

un operatore si dice *autoaggiunto* (o hermitiano) se  $A = A^\dagger$ , così che (ricapitolando molte delle definizioni introdotte fin qui)

$$\langle \phi | A |\psi\rangle^* = [(\langle \phi |, A |\psi\rangle)]^* = (A |\psi\rangle, |\phi\rangle) = \langle \psi | A^\dagger |\phi\rangle.$$

<sup>3</sup>Che soddisfi la condizione  $\langle n | m \rangle = \delta_{nm}$

<sup>4</sup>A seguito di questa definizione, è evidente che possiamo scrivere  $\langle \chi | A |\psi\rangle$ , intendendo indifferentemente  $(\langle \chi | A) |\psi\rangle$  o  $\langle \chi | (A |\psi\rangle)$ .

### D. Proiettori

Una importante classe di operatori sono quelli che (data una base ortonormale completa  $\{|n\rangle\}$ ) si possono scrivere come

$$P_n = |n\rangle \langle n|,$$

che “proiettano” lo stato su cui agiscono sull’elemento  $|n\rangle$  della base:

$$P_n |\psi\rangle = |n\rangle \langle n| \psi\rangle = c_n |n\rangle.$$

Se e solo se la base  $\{|n\rangle\}$  è completa,

$$|\psi\rangle = \sum_n c_n |n\rangle = \sum_n |n\rangle \langle n| \psi\rangle = \sum_n P_n |\psi\rangle :$$

vale quindi la *relazione di chiusura*

$$\sum_n |n\rangle \langle n| = \mathbf{1},$$

dove  $\mathbf{1}$  rappresenta l’operatore identità.

### E. Rappresentazione delle posizioni e funzioni d’onda

Consideriamo uno stato di particella singola in una sola dimensione (l’estensione al caso tridimensionale è banale), introduciamo una base ortonormale completa  $\{|x\rangle\}$  tale che

$$|\psi\rangle = \int \psi(x) |x\rangle dx,$$

dove  $\psi(x)$  è la funzione d’onda associata allo stato della particella. È chiaro che tale definizione introduce una corrispondenza biunivoca tra la funzione d’onda  $\psi(x)$  ed il ket  $|\psi\rangle$ ; inoltre

$$\langle x| x'\rangle = \delta(x - x'), \quad \langle x| \psi\rangle = \psi(x), \quad \int |x\rangle \langle x| dx = \mathbf{1}.$$

Con l’introduzione di questa base, la corrispondenza tra notazione di Dirac e formalismo della funzione d’onda è completa: il prodotto scalare tra due stati si può scrivere, ad esempio, come

$$\langle \chi| \psi\rangle = \int \langle \chi| x\rangle \langle x| \psi\rangle dx = \int \chi(x)^* \psi(x) dx.$$

### F. Equazioni agli autovalori in $\mathcal{H}$ , osservabili

Un vettore  $|\psi\rangle \in \mathcal{H}$  si dice *autostato* dell’operatore  $A$  se  $A|\psi\rangle = \lambda_\psi |\psi\rangle$ , e  $\lambda_\psi$  è l’*autovalore* corrispondente. Se esistono  $n$  kets linearmente indipendenti che sono autostati di  $A$  con lo stesso autovalore, si dicono *degeneri*, e l’autovalore corrispondente ha grado di degenerazione  $n$ . Se  $A|\psi\rangle = \lambda_\psi |\psi\rangle$ ,  $\langle \psi| A^\dagger = \lambda_\psi^* \langle \psi|$ .

Un operatore  $A$  si dice *osservabile* se è autoaggiunto e se i suoi autostati formano una base completa di  $\mathcal{H}$ .

### G. Prodotto tensoriale di spazi degli stati

Dovendo trattare problemi che coinvolgono più particelle, oppure più gradi di libertà per la stessa particella, è opportuno introdurre un formalismo in grado di estendere quanto definito per lo spazio  $\mathcal{H}$ . Siano  $\mathcal{H}_1$  e  $\mathcal{H}_2$  gli spazi relativi ai possibili stati di due particelle. Definiamo quindi il prodotto tensoriale dei due spazi come segue: siano  $\{|u(1)\rangle\}$  e  $\{|w(2)\rangle\}$  basi ortonormali complete di  $\mathcal{H}_1$  e  $\mathcal{H}_2$ ;  $\mathcal{H}_{1,2} = \mathcal{H}_1 \otimes \mathcal{H}_2$  è lo spazio vettoriale formato a partire da una base costituita dalle coppie non ordinate  $|u(1)\rangle \otimes |w(2)\rangle$ .

Esiste una corrispondenza lineare tra ogni coppia di vettori di  $\mathcal{H}_1$  e  $\mathcal{H}_2$ ,  $|\phi(1)\rangle = \sum_i a_i |i(1)\rangle$ ,  $|\psi(2)\rangle = \sum_i b_i |i(2)\rangle$ , ed il vettore di  $\mathcal{H}_{1,2}$   $\sum_{ij} a_i b_j |i(1)\rangle \otimes |j(2)\rangle$ , che possiamo quindi scrivere come  $|\phi(1)\rangle \otimes |\psi(2)\rangle$ ; questa corrispondenza non è biunivoca: dato un generico vettore dello spazio prodotto  $\sum_{ij} c_{ij} |i(1)\rangle \otimes |j(2)\rangle$  è possibile esprimerlo come prodotto tensoriale di due vettori degli spazi di particella singola solo se esistono dei coefficienti  $a_i$  e dei coefficienti  $b_j$  tali che  $a_i b_j = c_{ij}$ , cosa che non è sempre possibile<sup>5</sup>.

## H. Prodotto scalare ed operatori in $\mathcal{H}_1 \otimes \mathcal{H}_2$

A partire dai prodotti scalari in  $\mathcal{H}_1$  ed in  $\mathcal{H}_2$  è possibile definire un prodotto scalare nello spazio prodotto, che è quindi uno spazio di Hilbert: è immediato verificare che con la definizione

$$(|u(1)\rangle \otimes |w(2)\rangle, |v(1)\rangle \otimes |z(2)\rangle) = (|u(1)\rangle, |v(1)\rangle) (|w(2)\rangle, |z(2)\rangle)$$

le proprietà richieste ad un prodotto scalare sono soddisfatte. Inoltre la base  $\{|u(1)\rangle \otimes |w(2)\rangle\}$  è ortonormale, se lo sono le basi di partenza in  $\mathcal{H}_1$  ed in  $\mathcal{H}_2$ .

Se  $A(1)$  è un operatore definito  $\mathcal{H}_1 \rightarrow \mathcal{H}_1$ , e  $B(2) : \mathcal{H}_2 \rightarrow \mathcal{H}_2$ ; possiamo quindi definire  $(A(1) \otimes B(2)) : \mathcal{H}_{1,2} \rightarrow \mathcal{H}_{1,2}$  tramite la sua azione sulla base,

$$(A(1) \otimes B(2)) |u(1)\rangle \otimes |w(2)\rangle = (A(1) |u(1)\rangle) \otimes (B(2) |w(2)\rangle);$$

possiamo estendere in modo intuitivo l'azione di un operatore definito su uno degli spazi di particella singola, come  $\tilde{A} = (A(1) \otimes \mathbf{1}(2))$ . Si ricava in modo immediato che le estensioni di operatori agenti su spazi diversi commutano,  $[\tilde{A}, \tilde{B}] = 0$ .

Se possiamo esprimere un operatore in  $\mathcal{H}_{1,2}$  come somma di operatori agenti sui singoli spazi  $A(1)$  e  $B(2)$ , estesi allo spazio prodotto, allora se

$$A(1) |n(1)\rangle = \alpha_n |n(1)\rangle, \quad B(2) |m(2)\rangle = \beta_m |m(2)\rangle,$$

allora possiamo ricavare autovettori ed autovalori di  $(\tilde{A} + \tilde{B})$  nello spazio prodotto.

$$(\tilde{A} + \tilde{B}) |n(1)\rangle \otimes |m(2)\rangle = (\alpha_n + \beta_m) |n(1)\rangle \otimes |m(2)\rangle.$$

## 1.2 Spazio degli stati per un problema a molti corpi

### A. Stati a molti corpi per particelle indistinguibili

Generalizzando quanto descritto nella sezione 1.1 per il prodotto tensoriale di spazi di singola particella, è possibile costruire uno stato che descriva un sistema di  $N$  particelle come il prodotto tensoriale degli spazi di particella singola  $\mathcal{H}_{(N)} = \mathcal{H}_1 \otimes \mathcal{H}_2 \otimes \dots \otimes \mathcal{H}_N$ , i cui elementi saranno della forma

$$|u_1(1)\rangle \otimes |u_2(2)\rangle \otimes \dots \otimes |u_N(N)\rangle = |u_1(1); u_2(2); \dots; u_N(N)\rangle.$$

In realtà occorre considerare che (se abbiamo a che fare con un sistema di particelle indistinguibili) i ket

$$|u_1(1); u_2(2); \dots; u_i(i); \dots; u_j(j); \dots; u_N(N)\rangle \quad \text{e} \quad |u_1(1); u_2(2); \dots; u_i(j); \dots; u_j(i); \dots; u_N(N)\rangle$$

ottenuti scambiando gli indici di due particelle, corrispondono allo stesso sistema fisico.

<sup>5</sup>Consideriamo  $i = 1 \dots N_1$  e  $j = 1 \dots N_2$ : allora ci sono  $N_1 N_2$  condizioni  $a_i b_j = c_{ij}$  che dovrebbero determinare  $N_1 + N_2$  coefficienti  $a_i$  e  $b_j$ : è evidente che in generale il problema è sovradeterminato, ed ammette soluzione solo in casi particolari.

## B. Principio di simmetrizzazione

Si riscontra sperimentalmente (ed è possibile dimostrare sulla base di ipotesi piuttosto generali) che è possibile distinguere le particelle elementari note in due classi:

- ▷ **BOSONI**, per i quali la funzione d'onda dev'essere simmetrica rispetto allo scambio di due particelle, e per i quali si considera quindi il sottospazio  $\mathcal{H}_{(N)}^S$ , la cui base è formata dalle combinazioni simmetriche

$$|u_1; u_2; \dots u_N\rangle = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{\pi} |u_1(\pi_1); u_2(\pi_2); \dots; u_N(\pi_N)\rangle$$

dove la somma si estende su tutte le possibili permutazioni degli indici di particella

- ▷ **FERMIONI**, per i quali la funzione d'onda dev'essere antisimmetrica rispetto allo scambio di due particelle, il che corrisponde alla scelta di  $\mathcal{H}_{(N)}^A$ , formato dalle combinazioni antisimmetriche

$$|u_1; u_2; \dots u_N\rangle = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{\pi} \text{sign } \pi |u_1(\pi_1); u_2(\pi_2); \dots; u_N(\pi_N)\rangle$$

dove  $\text{sign } \pi$  è fissato uguale ad uno per una data combinazione di indici, e cambia segno ogni volta che due indici vengono scambiati. Questa definizione è formalmente equivalente alla definizione del determinante

$$|u_1; u_2; \dots u_N\rangle = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} |u_1(1)\rangle & |u_1(2)\rangle & \dots & |u_1(N)\rangle \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ |u_N(1)\rangle & |u_N(2)\rangle & \dots & |u_N(N)\rangle \end{vmatrix}.$$

Le combinazioni antisimmetriche di funzioni di particella singola sono anche note come determinanti di Slater.

## 1.3 Sistemi a molti elettroni: teorie di campo medio

L'hamiltoniana di un sistema a molti elettroni può essere scritta nel caso generale come

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 + \sum_{i=1}^N V(\mathbf{r}_i) + \frac{1}{2} \sum'_{ij} v_{ee}(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|)$$

dove  $V(\mathbf{r})$  è il potenziale di un elettrone nel campo esterno (ad esempio dei nuclei), e  $v_{ee}(r)$  la repulsione coulombiana di due elettroni a distanza  $r$ . Gli autostati di questa hamiltoniana possono essere cercati nello spazio  $\mathcal{H}_{(N)}^A$  delle funzioni antisimmetrizzate delle coordinate degli  $N$  elettroni: in rappresentazione delle posizioni

$$H\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots \mathbf{r}_N) = E\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots \mathbf{r}_N).$$

### A. Metodo di Hartree

Un primo passo nell'affrontare il problema consiste nell'ignorare il termine di interazione, così da poter scomporre l'hamiltoniana in una somma di operatori di singola particella, riducendosi alla soluzione del problema agli autovalori in  $\mathcal{H}_1$

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V \right] |n\rangle = E_n^0 |n\rangle :$$

abbiamo così una base di  $\mathcal{H}_1$ , con la quale costruire la funzione di prova per l'hamiltoniano completo. In prima battuta, consideriamo il principio di antisimmetrizzazione di Pauli nella sua forma più debole<sup>6</sup>, riempiendo gli spinorbitali  $|n\rangle$ <sup>7</sup> in ordine crescente di energia, con un solo elettrone per spinorbitale. Così abbiamo

$$|\Psi\rangle = \prod_{i=1}^N |n_i(i)\rangle;$$

il valore di attesa dell'hamiltoniano è un funzionale degli stati di particella singola

$$\begin{aligned} \langle H \rangle = H[\{|n_i(i)\rangle\}] = \langle \Psi | H | \Psi \rangle &= \sum_{i=1}^N \langle n_i(i) | -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + \\ &+ V_i |n_i(i)\rangle + \frac{1}{2} \sum'_{ij} \langle n_i(i); n_j(j) | v_{ij}^{ee} |n_i(i); n_j(j)\rangle = \sum_i H_{n_i} + \frac{1}{2} \sum'_{ij} J_{n_i n_j}, \end{aligned} \quad (1.1)$$

dove  $H_n$  è il valore di attesa dell'hamiltoniano di singola particella per lo stato  $n$ , e  $J_{nm}$  è detto *integrale di Coulomb*, e descrive l'energia elettrostatica media di un elettrone nello stato  $n$ , nel campo medio generato dalla densità di carica di un elettrone nello stato  $m$ : in rappresentazione delle posizioni

$$J_{nm} = \int d^3\mathbf{r}_1 d^3\mathbf{r}_2 |\psi_n(\mathbf{r}_1)|^2 v_{ee}(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|) |\psi_m(\mathbf{r}_2)|^2.$$

Possiamo quindi mettere in atto una procedura variazionale, imponendo l'ortonormalità degli stati di particella singola

$$\langle n | m \rangle = \delta_{nm}$$

mediante degli opportuni moltiplicatori di Lagrange, dobbiamo ora annullare il differenziale

$$\delta \left[ \langle \Psi | H | \Psi \rangle - \sum_{nm} \epsilon_{nm} \langle n | m \rangle \right] = 0,$$

risolvendo quindi<sup>8</sup> il set di  $N$  equazioni accoppiate

$$\begin{aligned} 0 &= \frac{\delta}{\delta \langle n |} \left[ \langle \Psi | H | \Psi \rangle - \sum_n \epsilon_{nm} \langle n | m \rangle \right] = \\ &= \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V \right) |n\rangle + \sum_{m \neq n} \langle m | v_{ee} |m\rangle |n\rangle - \sum_m \epsilon_{nm} |m\rangle, \end{aligned} \quad (1.2)$$

dove le sommatorie sono da intendersi sugli stati occupati di particella singola, e dove utilizziamo l'operatore di Coulomb, che si scrive in rappresentazione delle posizioni come

$$j_n(\mathbf{r}) \psi_n(\mathbf{r}) = \langle \mathbf{r} | \sum_{m \neq n} \langle m | v_{ee} |m\rangle |n\rangle = \sum_{m \neq n} \int d^3\mathbf{r}' \psi_m(\mathbf{r}')^* v_{ee}(|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|) \psi_m(\mathbf{r}') \psi_n(\mathbf{r}) \quad (1.3)$$

Moltiplicando per  $\langle n |$  questa espressione, otteniamo

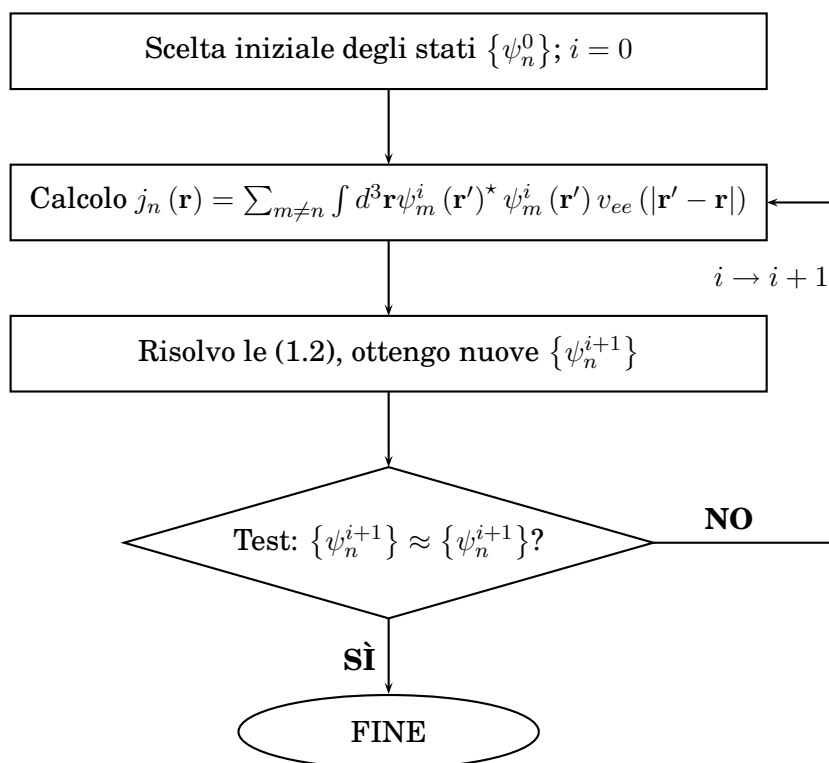
$$H_n + \sum_{m \neq n} J_{nm} - \epsilon_{nn} = 0;$$

<sup>6</sup>Il requisito di antisimmetria della funzione d'onda a molte particelle impone che ogni spinorbitale possa essere occupato da una sola particella: nel caso a due particelle, avremmo diversamente  $|n(1); n(2)\rangle = |n(2); n(1)\rangle$ ; dato che la funzione d'onda deve cambiare segno per ogni scambio di indici, la funzione d'onda dev'essere identicamente nulla.

<sup>7</sup>Consideriamo  $n$  come un indice collettivo, che indica in pratica un set di numeri quantici che identifichino senza degenerazioni lo stato del sistema.

<sup>8</sup>Vedi la discussione sulla minimizzazione vincolata di un funzionale in appendice A.4





**Figura 1.1:** Schema della soluzione autoconsistente per l'equazione di Hartree (1.1)

sommando sugli  $n$  corrispondenti ad uno stato occupato e confrontando con la (1.1) troviamo

$$\langle H \rangle = \sum_n \epsilon_{nn} - \frac{1}{2} \sum'_{nm} J_{nm}.$$

La minimizzazione della (1.1) richiede una procedura autoconsistente (figura 1.1): partendo da un set ragionevole di orbitali di singola particella  $\{\psi_n^0(\mathbf{r})\}$  (ad esempio gli orbitali ottenuti dalla soluzione del problema per elettroni indipendenti) si ottengono delle nuove funzioni d'onda  $\{\psi_n^1(\mathbf{r})\}$  risolvendo il set di equazioni (1.2) ed utilizzando le  $\{\psi_n^0(\mathbf{r})\}$  all'interno dell'operatore di Coulomb (1.3). Ripetiamo la procedura, utilizzando le  $\{\psi_n^1(\mathbf{r})\}$  per  $j_n(\mathbf{r})$ , ottenendo così un nuovo set  $\{\psi_n^2(\mathbf{r})\}$ ; si continua in questo modo fino ad ottenere un set di funzioni (o di energie) autoconsistente, tale cioè che  $\{\psi_n^i(\mathbf{r})\} \approx \{\psi_n^{i-1}(\mathbf{r})\}$  entro una tolleranza fissata.

## B. Correzione di Fock per lo scambio

Nel paragrafo precedente si è utilizzata come funzione di prova una funzione non antisimmetrizzata; quando compaiono solo operatori ad un corpo (estensioni ad  $\mathcal{H}_{(N)}$  di operatori agenti su  $\mathcal{H}_1$ ) il requisito di antisimmetria è del tutto irrilevante per quel che riguarda l'energetica del sistema<sup>9</sup>; in questo caso abbiamo però l'energia di interazione  $v_{ee}$ , che è un operatore a due corpi. Mostriamo quindi come l'energia totale si abbassi utilizzando come funzione di prova

<sup>9</sup>Se  $|\Psi\rangle = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{\pi} \text{sign } \pi \prod_i |n_i(\pi_i)\rangle$  è una combinazione simmetrica di autostati di  $H_1$ , e se possiamo scrivere l'hamiltoniano come  $H = \sum_i H_i$  allora  $H|\Psi\rangle = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{\pi} \text{sign } \pi \sum_i H_i \prod_i |n_i(\pi_i)\rangle = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{\pi} \text{sign } \pi \sum_i E_{n_i}^0 \prod_i |n_i(\pi_i)\rangle = \sum_i E_{n_i}^0 |\Psi\rangle$ , come avremmo avuto utilizzando per  $|\Psi\rangle$  un semplice prodotto degli stati ad una particella.

un determinante di Slater:

$$\begin{aligned} \langle H \rangle &= \frac{1}{N!} \sum_{\mu} \text{sign } \mu \prod_j \langle \mu_j(j) | H \sum_{\pi} \text{sign } \pi \prod_i |\pi_i(i)\rangle = \\ &= \frac{1}{N!} \sum_{\mu} \sum_{\pi} \text{sign } \pi \text{sign } \mu \left\{ \sum_{k=1}^N \prod_j \langle \mu_j(j) | \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_k^2 + V_k \right) \prod_i |\pi_i(i)\rangle + \right. \\ &\quad \left. + \frac{1}{2} \sum'_{kl} \prod_j \langle \mu_j(j) | v_{kl}^{ee} \prod_i |\pi_i(i)\rangle \right\} \quad (1.4) \end{aligned}$$

Dato che  $\langle n(i) | m(j) \rangle = \delta_{nm} \delta_{ij}$ , per il termine ad un corpo nella (1.4) sopravvivono solo i termini in cui le permutazioni degli indici  $\pi$  e  $\mu$  sono uguali: avremo quindi

$$\begin{aligned} &\frac{1}{N!} \sum_{\pi} (\text{sign } \pi)^2 \sum_{k=1}^N \prod_j \prod_i \langle \pi_j(j) | \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_k^2 + V_k \right) |\pi_i(i)\rangle = \\ &= \frac{1}{N!} \sum_{\pi} (\text{sign } \pi)^2 \sum_{k=1}^N \langle \pi_k(k) | \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_k^2 + V_k \right) |\pi_k(k)\rangle = \sum_{n=1}^N \langle n | \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V \right) |n\rangle; \quad (1.5) \end{aligned}$$

nella parte a due corpi, invece, sopravvivono i termini che hanno tutti gli indici uguali, a parte i due indici dell'operatore  $v_{kl}^{ee}$ , che possono essere uguali o invertiti, visto che sia  $\langle n(k); m(l) | v_{kl}^{ee} | n(k); m(l) \rangle$  che  $\langle n(k); m(l) | v_{kl}^{ee} | n(l); m(k) \rangle$  sono in generale non nulli; nel primo caso, però,  $\text{sign } \pi = \text{sign } \mu$ , mentre nel secondo  $\text{sign } \pi = -\text{sign } \mu$ ;

$$\begin{aligned} &\frac{1}{2} \frac{1}{N!} \sum_{\pi} (\text{sign } \pi)^2 \sum'_{kl} [\langle \pi_k(k); \pi_l(l) | v_{kl}^{ee} | \pi_k(k); \pi_l(l) \rangle - \langle \pi_k(k); \pi_l(l) | v_{kl}^{ee} | \pi_k(l); \pi_l(k) \rangle] = \\ &= \frac{1}{2} \sum'_{mn} [\langle m(1); n(2) | v_{12}^{ee} | m(1); n(2) \rangle - \langle m(1); n(2) | v_{12}^{ee} | n(1); m(2) \rangle]. \quad (1.6) \end{aligned}$$

Combinando la (1.5) e la (1.6) otteniamo

$$\begin{aligned} \langle H \rangle &= \sum_n H_n + \frac{1}{2} \sum'_{mn} (J_{mn} - K_{mn}) \quad (1.7) \\ H_n &= \sum_n \langle n | \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_n^2 + V_n \right) |n\rangle \end{aligned}$$

$$J_{mn} = \langle m(1); n(2) | v_{12}^{ee} | m(1); n(2) \rangle = \int d^3\mathbf{r}' d^3\mathbf{r} \psi_m(\mathbf{r}')^* \psi_n(\mathbf{r})^* v_{ee}(|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|) \psi_m(\mathbf{r}') \psi_n(\mathbf{r})$$

$$K_{mn} = \langle m(1); n(2) | v_{12}^{ee} | n(1); m(2) \rangle = \int d^3\mathbf{r}' d^3\mathbf{r} \psi_m(\mathbf{r}')^* \psi_n(\mathbf{r})^* v_{ee}(|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|) \psi_m(\mathbf{r}) \psi_n(\mathbf{r}')$$

Il termine  $J_{mn}$  è l'integrale di Coulomb, analogo al (1.3) trovato nel metodo di Hartree, mentre il termine  $K_{mn}$  dipende evidentemente dalla scelta di una funzione di prova antisimmettrizzata, ed è detto integrale di scambio; dato che  $v_{ee}$  è reale, positivo e dipende solo da  $|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|$ , è chiaro che  $K_{mn} = K_{mn}^*$  e  $J_{mn} = J_{mn}^*$  e che  $J_{mn} \geq 0$ . Si può anche dimostrare che  $J_{mn} \geq K_{mn} \geq 0$ . Infine,  $J_{nn} = K_{nn}$ , così che è possibile includere anche il termine  $m = n$  nella sommatoria (1.7).

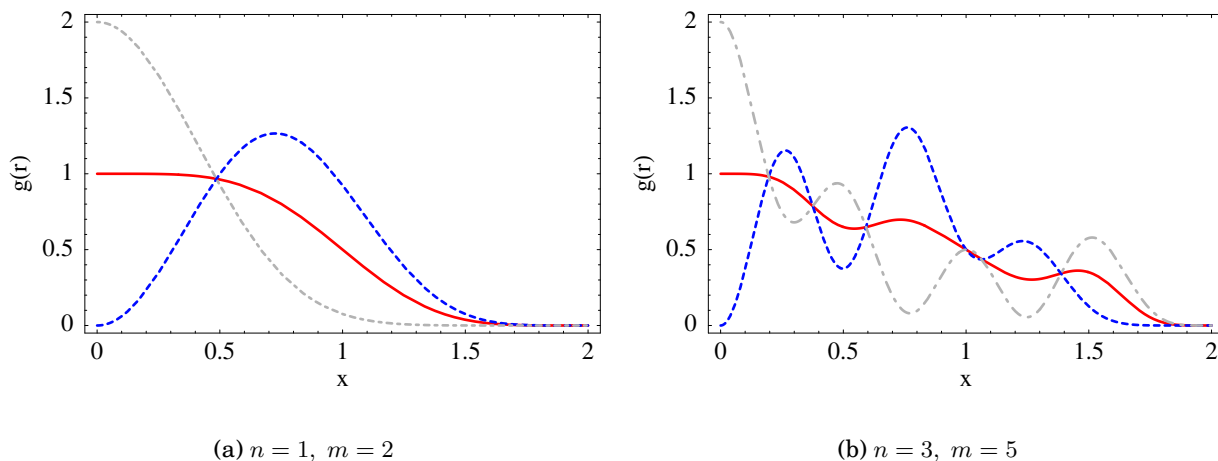
Applicando il principio variazionale, ed imponendo l'ortonormalità degli stati a particella singola con dei moltiplicatori di Lagrange  $\epsilon_{nm}$  otteniamo un set di equazioni analogo al (1.2)

$$\begin{aligned} 0 &= \frac{\partial}{\partial \langle n |} \left[ \langle \Psi | H | \Psi \rangle - \sum_n \epsilon_{nm} \langle n | m \rangle \right] = \\ &= \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V \right) |n\rangle + \sum_m \langle m | v_{ee} | m \rangle |n\rangle - \sum_m \langle m | v_{ee} | n \rangle |m\rangle - \sum_m \epsilon_{nm} |m\rangle, \quad (1.8) \end{aligned}$$

nel quale però compare anche un operatore di scambio, corrispondente all'integrale  $K_{mn}$ . Moltiplicando per  $\langle n|$  e sommando su tutti gli  $n$  otteniamo che

$$\langle H \rangle = \sum_n \epsilon_{nn} - \frac{1}{2} \sum_{mn} (J_{mn} - K_{mn}). \quad (1.9)$$

Anche qui è necessaria una procedura di soluzione autoconsistente, analoga a quella di figura 1.1; in questo caso, però, è necessario calcolare ad ogni iterazione anche l'operatore di scambio.



**Figura 1.2:** Funzione di correlazione a coppie (1.10) per due elettroni in una buca di potenziale infinita di larghezza  $L = 2$ , calcolata per  $|\Psi\rangle = |n(1); m(2)\rangle$  (linea continua), per la combinazione simmetrica  $|\Psi\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} [|n(1); m(2)\rangle + |n(2); m(1)\rangle]$  (linea tratto-punto) e per la combinazione antisimmetrica  $|\Psi\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} [|n(1); m(2)\rangle - |n(2); m(1)\rangle]$  (linea tratteggiata).

Confrontando la (1.1) con la (1.7), tenuto conto del fatto che  $K_{mn} \geq 0$  è chiaro che il requisito di antisimmetria comporta un abbassamento dell'energia della funzione di prova, che è quindi una migliore approssimazione dello stato fondamentale vero.

L'abbassamento in energia è legato al fatto che per la funzione di prova di Hartree, non antisimmetrizzata, la probabilità di trovare due elettroni nello stesso punto è

$$\prod_{i=1}^N \langle n_i(i) | \frac{1}{2} \sum'_{kl} \delta(\mathbf{r}_k - \mathbf{r}_l) \prod_{j=1}^N |n_j(j)\rangle = \frac{1}{2} \sum'_{kl} \langle n_k(k); n_l(l) | \delta(\mathbf{r}_k - \mathbf{r}_l) |n_k(k); n_l(l)\rangle;$$

per una funzione antisimmetrizzata, invece, abbiamo  $\delta(\mathbf{r}_k - \mathbf{r}_l)$  è un operatore a due corpi analogo all'interazione elettrone-elettrone)

$$\frac{1}{2} \sum'_{mn} [\langle m(1); n(2) | \delta(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) |m(1); n(2)\rangle - \langle m(1); n(2) | \delta(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) |n(1); m(2)\rangle];$$

passando in rappresentazione delle posizioni diventa evidente come

$$\int d^3\mathbf{r}_1 d^3\mathbf{r}_2 \psi_m^*(\mathbf{r}_1) \psi_n^*(\mathbf{r}_2) \delta(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) \psi_m(\mathbf{r}_1) \psi_m(\mathbf{r}_2) = \int d^3\mathbf{r} \psi_m^*(\mathbf{r}) \psi_n^*(\mathbf{r}) \psi_m(\mathbf{r}) \psi_m(\mathbf{r})$$

$$\int d^3\mathbf{r}_1 d^3\mathbf{r}_2 \psi_m^*(\mathbf{r}_1) \psi_n^*(\mathbf{r}_2) \delta(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) \psi_m(\mathbf{r}_2) \psi_m(\mathbf{r}_1) = \int d^3\mathbf{r} \psi_m^*(\mathbf{r}) \psi_n^*(\mathbf{r}) \psi_m(\mathbf{r}) \psi_m(\mathbf{r}).$$

In altri termini, per una funzione d'onda antisimmetrizzata, la probabilità di trovare due elettroni nello stesso punto è nulla, il che corrisponde ad una maggiore distanza media tra gli elettroni, e quindi ad una minore energia di interazione elettrostatica.

Spesso si descrive questa proprietà della funzione d'onda antisimmetrica introducendo il concetto di buca di Fermi: è possibile calcolare la funzione di distribuzione radiale

$$g(r) = \frac{\langle \Psi | \frac{1}{2} \sum_{ij} \delta(r - |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|) | \Psi \rangle}{\int d^3\mathbf{r}' \delta(r - |\mathbf{r}'|)} \quad (1.10)$$

che restituisce la probabilità di trovare due elettroni a distanza  $r$ ; l'antisimmetria della funzione d'onda determina una diminuzione della  $g(r)$  per  $r$  piccoli (figura 1.2).

### C. Gas di elettroni liberi interagenti

Consideriamo un gas di elettroni liberi a 0 K, descritti da funzioni d'onda di particella libera con spin

$$\langle \mathbf{r} | \mathbf{k}\sigma \rangle = \frac{e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}}{\sqrt{V}} |\sigma\rangle,$$

immersi in un jellium positivo  $V(\mathbf{r}) = \int \frac{ne^2}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|} d^3\mathbf{r}'$ , con la stessa densità  $n$  degli elettroni. Inserendo queste soluzioni di prova (o meglio, il determinante di Slater costruito a partire da tutti gli stati con  $k < k_F$ ) nelle equazioni di Fock (1.8) otteniamo

$$\begin{aligned} \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V \right) |\mathbf{k}, \sigma\rangle + \sum_{\sigma'} \sum_{k' \leq k_F} \langle \mathbf{k}', \sigma' | v_{ee} | \mathbf{k}', \sigma' \rangle |\mathbf{k}, \sigma\rangle - \\ - \sum_{\sigma'} \sum_{k' \leq k_F} \langle \mathbf{k}', \sigma' | v_{ee} | \mathbf{k}, \sigma \rangle |\mathbf{k}', \sigma' \rangle - \sum_{\sigma'} \sum_{k' \leq k_F} \epsilon_{\sigma\sigma'}(\mathbf{k}, \mathbf{k}') |\mathbf{k}', \sigma' \rangle = 0, \end{aligned}$$

che si semplifica notevolmente tenendo conto del fatto che  $\sum_{\sigma'} \sum_{k' \leq k_F} \langle \mathbf{k}', \sigma' | v_{ee} | \mathbf{k}', \sigma' \rangle = -V$  (la densità totale di carica elettronica cancella esattamente quella del jellium) e del fatto che l'interazione elettronica non agisce sulla parte di spin, così che nel termine di scambio si può sommare solo sugli stati con spin  $\sigma^{10}$ :

$$\frac{\hbar^2 k^2}{2m} |\mathbf{k}, \sigma\rangle - \sum_{k' \leq k_F} \langle \mathbf{k}', \sigma | v_{ee} | \mathbf{k}, \sigma \rangle |\mathbf{k}', \sigma\rangle - \sum_{\sigma'} \sum_{k' \leq k_F} \epsilon_{\sigma\sigma'}(\mathbf{k}, \mathbf{k}') |\mathbf{k}', \sigma' \rangle = 0.$$

Occorre calcolare il termine di scambio,

$$\sum_{k' \leq k_F} \langle \mathbf{k}', \sigma | v_{ee} | \mathbf{k}, \sigma \rangle |\mathbf{k}', \sigma\rangle = |\mathbf{k}', \sigma\rangle \frac{1}{V} \int d^3\mathbf{r}' \sum_{k' \leq k_F} e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{k}')\cdot\mathbf{r}'} \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}, \quad (1.11)$$

per il quale è opportuno utilizzare la trasformata di Fourier del potenziale di Coulomb,

$$\frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} = 4\pi e^2 \int \frac{d\mathbf{q}}{8\pi^3} \frac{1}{q^2} e^{i\mathbf{q}\cdot(\mathbf{r}-\mathbf{r}')},$$

che ci dà

$$\begin{aligned} \frac{4\pi e^2}{V} \int d^3\mathbf{r}' \int_{k' < k_F} \frac{d^3\mathbf{k}'}{8\pi^3} \frac{e^{i\mathbf{k}'\cdot\mathbf{r}}}{\sqrt{V}} e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{k}')\cdot\mathbf{r}'} \int \frac{d\mathbf{q}}{8\pi^3} \frac{1}{q^2} e^{i\mathbf{q}\cdot(\mathbf{r}-\mathbf{r}')} = \\ = 4\pi e^2 \int_{k' < k_F} \frac{d^3\mathbf{k}'}{8\pi^3} \frac{e^{i\mathbf{k}'\cdot\mathbf{r}}}{\sqrt{V}} \int \frac{d\mathbf{q}}{8\pi^3} \frac{1}{q^2} e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} \frac{1}{V} \int d^3\mathbf{r}' e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{k}'-\mathbf{q})\cdot\mathbf{r}'} = \\ = 4\pi e^2 \int_{k' < k_F} \frac{d^3\mathbf{k}'}{8\pi^3} \frac{e^{i\mathbf{k}'\cdot\mathbf{r}}}{\sqrt{V}} \int \frac{d\mathbf{q}}{8\pi^3} \frac{1}{q^2} e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} \delta(\mathbf{q} - (\mathbf{k} - \mathbf{k}')) = \\ = 4\pi e^2 \int_{k' < k_F} \frac{d^3\mathbf{k}'}{8\pi^3} \frac{e^{i\mathbf{k}'\cdot\mathbf{r}}}{\sqrt{V}} \frac{1}{|\mathbf{k} - \mathbf{k}'|^2} e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{k}')\cdot\mathbf{r}} = \frac{e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}}{\sqrt{V}} 4\pi e^2 \int_{k' < k_F} \frac{d^3\mathbf{k}'}{8\pi^3} \frac{1}{|\mathbf{k} - \mathbf{k}'|^2}. \end{aligned}$$

<sup>10</sup>  $\langle \mathbf{k}', \sigma' | v_{ee} | \mathbf{k}, \sigma \rangle |\mathbf{k}', \sigma' \rangle = \langle \sigma' | \sigma \rangle |\mathbf{k}'\rangle v_{ee} | \mathbf{k} \rangle |\mathbf{k}', \sigma' \rangle$

Le onde piane sono quindi un autostato per l'operatore di scambio, così che deve essere  $\epsilon_{\sigma\sigma'}(\mathbf{k}, \mathbf{k}') = \delta_{\sigma\sigma'} \delta(\mathbf{k} - \mathbf{k}') \epsilon(\mathbf{k})$ ; l'integrale

$$\int_{k' < k_F} \frac{d^3 \mathbf{k}'}{8\pi^3} \frac{1}{|\mathbf{k} - \mathbf{k}'|^2} = \frac{k_F}{2\pi^2} F\left(x = \frac{k}{k_F}\right) = \frac{k_F}{2\pi^2} \left( \frac{1}{2} + \frac{1-x^2}{4} \ln \left| \frac{1+x}{1-x} \right| \right),$$

e di conseguenza

$$\epsilon(\mathbf{k}) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} - \frac{2e^2}{\pi} k_F F\left(\frac{k}{k_F}\right);$$

inoltre, considerando il prodotto di  $|\mathbf{k}\rangle$  per il termine di scambio (1.11), si nota come

$$\sum_{k' \leq k_F} K_{\sigma\sigma}(\mathbf{k}, \mathbf{k}') = \frac{2e^2}{\pi} k_F F\left(\frac{k}{k_F}\right).$$

Possiamo quindi calcolare l'energia totale del sistema con la (1.9), così che (tenendo conto della degenerazione di spin con i termini evidenziati [2])

$$E_{TOT} = [2] \left[ \sum_{k < k_F} \left( \frac{\hbar^2 k^2}{2m} - \frac{2e^2}{\pi} k_F F\left(\frac{k}{k_F}\right) \right) - \frac{1}{2} \sum_{k < k_F, k' < k_F} (J_{\sigma\sigma}(\mathbf{k}, \mathbf{k}') - K_{\sigma\sigma}(\mathbf{k}, \mathbf{k}')) \right] + V_J;$$

Il termine  $V_J$  corrisponde all'autoenergia del jellium, e merita un commento: l'energia elettrostatica del sistema (siamo in approssimazione di campo medio, e quindi l'energia degli elettroni corrisponde, a meno del termine di scambio, all'energia elettrostatica classica) comprende l'interazione tra il background positivo e la carica elettronica, l'energia elettrostatica associata al jellium, e quella associata alla distribuzione della carica elettronica; rispettivamente, questi termini valgono

$$[2] \sum_{k < k_F} \langle \mathbf{k} | V | \mathbf{k} \rangle = -2 \int d^3 \mathbf{r}' d^3 \mathbf{r} \frac{ne^2}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|} \sum_{k < k_F} \frac{1}{V} = - \int d^3 \mathbf{r}' d^3 \mathbf{r} \frac{n^2 e^2}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|},$$

$$\frac{1}{2} \int d^3 \mathbf{r}' d^3 \mathbf{r} \frac{n^2 e^2}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|}$$

$$\frac{1}{2} [4] \sum_{k < k_F, k' < k_F} \langle \mathbf{k}(1) \mathbf{k}'(2) | v_{1,2}^{ee} | \mathbf{k}(1) \mathbf{k}'(2) \rangle = 2 \int d^3 \mathbf{r}' d^3 \mathbf{r} \frac{e^2}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|} \frac{N^2}{4V^2} = \frac{1}{2} \int d^3 \mathbf{r}' d^3 \mathbf{r} \frac{n^2 e^2}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|}.$$

Attenzione: il termine di carica elettronica contiene anche il termine di autoenergia di ogni elettrone, nel senso che la somma dovrebbe escludere il termine con  $\mathbf{k} = \mathbf{k}'$ ; conserviamo tale termine perchè viene cancellato dal fatto di conservarne l'analogo di scambio (vedi paragrafo 1.3.B). Se avessimo applicato lo schema di Hartree, sarebbe stato invece necessario tenere conto esplicitamente di questa correzione.

Considerando le uguaglianze sopra ricavate per le energie elettrostatiche in gioco, possiamo semplificare l'espressione per l'energia totale, ottenendo

$$E_{TOT} = \sum_{k < k_F} \left( 2 \frac{\hbar^2 k^2}{2m} - \frac{2e^2}{\pi} k_F F\left(\frac{k}{k_F}\right) \right) = N \left[ \frac{3}{5} \epsilon_F - \frac{3}{4} \frac{e^2 k_F}{\pi} \right]. \quad (1.12)$$

Notiamo come il termine di scambio comporti una correzione sostanziale al termine ad elettroni indipendenti, e come l'energia totale risulti essere (tramite la dipendenza di  $\epsilon_F$  e  $k_F$  da  $n$ ) un funzionale della sola densità elettronica.

## 1.4 Teoria del funzionale della densità (DFT)

La (1.12) mostra come l'energia totale di stato fondamentale di un sistema di elettroni interagenti trattati con una teoria di campo medio dipenda esclusivamente dalla densità elettronica. Questo risultato notevole presenta però due limiti: in primo luogo, non vengono prese in considerazione le interazioni *istantanee* degli elettroni, che determinano uno scostamento rispetto all'energia calcolata (un contributo noto come correlazione elettronica); in altre parole, non possiamo prendere come funzione di prova per la minimizzazione un singolo determinante di Slater, ma una combinazione lineare di più determinanti comprendenti anche stati eccitati di particella singola, che costituiscono una base completa per  $\mathcal{H}_{(N)}^A$ . Inoltre il risultato  $E_{TOT} = E[n]$  è ricavato solo nel caso di elettroni liberi, con densità costante.

### A. Teoremi di Hohenberg-Kohn

L'hamiltoniano di un sistema a  $N$  elettroni in un potenziale nucleare  $v(\mathbf{r})$

$$H = T + V_{ext} + V_{ee} = \sum_{i=1}^N -\frac{\hbar^2 \nabla_i^2}{2m} + \sum_{i=1}^N v(\mathbf{r}_i) + \frac{1}{2} \sum_{ij}' v_{ee}(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|) \quad (1.13)$$

comprende un termine di energia cinetica  $T$  ed uno di interazione  $V_{ee}$  la cui forma dipende solo dal numero di particelle, ed un termine di potenziale  $V_{ext}$ . Segue che gli stati del sistema (in particolare lo stato fondamentale) dipendono solo da  $N$  e da  $v(\mathbf{r})$ : dato che tutte le proprietà osservabili sono poi ricavabili dallo stato fondamentale  $|\Psi_G\rangle$ , segue che

$$E_G = E_G[|\Psi_G\rangle] = E_G[N, v].$$

Il primo teorema di Hohenberg-Kohn afferma che il potenziale  $v(\mathbf{r})$  è determinato univocamente (a meno di una costante additiva) dalla densità elettronica  $\rho(\mathbf{r})$  dello stato fondamentale: la dimostrazione è piuttosto semplice, e procede come segue: consideriamo per assurdo che esistano due diversi hamiltoniani aventi la stessa densità elettronica per lo stato fondamentale,  $H$  ed  $H'$ , siano  $|\Psi\rangle$  e  $|\Psi'\rangle$  gli stati fondamentali per i due hamiltoniani e  $E$  ed  $E'$  le corrispondenti energie. Per il principio variazionale,

$$E < \langle \Psi' | H | \Psi' \rangle = \langle \Psi' | H' | \Psi' \rangle + \langle \Psi' | H - H' | \Psi' \rangle = E' + \langle \Psi' | H - H' | \Psi' \rangle; \quad (1.14)$$

ma  $H - H' = \sum_i v(\mathbf{r}_i) - v'(\mathbf{r}_i)$ , e

$$\begin{aligned} \langle \Psi | \sum_i v(\mathbf{r}_i) | \Psi \rangle &= \langle \Psi | \sum_i \int d^3\mathbf{r} (v(\mathbf{r}) \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i)) | \Psi \rangle = \\ &= \int d^3\mathbf{r} v(\mathbf{r}) \langle \Psi | \sum_i \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) | \Psi \rangle = \int d^3\mathbf{r} v(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}), \end{aligned}$$

così che (1.14) diventa

$$E < E' + \int d^3\mathbf{r} [v(\mathbf{r}) - v'(\mathbf{r})] \rho'(\mathbf{r});$$

in modo analogo si trova che

$$E' \leq \langle \Psi | H' | \Psi \rangle = E + \int d^3\mathbf{r} [v'(\mathbf{r}) - v(\mathbf{r})] \rho(\mathbf{r}).$$

Sommando membro a membro e ricordando che per ipotesi  $\rho'(\mathbf{r}) = \rho(\mathbf{r})$  otteniamo

$$E + E' < E + E',$$

che è evidentemente assurdo: non possono dunque esistere due diversi potenziali  $v(\mathbf{r})$  che diano origine alla stessa densità elettronica per lo stato fondamentale. Di conseguenza abbiamo stabilito che

$$\rho \Rightarrow v \Rightarrow H \Rightarrow |\Psi_G\rangle \Rightarrow E_G : \quad (1.15)$$

ad ogni densità<sup>11</sup> è univocamente associata l'energia di stato fondamentale, che è quindi un funzionale della sola densità:  $E_G = E_G[\rho]$ , così come qualsiasi altra grandezza deducibile da  $|\Psi\rangle$ . Con riferimento alla (1.13) possiamo scrivere che

$$E_v[\rho] = T[\rho] + V_{ee}[\rho] + V_{ext}[\rho] = F_{HK}[\rho] + \int d^3\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) v(\mathbf{r}) : \quad (1.16)$$

$F_{HK}[\rho]$  è un funzionale *universale*, indipendente dal potenziale che origina la densità  $\rho$ . In linea di principio ( $F_{HK}[\rho]$  non è noto in forma esplicita) la (1.16) permette di conoscere in modo automatico l'energia di stato fondamentale nota la densità elettronica del sistema.

Il secondo teorema di Hohenberg-Kohn fornisce un principio variazionale sulla densità elettronica: per una densità di prova  $\bar{\rho}(\mathbf{r}) \geq 0$  e tale che  $\int d^3\mathbf{r} \bar{\rho}(\mathbf{r}) = N$

$$E_v[\rho] = E_0 \leq E_v[\bar{\rho}] .$$

La (1.15) garantisce<sup>12</sup> che per alla  $\bar{\rho}$  è possibile associare univocamente un potenziale esterno  $\bar{v}(\mathbf{r})$  ed una funzione d'onda di stato fondamentale  $|\bar{\Psi}\rangle$ . Ma per il principio variazionale,

$$E_0 = \langle \bar{\Psi} | H | \bar{\Psi} \rangle \leq \langle \bar{\Psi} | H | \bar{\Psi} \rangle = F_{HK}[\bar{\rho}] + \int d^3\mathbf{r} \bar{\rho}(\mathbf{r}) \bar{v}(\mathbf{r}) = E_v[\bar{\rho}] .$$

Si delinea quindi la possibilità di affrontare un problema di ottimizzazione vincolata al variare della densità, scrivendo

$$\delta \left[ E_v[\rho] - \mu \left( \int \rho(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} - N \right) \right] = 0 ,$$

che si traduce<sup>13</sup> nell'equazione di Eulero-Lagrange

$$\mu = \frac{\delta E_v[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} = v(\mathbf{r}) + \frac{\delta F_{HK}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} . \quad (1.17)$$

## B. Metodo di Kohn-Sham

La soluzione diretta della (1.17) comporta problemi di difficile soluzione, legati alla difficoltà di ottenere una buona approssimazione del funzionale  $F_{HK}$ , soprattutto per quel che riguarda il termine di energia cinetica.

Il metodo di Kohn-Sham costruisce un set di stati di particella singola per elettroni non interagenti,  $|\psi_i\rangle$ , per i quali è semplice calcolare

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i\sigma} \langle \psi_i\sigma | \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) | \psi_i\sigma \rangle , \quad T_S[\rho] = \sum_{i\sigma} \langle \psi_i\sigma | \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 \right) | \psi_i\sigma \rangle .$$

Ci sono alcune difficoltà matematiche riguardanti l'esistenza e l'unicità di un problema ad elettroni indipendenti che produca la corretta densità di carica  $\rho(\mathbf{r})$ : si potrebbe pensare di impostare un hamiltoniano

$$H_S = \sum_i -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + \sum_i v_S(\mathbf{r}_i) ,$$

<sup>11</sup>Più propriamente, ad ogni densità elettronica  $v$ -rappresentabile: è possibile dimostrare che esistono  $\rho(\mathbf{r})$  che non possono essere ottenute da nessun potenziale  $v(\mathbf{r})$ ; per queste densità il funzionale  $E_G[\rho]$  non è definito.

<sup>12</sup>Anche qui dobbiamo supporre la  $v$ -rappresentabilità di  $\bar{\rho}$ ; diversamente il principio variazionale qui esposto non è valido: questo rappresenta un problema non trascurabile nei casi pratici, per i quali i funzionali approssimati impiegati possono fornire un risultato sensato anche per densità non  $v$ -rappresentabili, con tutti i problemi che ne derivano.

<sup>13</sup>Vedi appendice A.4

dove  $v_S$  è scelto (con un procedimento analogo a quello utilizzato nel paragrafo 1.4.A per dimostrare il primo teorema di Hohenberg-Kohn) in modo da riprodurre la corretta densità<sup>14</sup>.

Si procede poi ridefinendo il funzionale di HK, come

$$F[\rho] = T_S[\rho] + J[\rho] + E_{xc}[\rho], \quad (1.18)$$

dove abbiamo introdotto l'integrale coulombiano per la densità di carica (vedi paragrafi 1.3.A e 1.3.B)

$$J[\rho] = \frac{1}{2} \int d^3\mathbf{r} d^3\mathbf{r}' \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \rho(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}')$$

ed il funzionale di correlazione e scambio, che contiene la differenza tra l'energia cinetica vera e quella del sistema di elettroni non interagenti equivalente, oltre alla parte non classica del termine di interazione elettrone-elettrone<sup>15</sup>.

L'equazione di Eulero-Lagrange (1.17) diventa quindi

$$\mu = v(\mathbf{r}) + \frac{\delta J[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} + \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} + \frac{\delta T_S[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} = v_{eff}(\mathbf{r}) + \frac{\delta T_S[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})},$$

con

$$v_{eff}(\mathbf{r}) = v(\mathbf{r}) + e^2 \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3\mathbf{r}' + v_{xc}(\mathbf{r}), \quad v_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})};$$

la scrittura  $v_{xc}(\mathbf{r})$  per indicare il potenziale di correlazione e scambio (derivata funzionale di  $E_{xc}$ ) è poco chiara, perchè lascia intendere che  $v_{xc}(\mathbf{r})$  sia una quantità *locale*, dipendente solo da  $\mathbf{r}$ , mentre dipende anche da  $\rho$ , e quindi è assolutamente non locale. D'altra parte, *fissata la densità*,  $v_{xc}(\mathbf{r})$  è effettivamente locale, una proprietà che sfrutteremo più avanti.

Vogliamo risolvere un problema di ottimizzazione del funzionale  $E[\rho]$ , con i vincoli di ortogonalità degli stati di singola particella (che implicitamente contengono anche il requisito di normalizzazione della densità): impostiamo il differenziale

$$\delta \left[ E[\rho] - \sum_{ij} \epsilon_{ij} \left( \int d^3\mathbf{r} \psi_i(\mathbf{r})^* \psi_j(\mathbf{r}) - \delta_{ij} \right) \right] = 0,$$

ricavandone le equazioni di Lagrange<sup>16</sup>

$$\sum_{ij} \epsilon_{ij} \psi_j = \frac{\delta E[\rho]}{\delta \psi_i^*(\mathbf{r}')} = \frac{\delta E[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r}')} \psi_i = \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + v_{eff} \right] \psi_i = h_{eff} \psi_i; \quad (1.19)$$

si può mostrare che (dato che  $h_{eff}$  è hermitiano, grazie al fatto che  $v_{eff}$  è locale, per  $\rho$  fissata) è possibile effettuare una trasformazione unitaria degli orbitali, che diagonalizza  $\underline{h}$  lasciando invariante l'hamiltoniano; si può così scrivere la (1.19) come<sup>17</sup>

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + v_{eff} \right] \psi_i = \epsilon_i \psi_i. \quad (1.20)$$

<sup>14</sup>Qui si solleva un problema piuttosto sottile: la densità elettronica del problema "vero" deve essere  $v$ -rappresentabile, ma la definizione di  $T_S$  data nel testo richiede che  $\rho$  sia  $v$ -rappresentabile con particelle non interagenti, che è un requisito più restrittivo. Questo problema è discusso in [2], dove si mostra come risolvere questa apparente incongruenza della teoria.

<sup>15</sup>In pratica stiamo raggruppando in un unico termine tutto quello che non sappiamo calcolare semplicemente. Il successo del metodo di Kohn-Sham sta nella possibilità di approssimare in modo ragionevole (o quantomeno efficace) questo termine di "stupidity energy".

<sup>16</sup>Utilizziamo il risultato sulla derivata di un "funzionale composto" ricavata in appendice A.4, equazione (A.5).

<sup>17</sup>Le  $\psi_i$  e le  $\epsilon_{ij}$  che compaiono nella (1.19) sono diverse da quelle della (1.20) (pur essendo legate da una trasformazione unitaria).



Anche in questo caso, il problema si configura come un calcolo autoconsistente: ad ogni iterazione è necessario risolvere le equazioni di Kohn-Sham:

$$\rho^{(n)}(\mathbf{r}) = \sum_{i\sigma} \langle \psi_i^{(n-1)\sigma} | \delta(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}) | \psi_i^{(n-1)\sigma} \rangle$$

$$v_{eff}^{(n)}(\mathbf{r}) = v(\mathbf{r}) + e^2 \int \frac{\rho^{(n)}(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3\mathbf{r}' + v_{xc}^{\rho^{(n)}}(\mathbf{r})$$

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + v_{eff}^{(n)} \right] \psi_i^{(n)} = \epsilon_i^{(n)} \psi_i^{(n)}$$

Ad ogni passo si utilizzano gli orbitali calcolati al passo precedente per ottenere la densità elettronica ed il potenziale efficace comprendente il termine di scambio e correlazione.

### C. Approssimazione locale per il potenziale di scambio e correlazione

La ridefinizione di Kohn-Sham del funzionale  $F_{HK}$  (1.18) risolve il problema di determinare una stima ragionevole dell'energia cinetica, ma scarica sul funzionale  $E_{xc}$  tutte le difficoltà legate al calcolo della correlazione elettronica.

Una prima approssimazione, che funziona inaspettatamente bene, è utilizzare la densità di energia di un gas di elettroni interagenti di densità  $\rho$ ,  $\epsilon_{xc}(\rho)$ :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}(\rho(\mathbf{r})) d^3\mathbf{r},$$

da cui si ricava

$$v_{xc}^{LDA} = \frac{\delta E_{xc}^{LDA}}{\delta \rho(\mathbf{r})} = \epsilon_{xc}(\rho(\mathbf{r})) + \rho(\mathbf{r}) \frac{\partial \epsilon_{xc}}{\partial \rho}.$$

Valori accurati di  $\epsilon_{xc}(\rho)$  sono disponibili da calcoli quantum-montecarlo.

Questa approssimazione è chiamata local density approximation (LDA), perchè calcola l'energia di scambio e correlazione localmente, in ogni punto  $\mathbf{r}$ ; sorprendentemente questo metodo dà buoni risultati anche in sistemi in cui la densità elettronica è tutt'altro che costante, a causa di una fortunata cancellazione degli errori.

Vengono utilizzati anche funzionali più complessi, che comprendono anche una dipendenza dal gradiente della densità;

$$E_{xc}^{GGA}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}(\rho(\mathbf{r}), \nabla \rho(\mathbf{r})) d^3\mathbf{r};$$

bisogna però scegliere con cura la dipendenza di  $\epsilon_{xc}$  dal gradiente, per evitare di perdere gli effetti di cancellazione d'errore presenti nel contesto LDA.



## Capitolo 2

# Magnetismo nei solidi

### 2.1 Modelli a spin isolati

#### A. Definizioni

Definiamo la magnetizzazione  $M$  a  $0 K$  di un corpo sottoposto ad un campo magnetico  $H$  uniforme come<sup>1</sup>

$$M(H) = -\frac{1}{V} \frac{\partial E_0(H)}{\partial H};$$

se il sistema è in equilibrio termico, si può calcolare la magnetizzazione complessiva come media di *ensemble* sulle densità di magnetizzazione dei vari stati eccitati,

$$M(H, T) = \frac{\sum_n M_n(H) e^{-E_n/k_B T}}{\sum_n e^{-E_n/k_B T}},$$

con  $M_n(H) = -\frac{1}{V} \partial E_n(H) / \partial H$ , o in termini dell'energia libera di Helmholtz<sup>2</sup>  $M = -\frac{1}{V} \partial F / \partial H$ . Definiamo infine la suscettività magnetica

$$\chi = \frac{\partial M}{\partial H} = -\frac{1}{V} \frac{\partial^2 F}{\partial H^2},$$

che spesso è costante (così che la magnetizzazione risulta direttamente proporzionale al campo  $H$ ).

#### B. Suscettività atomiche

Calcoliamo la suscettività di un sistema atomico: nell'hamiltoniano è possibile introdurre l'effetto del campo magnetico utilizzando, al posto dell'operatore momento,

$$\mathbf{p} \rightarrow \mathbf{p} + \frac{e}{c} \mathbf{A},$$

dove  $\mathbf{A}$  è il potenziale vettore<sup>3</sup>; introduciamo poi un termine di interazione degli spin con il campo magnetico,

$$-g_0 \mu_B H S_z,$$

dove  $S_z = s_z^i$  è il momento di spin totale e  $\mu_B = e\hbar/2mc$  è il magnetone di Bohr.

---

<sup>1</sup>Supponiamo per semplicità un campione isotropo, con magnetizzazione parallela al campo.

<sup>2</sup>Definita tramite l'identità  $F = -k_B T \ln z = -k_B T \ln \sum_n e^{-E_n/k_B T}$ .

<sup>3</sup> $\nabla \times \mathbf{A} = \mathbf{H}$ ; nel seguito scegliamo  $\mathbf{A} = -\frac{1}{2} \mathbf{r} \times \mathbf{H}$ .

L'operatore energia cinetica diventa

$$T = \frac{1}{2m} \sum_i \left( \mathbf{p}_i - \frac{e}{2c} \mathbf{r}_i \times \mathbf{H} \right)^2 = \frac{1}{2m} \sum_i \left[ \mathbf{p}_i^2 + \frac{e^2}{4c^2} \mathbf{r}_i^2 H^2 - \frac{e^2}{4c^2} (\mathbf{r}_i \cdot \mathbf{H})^2 + \frac{e}{c} \mathbf{H} \cdot (\mathbf{r}_i \times \mathbf{p}_i) \right] =$$

$$= T_0 + \frac{e^2}{8mc^2} H^2 \sum_i (x_i^2 + y_i^2) + \mu_B \mathbf{H} \cdot \mathbf{L},$$

dove  $\mathbf{L} = \frac{1}{\hbar} (\mathbf{r}_i \times \mathbf{p}_i)$  è il momento angolare totale<sup>4</sup> Il contributo totale all'hamiltoniano dovuto alla presenza del campo magnetico è quindi

$$\Delta H = \frac{e^2}{8mc^2} H^2 \sum_i (x_i^2 + y_i^2) + \mu_B \mathbf{H} \cdot (\mathbf{L} + g_0 \mathbf{S});$$

la variazione dell'energia, calcolata in modo perturbativo al secondo ordine, è

$$\Delta E_n = \langle n | \Delta H | n \rangle + \sum_{n' \neq n} \frac{|\langle n | \Delta H | n' \rangle|^2}{E_n - E_{n'}};$$

conservando i termini lineari e quadratici nel campo abbiamo

$$\Delta E_n = \mu_B \mathbf{H} \cdot \langle n | \mathbf{L} + g_0 \mathbf{S} | n \rangle + \frac{e^2}{8mc^2} H^2 \langle n | \sum_i (x_i^2 + y_i^2) | n \rangle +$$

$$\sum_{n' \neq n} \frac{|\langle n | \mu_B \mathbf{H} \cdot (\mathbf{L} + g_0 \mathbf{S}) | n' \rangle|^2}{E_n - E_{n'}}; \quad (2.1)$$

osserviamo per inciso che se il termine lineare non è nullo, in genere prevale sugli altri due.

### C. Diamagnetismo di Larmor

Un sistema composto da ioni a shell chiuse ha momento angolare orbitale e di spin nulli, così che i termini relativi nella (2.1) si annullano; di conseguenza la variazione di energia dello stato fondamentale si riduce a

$$\Delta E_0 = \frac{e^2}{8mc^2} H^2 \langle 0 | \sum_i (x_i^2 + y_i^2) | 0 \rangle = -\frac{e^2}{12mc^2} H^2 \langle 0 | \sum_i r_i^2 | 0 \rangle;$$

tranne che a temperature molto elevate, quando gli stati elettronici eccitati iniziano ad essere popolati, la suscettività si ricava come

$$\chi = -\frac{N}{V} \frac{\partial^2 \Delta E_0}{\partial H^2} = -\frac{e^2}{6mc^2} \frac{N}{V} \langle 0 | \sum_i r_i^2 | 0 \rangle.$$

### D. Risposta paramagnetica

Quando  $\mathbf{L}$  e  $\mathbf{S}$  non si annullano, il termine lineare nella (2.1) è prevalente, così che in prima approssimazione abbiamo per ogni ione

$$\Delta E_0 = \mu_B \mathbf{H} \cdot \langle 0 | \mathbf{L} + g_0 \mathbf{S} | n \rangle;$$

calcolare questo termine richiede in generale di ricalcolare gli autostati dell'hamiltoniano secondo uno schema di accoppiamento di  $\mathbf{L}$  e  $\mathbf{S}$ . Tralasciando i dettagli, si ricava che ogni ione ha un momento magnetico

$$\mathbf{m} = \mu_B g (L, J, S) \mathbf{J}.$$

<sup>4</sup>La normalizzazione  $1/\hbar$  è diversa da quella utilizzata normalmente in meccanica quantistica, e fa sì che gli autovalori di  $\mathbf{L}$  siano numeri adimensionale.

Consideriamo per semplicità degli ioni con  $\mathbf{L} = 0$ , così da avere momento magnetico  $\mathbf{m} = \mu_B g_0 \mathbf{S}$ : ogni atomo può essere nello stato con  $m_s = \pm \frac{1}{2}$ , con energia corrispondente  $E_{\pm} = \mp \mu_B g_0 H/2$ ; la corrispondente probabilità di occupazione è

$$p_{\pm} = \frac{e^{\mp \mu_B g_0 H/2k_B T}}{2 \cosh \mu_B g_0 H/2k_B T}.$$

Ne segue che la magnetizzazione risultante è

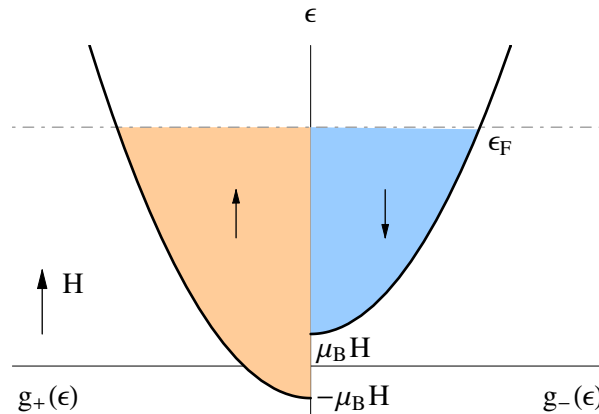
$$M = \frac{\mu_B g_0}{2} \frac{N}{V} (p_+ - p_-) = \frac{\mu_B g_0}{2} \frac{N}{V} \tanh -\frac{\mu_B g_0}{2k_B T} H = \frac{N}{V} \frac{(\mu_B g_0)^2}{4k_B T} H :$$

occorre notare che in questo caso la suscettività non è legata all'hamiltoniano atomico, dato che ogni atomo presenta un momento magnetico finito anche per campi tendenti a 0, ma è legata alla statistica di Boltzmann per l'occupazione degli stati di  $J_z$ , non più degeneri a causa della presenza del campo.

## 2.2 Modelli a bande

### A. Magnetismo di Pauli

Anche in approssimazione di elettroni indipendenti è possibile formulare una stima del comportamento magnetico di un metallo; trascureremo la parte dovuta al momento angolare orbitale, visto che anche nel modello semiclassico la dinamica degli elettroni in un campo magnetico è piuttosto complicata, e dipende in modo non banale dalla struttura della superficie di Fermi.



**Figura 2.1:** Schema della densità di stati per un gas di elettroni liberi ed indipendenti, ripartita per le due popolazioni di spin, sotto l'azione di un campo magnetico.

Limitandoci al contributo di spin, avremo che ogni elettrone con spin allineato (+) con  $\mathbf{H}$  contribuirà con un termine  $\mu_B g_0/2V$  alla magnetizzazione, ed ogni spin antiparallelo (-) con  $\mu_B g_0/2V^5$ ,

$$M = \frac{g_0 \mu_B}{2} (n_+ - n_-).$$

D'altra parte l'interazione con il campo dovuta allo spin modificherà di  $\mp \mu_B g_0 H/2$  l'energia di ogni livello, rispettivamente con spin parallelo o antiparallelo al campo. Possiamo ora esprimere separatamente la densità di stati per le due popolazioni di spin (figura 2.1): in assenza di campo sarà ovviamente  $g_{\pm}(\epsilon) = \frac{1}{2} g(\epsilon)$ , mentre in presenza del campo avremo

$$g_{\pm}(\epsilon) = \frac{1}{2} g(\epsilon \pm \mu_B g_0 H/2) = \frac{1}{2} [g(\epsilon) \pm g'(\epsilon) \mu_B g_0 H/2], \quad (2.2)$$

<sup>5</sup>Definiamo l'operatore di spin in modo che il momento magnetico sia parallelo allo spin,  $\mathbf{m} = \mu_B g_0 \mathbf{S}$

sviluppando al primo ordine la densità di stati<sup>6</sup>.

Il numero medio di stati occupati, per le due popolazioni di spin, sarà dato da

$$n_{\pm} = \int d\epsilon g_{\pm}(\epsilon) f(\epsilon),$$

dove possiamo ricavare il potenziale chimico per la distribuzione di Fermi-Dirac osservando che

$$n = n_+ + n_- = \int d\epsilon (g_+(\epsilon) + g_-(\epsilon)) f(\epsilon) \approx \int d\epsilon g(\epsilon) f(\epsilon),$$

dove nell'ultimo passaggio abbiamo sostituito lo sviluppo lineare (2.2); è la stessa espressione per la densità elettronica in assenza di campo, per cui il potenziale chimico è quello per  $H = 0$ <sup>7</sup>,

$$\mu = \epsilon_F \left[ 1 + \mathcal{O} \left[ \left( \frac{k_B T}{\epsilon_F} \right)^2 \right] \right]$$

Consideriamo ora la magnetizzazione

$$M = \frac{g_0 \mu_B}{2} (n_+ - n_-) = \left( \frac{g_0 \mu_B}{2} \right)^2 H \int g'(\epsilon) f(\epsilon) d\epsilon;$$

integrando per parti

$$M = \left( \frac{g_0 \mu_B}{2} \right)^2 H \int g(\epsilon) \left( -\frac{\partial f}{\partial \epsilon} \right) d\epsilon \approx \left( \frac{g_0 \mu_B}{2} \right)^2 H g(\epsilon_F)$$

da cui ricaviamo una stima per la suscettività magnetica ( $g_0 \approx 2$ )

$$\chi = \mu_B^2 g(\epsilon_F), \quad (2.3)$$

indipendente dalla temperatura<sup>8</sup>, con un valore dell'ordine di  $10^{-6}$ .

## B. Magnetismo e scambio

Riconsideriamo il ruolo dello spin nel metodo di Hartree-Fock, in particolare riesaminando la parte di interazione ad un corpo (1.5) e quella a due corpi (1.6).

Facciamo la sola ipotesi di avere costruito il determinante di Slater a partire da stati di Bloch, caratterizzati da vettore d'onda  $\mathbf{k}$  e spin  $\sigma$ : nel termine di energia cinetica e potenziale lo spin è ininfluenza (consideriamo qui le somme su  $\mathbf{k}$  come su un unico stato di spin, in modo tale che ogni  $\sum_{\mathbf{k} \leq k_F}$  comprenda  $N/2$  termini):

$$\sum_{\sigma} \sum_{\mathbf{k} \leq k_F} \langle \mathbf{k}\sigma | \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V \right) | \mathbf{k}\sigma \rangle = 2 \sum_{\mathbf{k} \leq k_F} \langle \mathbf{k} | \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V \right) | \mathbf{k} \rangle.$$

Per il termine a due corpi, invece, lo spin gioca un ruolo importante: infatti l'operatore di interazione elettrone-elettrone agisce solo sullo spazio dei gradi di libertà traslazionali, e non sullo spazio della coordinata di spin; così i termini coulombiani sopravvivono,

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{k}\sigma(1); \mathbf{q}\tau(2) | v_{12}^{ee} | \mathbf{k}\sigma(1); \mathbf{q}\tau(2) \rangle &= \langle \sigma(1); \tau(2) | \sigma(1); \tau(2) \rangle \langle \mathbf{k}(1); \mathbf{q}(2) | v_{12}^{ee} | \mathbf{k}(1); \mathbf{q}(2) \rangle = \\ &= \langle \mathbf{k}(1); \mathbf{q}(2) | v_{12}^{ee} | \mathbf{k}(1); \mathbf{q}(2) \rangle \end{aligned}$$

<sup>6</sup>Anche per campi di qualche Tesla,  $\mu_B H g_0/2 \ll \epsilon_F$ .

<sup>7</sup>Nel caso ad elettroni liberi; diversamente, dipenderà dalle caratteristiche della densità di stati al livello di Fermi, ma questi dettagli sono irrilevanti in questo modello grossolano.

<sup>8</sup>Il fatto che il paramagnetismo dei metalli non segua la legge di Curie è una delle "anomalie" dovute al fatto che gli elettroni in un metallo seguono una statistica diversa da quella di Boltzmann.

mentre nel caso dell'integrale di scambio sopravvivono solo i termini in cui i due stati hanno lo stesso spin

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{k}\sigma(1); \mathbf{q}\tau(2) | v_{12}^{e\epsilon} | \mathbf{k}\sigma(2); \mathbf{q}\tau(1) \rangle &= \langle \sigma(1); \tau(2) | \sigma(2); \tau(1) \rangle \langle \mathbf{k}(1); \mathbf{q}(2) | v_{12}^{e\epsilon} | \mathbf{k}(2); \mathbf{q}(1) \rangle = \\ &= \langle \sigma(1) | \tau(1) \rangle \langle \tau(2) | \sigma(2) \rangle \langle \mathbf{k}(1); \mathbf{q}(2) | v_{12}^{e\epsilon} | \mathbf{k}(2); \mathbf{q}(1) \rangle = \delta_{\sigma\tau} \langle \mathbf{k}(1); \mathbf{q}(2) | v_{12}^{e\epsilon} | \mathbf{k}(2); \mathbf{q}(1) \rangle. \end{aligned}$$

Il termine di scambio nel valore di aspettazione dell'hamiltoniano di Hartree-Fock sarà quindi

$$-\frac{1}{2} \left\{ \left[ \sum_{k \leq k_F} \sum_{q \leq k_F} K_{\mathbf{k}\mathbf{q}} \right]_{\alpha} + \left[ \sum_{k \leq k_F} \sum_{q \leq k_F} K_{\mathbf{k}\mathbf{q}} \right]_{\beta} \right\},$$

con le due somme che sono ristrette rispettivamente agli stati con spin *up* e *down*; trascurando la dipendenza da  $\mathbf{k}$  e  $\mathbf{q}$  dell'integrale di scambio, avremo quindi un'energia totale di scambio

$$-\frac{1}{2} K [N_{\alpha}^2 + N_{\beta}^2] :$$

dato che  $K$  è in generale positivo, possiamo incorporare questo termine in un modello ad elettroni indipendenti ammettendo che ogni elettrone con spin *up* sia stabilizzato di  $IN_{\alpha}/N$ , ed ogni elettrone con spin *down* di  $IN_{\beta}/N$ , dove  $I = NK/2$  può essere considerato alla stregua di un parametro empirico.

### C. Modello di Stoner per il ferromagnetismo

L'introduzione del termine di scambio ricavato nel paragrafo precedente è il punto di partenza per un modello a bande<sup>9</sup> per il ferromagnetismo, dovuto a Stoner.

Consideriamo un sistema ad elettroni indipendenti immerso in un campo magnetico: oltre al termine di interazione  $\mp \mu_B g_0 H/2$ , dobbiamo anche considerare la presenza di un termine anche a campo nullo, dovuto allo scambio:

$$\epsilon_{\pm}(\mathbf{k}) = \epsilon(\mathbf{k}) \mp \frac{\mu_B g_0}{2} H - I \frac{N_{\pm}}{N}. \quad (2.4)$$

Introduciamo poi un termine che rappresenta lo sbilanciamento tra le popolazioni di spin,  $R = (N_+ - N_-)/N$ , che è evidentemente legato alla magnetizzazione dalla semplice relazione  $M = g_0 \mu_B/2 RN/V$ ; riscriviamo poi la (2.4) definendo<sup>10</sup>  $\tilde{\epsilon}(\mathbf{k}) = \epsilon(\mathbf{k}) - I(N_+ + N_-)/2N$ , così da avere

$$\epsilon_{\pm}(\mathbf{k}) = \tilde{\epsilon}(\mathbf{k}) \mp \frac{\mu_B g_0}{2} H \mp I \frac{R}{2} = \tilde{\epsilon}(\mathbf{k}) \pm \frac{\Delta\epsilon}{2}, \quad \Delta\epsilon = -\mu_B g_0 H - IR.$$

D'altra parte, possiamo scrivere (in analogia con quanto fatto per il modello di Pauli nel paragrafo 2.2.A) le due popolazioni di spin come<sup>11</sup>

$$n_{\pm} = \int d\epsilon \frac{\tilde{g}(\epsilon)}{2} \tilde{f}\left(\epsilon \pm \frac{1}{2}\Delta\epsilon\right) \approx \int d\epsilon \frac{\tilde{g}(\epsilon)}{2} \left[ \tilde{f}(\epsilon) \pm \frac{1}{2}\Delta\epsilon \tilde{f}'(\epsilon) + \frac{1}{8}\Delta\epsilon^2 \tilde{f}''(\epsilon) \pm \frac{1}{48}\Delta\epsilon^3 \tilde{f}'''(\epsilon) \right];$$

fermandosi al primo ordine nello sviluppo vediamo come, con buona approssimazione, il potenziale chimico sia lo stesso che nel caso degli elettroni liberi (a meno del termine  $-I/2$ ); possiamo poi ricavare

$$R = \frac{V}{N} (n_+ - n_-) \approx \int d\epsilon \Delta\epsilon \frac{\tilde{g}(\epsilon)}{2} \tilde{f}'(\epsilon) = -\frac{V}{N} (\mu_B g_0 H + IR) \int d\epsilon \frac{\tilde{g}(\epsilon)}{2} \tilde{f}'(\epsilon), \quad (2.5)$$

<sup>9</sup>Il modello ha un valore principalmente qualitativo: prende spunto da un modello di campo medio (che quindi ignora completamente gli effetti di correlazione), introduce a forza nelle bande di elettroni indipendenti il termine di scambio (ignorando gli effetti dell'integrale coulombiano, e senza raggiungere l'autoconsistenza nel metodo HF), e trascura la dipendenza da  $\mathbf{k}$  e  $\mathbf{q}$  di  $K_{\mathbf{k}\mathbf{q}}$ .

<sup>10</sup>Stiamo semplicemente correggendo le energie di elettrone libero con un termine di scambio che le stabilizza uniformemente; il termine  $I/2$  in genere non è piccolo (vedi paragrafo 1.3.C), quindi converrà sviluppare in serie attorno a  $\tilde{\epsilon}_F$ .

<sup>11</sup>Usiamo qui ed oltre  $\tilde{g}(\epsilon)$  per indicare  $g(\epsilon + I/2)$  e  $\tilde{f}$  per  $f(\epsilon + I/2)$ .

da cui (visto che  $\tilde{g}(\epsilon_F) = g(\epsilon_F)$  e, per  $T \rightarrow 0$ ,  $-f'(\epsilon) \approx \delta(\epsilon - \epsilon_F)$ )

$$R = \frac{V}{N} (IR + \mu_B g_0 H) \frac{g(\epsilon_F)}{2};$$

per cui otteniamo

$$R = \mu_B g_0 H \frac{Vg(\epsilon_F)/2N}{1 - IVg(\epsilon_F)/2N}$$

$$M = \mu_B^2 \frac{g_0^2 N}{2} \frac{Vg(\epsilon_F)/2N}{1 - IVg(\epsilon_F)/2N} H,$$

con una suscettività che comporta una correzione rispetto al valore di Pauli (2.3), legata al parametro di Stoner  $I$ :

$$\chi = \frac{\chi_{Pauli}}{1 - IVg(\epsilon_F)/2N}.$$

Uno dei maggiori successi di questo modello è però la descrizione qualitativa del ferromagnetismo, visto che prevede la comparsa spontanea di una magnetizzazione non nulla anche per  $H \rightarrow 0$ ; per questo, dobbiamo recuperare la (2.5), conservando anche il termine di terzo grado:

$$R = \frac{V}{N} (n_+ - n_-) \approx \int d\epsilon \Delta\epsilon \frac{\tilde{g}(\epsilon)}{2} \left[ \tilde{f}'(\epsilon) + \frac{1}{24} \Delta\epsilon^3 \tilde{f}'''(\epsilon) \right] =$$

$$= -IR \frac{V}{N} \int d\epsilon \frac{\tilde{g}(\epsilon)}{2} \tilde{f}'(\epsilon) - (IR)^3 \frac{V}{N} \int d\epsilon \frac{\tilde{g}(\epsilon)}{2} \tilde{f}'''(\epsilon),$$

che possiamo riscrivere come

$$R \left( 1 + I \frac{V}{N} \int d\epsilon \frac{\tilde{g}(\epsilon)}{2} \tilde{f}'(\epsilon) \right) = -I^3 R^3 \frac{V}{N} \int d\epsilon \frac{\tilde{g}(\epsilon)}{2} \tilde{f}'''(\epsilon),$$

che ha come soluzioni  $R = 0$  e

$$R^2 = - \left( 1 + I \frac{V}{N} \int d\epsilon \frac{\tilde{g}(\epsilon)}{2} \tilde{f}'(\epsilon) \right) \left( I^3 \frac{V}{N} \int d\epsilon \frac{\tilde{g}(\epsilon)}{2} \tilde{f}'''(\epsilon) \right)^{-1} \quad (2.6)$$

la derivata terza della funzione di Fermi (vedi appendice A.2) è proporzionale ad una funzione delta positiva, così che la (2.6) ammette soluzioni solo se

$$\left( 1 + I \frac{V}{N} \int d\epsilon \frac{\tilde{g}(\epsilon)}{2} \tilde{f}'(\epsilon) \right) < 0;$$

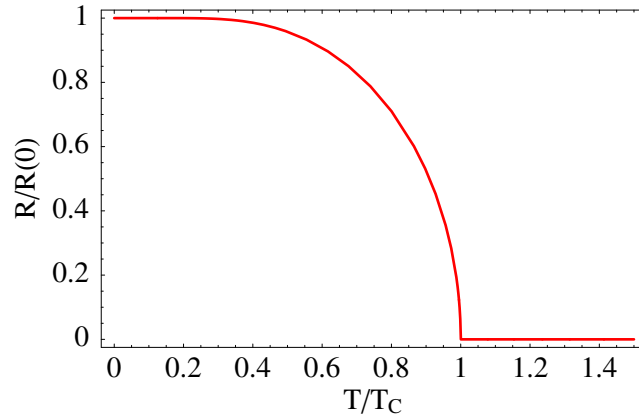
approssimando come al solito la derivata della funzione di Fermi con una delta, otteniamo la condizione per avere un comportamento ferromagnetico a  $T = 0$  K,

$$1 - I \frac{V}{2N} g(\epsilon_F) < 0, \quad I \frac{V}{2N} g(\epsilon_F) > 1;$$

sorprendentemente, questa relazione è in grado di predire correttamente le proprietà magnetiche dei metalli  $3d$ . La ragione fisica di questa condizione si può spiegare notando come, per sbilanciare le popolazioni di spin in assenza di campo magnetico, sia necessario eccitare alcuni elettroni sui livelli vuoti della banda di conduzione: questa promozione comporta un guadagno di scambio, ma ha un costo in termini di energia cinetica, che è tanto minore quanto più piatte sono le bande, ovvero quanto più elevata è la densità di stati al livello di Fermi.

Nei modelli ad elettroni liberi ci si permetteva di approssimare  $-f'(\epsilon)$  con una delta anche a temperature finite, basandosi sull'andamento molto regolare della densità di stati; nel caso





**Figura 2.2:** Andamento di  $R$  (e di conseguenza della magnetizzazione) in funzione della temperatura normalizzata rispetto alla temperatura di Curie.

di bande reali, questo procedimento non è più giustificato, tanto meno nei metalli di transizione, dove la banda di conduzione contiene dei picchi molto stretti dovuti alle bande  $d$ . Conviene quindi utilizzare l'espressione esplicita per

$$R = \frac{V}{2N} \int d\epsilon \tilde{g}(\epsilon) \left[ \tilde{f}\left(\epsilon + \frac{1}{2}\Delta\epsilon\right) - \tilde{f}\left(\epsilon - \frac{1}{2}\Delta\epsilon\right) \right],$$

e descrivere la densità di stati nelle vicinanze del livello di Fermi con una funzione  $\tilde{g}(\epsilon) = \frac{2N}{V} \sigma_{eff} \delta(\epsilon - \tilde{\epsilon}_F)$ , dove  $\sigma_{eff}$  descrive il contributo effettivo degli elettroni alla magnetizzazione<sup>12</sup>, così che abbiamo<sup>13</sup>

$$R = \sigma_{eff} \left[ \frac{1}{e^{\Delta\epsilon/2k_B T} + 1} - \frac{1}{e^{-\Delta\epsilon/2k_B T} + 1} \right] = \sigma_{eff} \tanh \frac{-\Delta\epsilon}{4k_B T}; \quad (2.7)$$

ricordando che  $\Delta\epsilon = -\mu_B g_0 H - IR$ , mettendoci nel caso per  $H \rightarrow 0$ , definendo  $T_C = I\sigma_{eff}/4k_B$  e  $\bar{R} = R/\sigma_{eff}$  abbiamo l'equazione trascendente

$$\bar{R} = \tanh \frac{\bar{R} T_C}{T},$$

che ha una soluzione diversa da 0 solo per  $T < T_C$ , il cui andamento è riportato in figura 2.2. Occorre sottolineare che questa funzione, pur riproducendo qualitativamente i risultati sperimentali, ha un andamento asintotico per  $T \rightarrow 0$  e per  $T \rightarrow T_C$  in disaccordo con gli esperimenti.

Infine, sviluppando la (2.7) per piccoli campi e  $R$  (quindi per  $T > T_C$ ) abbiamo

$$\frac{R}{\sigma_{eff}} = -\frac{\Delta\epsilon}{4k_B T} = \frac{\mu_B g_0}{8k_B T} H + \frac{IR}{4k_B T} = \frac{\mu_B g_0}{8k_B T} H + \frac{T_C}{T} \bar{R},$$

da cui ( $g_0 \approx 2$ )

$$\bar{R} = \frac{\mu_B}{4k_B} \frac{1}{T - T_C} H :$$

la suscettività magnetica sarà quindi proporzionale a  $(T - T_C)^{-1}$ , un andamento noto come legge di Curie-Weiss.

<sup>12</sup>Possiamo considerare  $\sigma_{eff}$  come un parametro empirico che tiene conto di alcune delle approssimazioni del modello (come ad esempio aver ignorato il magnetismo dovuto al momento angolare orbitale).

<sup>13</sup> $\frac{1}{e^x + 1} - \frac{1}{e^{-x} + 1} = \frac{1}{e^{x/2} 2 \cosh x/2} - \frac{1}{e^{-x/2} 2 \cosh x/2} = \frac{e^{-x/2} - e^{x/2}}{2 \cosh x/2} = -\tanh \frac{x}{2}$

## 2.3 Modelli di isolanti

### A. L'interazione tra spin e l'hamiltoniano di Heisemberg

Dovendo trattare l'interazione tra due spin, ci si aspetterebbe di dovere considerare l'energia di interazione tra i loro momenti magnetici,  $\mathbf{m}_1$  e  $\mathbf{m}_2$ ,

$$U = \frac{1}{r^3} [\mathbf{m}_1 \cdot \mathbf{m}_2 - 3(\mathbf{m}_1 \cdot \hat{\mathbf{r}})(\mathbf{m}_2 \cdot \hat{\mathbf{r}})]; \quad (2.8)$$

d'altronde, i momenti magnetici degli elettroni sono dell'ordine di  $g_0\mu_B \approx e\hbar/mc$ , e la distanza tra due centri magnetici di solito non è inferiore ai  $2\text{\AA}$ , così che si può trovare che  $U \approx 10^{-4}eV$ .

In molti casi il principale contributo all'interazione tra due spin non viene dall'energia magnetica (2.8), o da un effetto spin-orbita, ma ha origine ancora una volta dal termine di scambio. Per rendercene conto, consideriamo come modello la molecola di idrogeno; l'hamiltoniano per il sistema è

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} (\nabla_1^2 + \nabla_2^2) - \frac{e^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{R}_A|} - \frac{e^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{R}_B|} - \frac{e^2}{|\mathbf{r}_2 - \mathbf{R}_A|} - \frac{e^2}{|\mathbf{r}_2 - \mathbf{R}_B|} + \frac{e^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} + \frac{e^2}{|\mathbf{R}_B - \mathbf{R}_A|} = T_1 + T_2 + V_{1A} + V_{1B} + V_{2A} + V_{2B} + V_{12} + V_{AB}. \quad (2.9)$$

Come funzioni di particella singola utilizziamo gli orbitali molecolari costruiti a partire dagli stati fondamentali atomici:

$$(T + V_A) |A\rangle = E_0 |A\rangle, \quad (T + V_B) |B\rangle = E_0 |B\rangle, \\ |0\rangle = |A\rangle + |B\rangle, \quad |1\rangle = |A\rangle - |B\rangle.$$

Possiamo così costruire uno stato fondamentale di singoletto,

$$|0(1); 0(2)\rangle (|\alpha(1)\beta(2)\rangle - |\beta(1)\alpha(2)\rangle)$$

e tre di tripletto,

$$(|0(1); 1(2)\rangle - |0(2); 1(1)\rangle) \begin{cases} |\beta(1)\beta(2)\rangle \\ |\alpha(1)\beta(2)\rangle + |\beta(1)\alpha(2)\rangle \\ |\alpha(1)\alpha(2)\rangle \end{cases}.$$

Possiamo quindi calcolare le energie relative alle due situazioni di spin, considerando però che il valore di attesa per l'hamiltoniano (2.9) dipende solo dalla parte spaziale, che è (rispetto agli autostati dei due atomi separati)

$$|S\rangle = |A(1); A(2)\rangle + |B(1); B(2)\rangle + |A(1); B(2)\rangle + |B(1); A(2)\rangle \quad (2.10)$$

$$|T\rangle = 2(|A(1); B(2)\rangle - |B(1); A(2)\rangle). \quad (2.11)$$

Dobbiamo aspettarci che, con un'hamiltoniano contenente un termine elettrone-elettrone, i termini  $|A(1); A(2)\rangle$  e  $|B(1); B(2)\rangle$  nella (2.10), con i due elettroni che occupano lo stesso orbitale centrato su un solo atomo, avranno un termine di repulsione coulombiana molto elevato. Utilizziamo quindi come funzione d'onda di prova per lo stato di singoletto la combinazione che contiene solo gli ultimi due termini<sup>14</sup>.

<sup>14</sup>Questa scelta, nota come approssimazione di Heitler-London, è giustificata in primo luogo da considerazioni fisiche per le quali la probabilità di avere i due elettroni sullo stesso atomo, soprattutto per atomi distanti, dovrebbe essere molto bassa; in secondo luogo, per il principio variazionale, la combinazione che scarta i due termini ionici è più bassa in energia, e quindi più vicina allo stato fondamentale.

Calcoliamo ora la differenza tra l'energia di singoletto e quella di tripletto:

$$E_s - E_t = \frac{\langle S | H | S \rangle}{\langle S | S \rangle} - \frac{\langle T | H | T \rangle}{\langle T | T \rangle};$$

si tratta semplicemente di considerare tutti i termini dell'hamiltoniano, utilizzando dove possibile gli hamiltoniani degli atomi isolati; si trova alla fine

$$(E_s - E_t) = 2 \langle A(1); B(2) | V_{12} + V_{AB} - V_{1A} - V_{1B} | A(2); B(1) \rangle.$$

Lo splitting tra i due livelli dipende esclusivamente dall'interazione coulombiana tra gli elettroni e dal requisito di simmetria della funzione d'onda.

D'altra parte, è possibile scrivere un hamiltoniano di spin che descrive correttamente la differenza in energia tra i due livelli: l'operatore di spin totale  $\mathbf{S}^2 = (\mathbf{S}_1 + \mathbf{S}_2)^2$  ha autovalori 0 per lo stato di singoletto e  $1(1+1) = 2$  per lo stato di tripletto; abbiamo<sup>15</sup>

$$\mathbf{S}^2 = (\mathbf{S}_1 + \mathbf{S}_2)^2 = \mathbf{S}_1^2 + \mathbf{S}_2^2 + 2\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2 = \frac{3}{2} + 2\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2,$$

così che per lo stato di singoletto  $\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2$  ha autovalore  $-3/4$ , e per il tripletto  $1/4$ .

Consideriamo allora l'operatore

$$H_{spin} = \frac{1}{4} (E_s + 3E_t) - (E_s - E_t) \mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2,$$

che agisce sugli stati di singoletto e di tripletto fornendo

$$\langle S | H_{spin} | S \rangle = \frac{1}{4} (E_s + 3E_t) + \frac{3}{4} (E_s - E_t) = E_s$$

$$\langle T | H_{spin} | T \rangle = \frac{1}{4} (E_s + 3E_t) - \frac{1}{4} (E_s - E_t) = E_t.$$

Abbiamo quindi costruito un operatore che agisce esclusivamente sulla parte di spin, fornendo però la corretta energia di scambio.

In molti casi, è possibile estendere questo procedimento a sistemi con molti spin, definendo l'hamiltoniano di Heisenberg

$$H_{spin} = - \sum_{ij} J_{ij} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j, \quad (2.12)$$

dove  $J_{ij}$  sono delle costanti di accoppiamento, tali da riprodurre le energie di scambio. Giustificare l'estensione al caso a molti elettroni di quanto ricavato per un sistema modello con due elettroni è un affare complicato; in generale, perchè la (2.12) sia applicabile, è necessario che l'overlap tra le funzioni d'onda dei vari centri magnetici sia piccolo, e che non sia necessario prendere in considerazione anche il magnetismo da momento angolare, per il quale diventa necessario introdurre dei termini che dipendono dalla posizione relativa dei due spin.

## B. Ordine ferromagnetico in un sistema di spin localizzati

Cerchiamo ora di utilizzare l'hamiltoniana (2.12) per descrivere un gas reticolare di spin, che è un buon modello per un sistema con ioni magnetici isolati; consideriamo il caso in cui sia  $J > 0$ , così da avere una tendenza degli elettroni a disporsi con gli spin allineati; introduciamo inoltre un termine di interazione con il campo,  $-g_0 \mu_B \mathbf{H} \cdot \sum_i \mathbf{S}_i$ , così da avere

$$H = - \sum_{ij} J_{ij} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j - g_0 \mu_B \mathbf{H} \cdot \sum_i \mathbf{S}_i.$$

<sup>15</sup>Per ciascuno spin,  $\mathbf{S}_i^2$  ha autovalore  $s(s+1) = 3/4$

Purtroppo il termine non locale  $\sum_{ij} J_{ij} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j$  rende il problema difficile da risolvere analiticamente nel caso generale; per semplificarlo, cominceremo con considerare solo le interazioni con i  $\nu$  primi vicini di ciascuno spin, così da avere

$$H = -J \sum_i \sum_{\delta=1}^{\nu} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_{i\delta} - g_0 \mu_B \mathbf{H} \cdot \sum_i \mathbf{S}_i;$$

siamo ora costretti a sostituire l'operatore di spin per i primi vicini dello spin  $i$  con un termine di campo medio<sup>16</sup>,  $\langle \mathbf{S} \rangle$ :

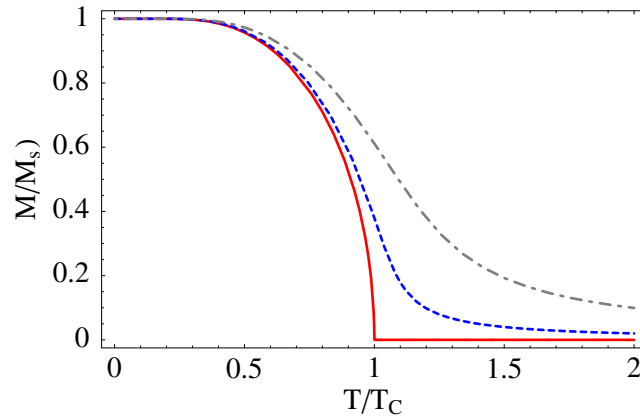
$$H = -\nu J \sum_i \mathbf{S}_i \cdot \langle \mathbf{S} \rangle - g_0 \mu_B \mathbf{H} \cdot \sum_i \mathbf{S}_i.$$

Dato inoltre che la magnetizzazione del campione è

$$\mathbf{M} = g_0 \mu_B \frac{1}{V} \sum_i \mathbf{S}_i = g_0 \mu_B \frac{N}{V} \langle \mathbf{S} \rangle,$$

possiamo anche scrivere

$$H = - \sum_i \mathbf{S}_i \cdot \left( \frac{\nu J V}{N g_0 \mu_B} \mathbf{M} + g_0 \mu_B \mathbf{H} \right) = -g_0 \mu_B \sum_i \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{H}_{eff}, \quad \mathbf{H}_{eff} = \left( \frac{\nu J V}{N g_0^2 \mu_B^2} \mathbf{M} + \mathbf{H} \right).$$



**Figura 2.3:** Andamento di  $M/M_s$  in funzione di  $T/T_C$  (equazione (2.13)), per tre diversi valori di  $H/H_s$ : 0 (linea continua), 0.02 (linea tratteggiata) e 0.1 (linea tratto-punto).

Il problema è quindi ridotto a quello di  $N$  spin indipendenti in un campo magnetico  $\mathbf{H}_{eff}$ , così che possiamo calcolare facilmente la frazione di spin *up* e *down*

$$\frac{N_{\pm}}{N} = \frac{\exp\left(\pm \frac{\mu_B g_0}{2k_B T} H_{eff}\right)}{\exp\left(\frac{\mu_B g_0}{2k_B T} H_{eff}\right) + \exp\left(-\frac{\mu_B g_0}{2k_B T} H_{eff}\right)},$$

e di conseguenza la magnetizzazione

$$M = \frac{g_0 \mu_B}{2} \frac{N_+ - N_-}{V} = \frac{g_0 \mu_B}{2} \frac{N}{V} \frac{\left[ \exp\left(\frac{\mu_B g_0}{2k_B T} H_{eff}\right) - \exp\left(-\frac{\mu_B g_0}{2k_B T} H_{eff}\right) \right]}{2 \cosh\left(\frac{\mu_B g_0}{2k_B T} H_{eff}\right)} = \frac{g_0 \mu_B}{2} \frac{N}{V} \tanh\left(\frac{\mu_B g_0}{2k_B T} H_{eff}\right).$$

<sup>16</sup>L'analogia con metodi *mean field* per il problema elettronico è evidente: non potendo trattare l'interazione puntuale di uno spin con i suoi vicini, ci limitiamo a considerare un valore medio, che è quello che ci permette di ridurre al minimo l'errore che facciamo "tirando a indovinare" lo stato di spin dei vicini.

È evidente l'analogia con quanto trovato nel modello di Stoner, paragrafo 2.2.C; si tratta di un'equazione non risolvibile analiticamente, la cui fornisce l'andamento della magnetizzazione  $M$  in funzione di temperatura e campo applicato; definendo  $M_s = \frac{g_0 \mu_B N}{2}$ ,  $H_s = \frac{\nu J}{2 \mu_B g_0}$  e  $T_C = \frac{\nu J}{4 k_B}$  abbiamo

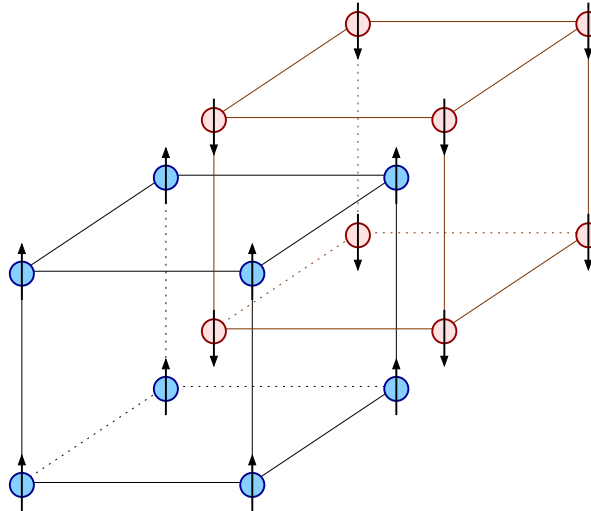
$$\frac{M(H, T)}{M_s} = \tanh \left( \frac{T_C}{T} \frac{M(H, T)}{M_s} + \frac{H}{H_s} \frac{T_C}{T} \right). \quad (2.13)$$

Si ottengono risultati analoghi a quelli per il modello di Stoner per quanto riguarda l'andamento asintotico per  $H = 0$ : anche qui le discrepanze con i dati sperimentali possono essere ricondotte al fatto di avere utilizzato un modello che prevede l'inversione localizzata di uno spin come unica forma di eccitazione elementare; anche lo sviluppo per  $H$  piccoli a  $T \gg T_C$  fornisce ancora un andamento della suscettività

$$\chi(T) = \frac{g_0^2 \mu_B^2 N}{4 V k_B} \frac{1}{T - T_C}$$

in accordo con la legge di Curie-Weiss<sup>17</sup>.

### C. Un modello semplice per l'antiferromagnetismo



**Figura 2.4:** Costruzione di due reticoli *simple cubic* con magnetizzazioni opposte, a partire da un reticolo BCC di ioni magnetici.

Quando la costante di accoppiamento  $J$  è negativa, gli spin adiacenti preferiscono disporsi in direzioni opposte. In alcuni casi semplici (ad esempio per gli ioni magnetici disposti con una struttura BCC, figura 2.4) è possibile costruire due sottoreti interconnesse con tutti gli spin allineati, in modo tale che ciascun atomo abbia tutti i primi vicini con spin opposto. In questo caso potremo considerare i due reticoli separatamente, con

$$H_+ = -J \sum_{i_+} \sum_{\delta=1}^{\nu} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_{i\delta} - g_0 \mu_B \mathbf{H} \cdot \sum_{i_+} \mathbf{S}_i, \quad H_- = -J \sum_{i_-} \sum_{\delta=1}^{\nu} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_{i\delta} - g_0 \mu_B \mathbf{H} \cdot \sum_{i_-} \mathbf{S}_i;$$

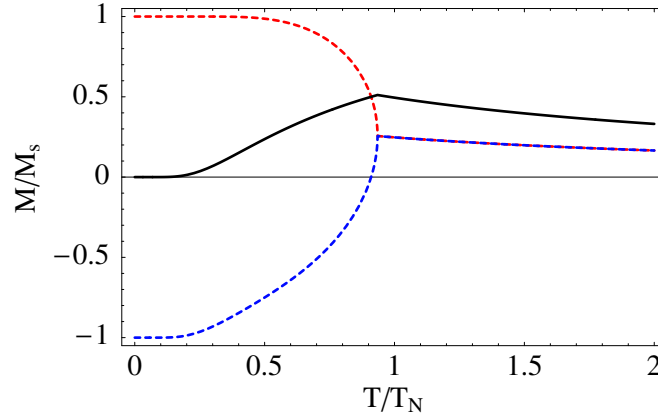
la somma estesa ai primi vicini farà sì che (introducendo l'approssimazione di campo medio) gli spin del sottoreticolo *up* “vedano” lo spin medio del sottoreticolo *down* e viceversa:

$$H_+ = - \sum_{i_+} \mathbf{S}_i \cdot (J\nu \langle \mathbf{S}_- \rangle + g_0 \mu_B \mathbf{H}), \quad H_- = -J\nu \sum_{i_-} \mathbf{S}_i \cdot (J\nu \langle \mathbf{S}_+ \rangle + g_0 \mu_B \mathbf{H}); \quad (2.14)$$

<sup>17</sup>Le analogie tra questo modello e quello di Stoner sono ovvie, visto che le due derivazioni conducono alla stessa equazione per  $M(T, H)$ , a meno di una ridefinizione dei parametri.

proseguendo come nel paragrafo 2.3.B, e definendo  $M_s^\pm = \frac{g_0 \mu_B N^\pm}{2} = \frac{g_0 \mu_B N}{2V}$ ,  $H_s = -\frac{\nu J}{2\mu_B g_0}$  e  $T_N = -\frac{\nu J}{4k_B}$ <sup>18</sup>, troviamo due equazioni accoppiate (figura 2.5)

$$\frac{M^\pm(H, T)}{M_s} = \tanh\left(-\frac{T_N}{T} \frac{M^\mp(H, T)}{M_s} + \frac{H}{H_s} \frac{T_N}{T}\right). \quad (2.15)$$



**Figura 2.5:** Grafico di una soluzione numerica delle (2.15), per  $H/H_s = 0.5$ . Sono rappresentate in linea tratteggiata le magnetizzazioni dei due sottoreticoli  $M^+$  ed  $M^-$ , ed in linea continua quella complessiva.

Imponendo  $H = 0$  e che il sistema sia antiferromagnetico, (quindi  $M^\pm = -M^\mp$ ), le due equazioni si disaccoppiano ed abbiamo

$$\frac{M^\pm(H, T)}{M_s} = \tanh\left(\frac{T_N}{T} \frac{M^\pm(H, T)}{M_s}\right),$$

con un andamento analogo al caso ferromagnetico per ciascuno dei due sottoreticoli (la cui magnetizzazione si annulla alla temperatura di Néel  $T_N$ ); in questo caso, però,  $M = M^+ + M^-$  è sempre nulla.

Calcoliamo ora la risposta del sistema ad un campo magnetico parallelo (o antiparallelo) alla direzione preferenziale di autoorganizzazione dei due sottoreticoli<sup>19</sup>: avremo una piccola variazione delle magnetizzazioni,  $\Delta M^+$  e  $\Delta M^-$  rispettivamente:

$$M^\pm(H, T) + \Delta M^\pm = M_s \tanh\left(-\frac{T_N}{T} \frac{M^\mp(H, T) + \Delta M^\mp}{M_s} + \frac{H}{H_s} \frac{T_N}{T}\right).$$

Sviluppando in serie per  $\Delta M$  e  $H$  piccoli<sup>20</sup> e sommando le due equazioni, considerando anche che  $M^+ = -M^-$  otteniamo

$$\Delta M = \Delta M^+ + \Delta M^- = \cosh^{-2}\left(\frac{T_N}{T} \frac{M^+(H, T)}{M_s}\right) \left(-\frac{T_N}{T} \Delta M + 2M_s \frac{H}{H_s} \frac{T_N}{T}\right).$$

Per temperature  $T > T_N$  la magnetizzazione spontanea di ciascun sottoreticolo scompare, così che si elimina il termine con il coseno iperbolico, e resta

$$M_{TOT} = \Delta M = 2M_s \frac{H}{H_s} \frac{T_N}{T + T_N} = \frac{g_0^2 \mu_B^2 N}{4k_B V} \frac{1}{T + T_N} H,$$

<sup>18</sup>In questo caso,  $J < 0$ , quindi  $T_C$  è definito in modo da essere positiva.

<sup>19</sup>In un sistema che sia isotropo, non ha senso definire una direzione preferenziale per i reticoli, che quindi rispondono sempre come nel caso di campo parallelo. Nel caso sia presente un'anisotropia, invece, il comportamento per campo parallelo o perpendicolare può essere molto diverso.

<sup>20</sup> $\tanh(x_0 + dx) \approx \tanh(x_0) + dx \cosh^{-2} x_0 + \mathcal{O}(dx^2)$

che corrisponde ad una suscettività isotropa

$$\chi = \frac{g_0^2 \mu_B^2 N}{4k_B V} \frac{1}{T + T_N},$$

che ha un andamento simile a quello della legge di Curie-Weiss, ma con un segno cambiato per  $T_N$ , così che non si ha alcuna divergenza per  $T \rightarrow T_N$ . Viceversa, per  $T < T_N$ , dove  $M^\pm(T) \approx M_s$ , avremo

$$\chi_{\parallel} = \frac{g_0^2 \mu_B^2 N}{4k_B V} \frac{1}{T \cosh^2(T_N/T) + T_N}.$$

Per campi perpendicolari alla orientazione degli spin, invece, al di sotto della temperatura di Néel possiamo impostare un'hamiltoniana classica sul modello della (2.14): considerando una rotazione di un angolo  $\alpha$  dell'orientazione dei due sottoreticolari verso la direzione di  $\mathbf{H}$ , avremo<sup>21</sup>

$$E(\alpha) = -\frac{1}{2} g_0 \mu_B H \sin \alpha + \frac{1}{2} \nu J \cos \alpha.$$

All'equilibrio, per  $\partial E / \partial \alpha = 0$ , avremo

$$\tan \alpha = -\frac{g_0 \mu_B}{\nu J} H \approx \alpha,$$

e una magnetizzazione (con il contributo di entrambi i sottoreticolari)

$$M = 2M_s \sin \alpha \approx \frac{g_0 \mu_B N}{2V} \alpha,$$

con una suscettività costante

$$\chi_{\perp} = \frac{g_0^2 \mu_B^2 N}{2V \nu J} = \chi_{\parallel}(T_N).$$

Al di sopra della temperatura di Néel, in definitiva, il sistema di spin non raggiunge una configurazione ordinata, e si comporta quindi in modo isotropo; al di sotto di  $T_N$  il reticolo si ordina lungo una direzione preferenziale, che determina di conseguenza una risposta anisotropa.

#### D. Onde di spin

È possibile ricavare analiticamente alcune delle proprietà degli autostati di un sistema descritto da un'hamiltoniano di Heisenberg (2.12). Per fare questo è però opportuno ricordare alcune delle proprietà degli operatori di spin (appendice A.5). Inoltre definiamo lo stato fondamentale di un sistema ferromagnetico (a  $T = 0K$ ) quello con tutti gli spin nello stato *up*:

$$|0\rangle = \prod_{\mathbf{R}} |\alpha(\mathbf{R})\rangle.$$

Indichiamo con  $\mathbf{S}(\mathbf{R})$  l'operatore di spin relativo allo ione nella posizione  $\mathbf{R}$ .  $|0\rangle$  è autostato dell'hamiltoniano di Heisenberg perchè, ricordando la (A.7)

$$\begin{aligned} H|0\rangle &= -\sum_{\mathbf{R}\mathbf{R}'} J(\mathbf{R}-\mathbf{R}') \left[ S_z(\mathbf{R}) S_z(\mathbf{R}') + \frac{1}{2} (S^+(\mathbf{R}) S^-(\mathbf{R}') + S^-(\mathbf{R}) S^+(\mathbf{R}')) \right] |0\rangle = \\ &= -\sum_{\mathbf{R}\mathbf{R}'} J(\mathbf{R}-\mathbf{R}') \left[ S_z(\mathbf{R}) S_z(\mathbf{R}') |0\rangle + \frac{1}{2} (S^+(\mathbf{R}) S^-(\mathbf{R}') |0\rangle + S^-(\mathbf{R}) S^+(\mathbf{R}') |0\rangle) \right] = \\ &= -\frac{1}{4} \sum_{\mathbf{R}\mathbf{R}'} J(\mathbf{R}-\mathbf{R}') |0\rangle = E_0 |0\rangle \end{aligned}$$

<sup>21</sup>Il primo termine è l'interazione classica  $U = -\mathbf{m} \cdot \mathbf{H}$ , il secondo si può giustificare osservando che, per  $\alpha = \pi$ , descrive correttamente la variazione di  $\nu J$  di energia corrispondente all'inversione di uno spin.





Con una trattazione approssimata (per gli stati (2.16) non vale il principio di sovrapposizione, perchè l'hamiltoniano di Heisenberg è un operatore a molti corpi) è possibile descrivere con una statistica di Bose il numero di onde eccitate ad una data temperatura, ottenendo un'andamento della magnetizzazione per  $T \rightarrow 0$  proporzionale a  $T^{3/2}$ , un risultato noto come legge di Bloch.



# Capitolo 3

## Proprietà ottiche

### 3.1 Propagazione di onde elettromagnetiche in un mezzo isotropo

#### A. Equazioni di Maxwell

Come è noto, l'evoluzione temporale di campi elettromagnetici all'interno di un mezzo materiale è descrivibile nella sua forma più generale tramite le equazioni di Maxwell, che assumono nel sistema gaussiano la forma

$$\begin{aligned}\nabla \times \mathbf{H} - \frac{1}{c} \dot{\mathbf{D}} &= \frac{4\pi}{c} \mathbf{j} \\ \nabla \times \mathbf{E} + \frac{1}{c} \dot{\mathbf{B}} &= 0 \\ \nabla \cdot \mathbf{D} &= 4\pi \rho \\ \nabla \cdot \mathbf{B} &= 0\end{aligned}\tag{3.1}$$

dove  $\rho$  è la densità di carica elettrostatica,  $\mathbf{j}$  la densità di corrente,  $\mathbf{E}$  il campo elettrico e  $\mathbf{B}$  l'induzione magnetica,  $\mathbf{H}$  il campo magnetico e  $\mathbf{D}$  lo spostamento elettrico.  $\mathbf{j}$ ,  $\mathbf{H}$  e  $\mathbf{D}$  sono in genere funzioni di  $\mathbf{B}$  ed  $\mathbf{E}$ ; nel caso in cui ci si limiti ad una risposta di tipo lineare (approssimazione valida in un range piuttosto esteso di casistiche), le relazioni hanno carattere tensoriale:

$$\mathbf{j} = \underline{\underline{\sigma}}\mathbf{E}, \quad \mathbf{D} = \underline{\underline{\epsilon}}\mathbf{E}, \quad \mathbf{B} = \underline{\underline{\mu}}\mathbf{H}.\tag{3.2}$$

I coefficienti tensoriali  $\underline{\underline{\sigma}}$ ,  $\underline{\underline{\epsilon}}$ ,  $\underline{\underline{\mu}}$  prendono rispettivamente il nome di conducibilità elettrica, funzione dielettrica e permeabilità magnetica; oltre ad avere un valore ben definito per campi statici, quando si tratta di campi variabili nel tempo occorre sottolineare che queste quantità presentano un valore diverso a seconda della frequenza del campo applicato, e sono quindi da considerarsi a tutti gli effetti come funzioni della frequenza,  $\underline{\underline{\sigma}}(\omega)$ ,  $\underline{\underline{\epsilon}}(\omega)$ ,  $\underline{\underline{\mu}}(\omega)$ <sup>1</sup>.

Dalle equazioni di Maxwell è possibile ricavare una relazione che descrive il trasporto di energia da parte di un campo elettromagnetico variabile nel tempo; ricordando una relazione di calcolo vettoriale facilmente ricavabile (vedi appendice ??), possiamo scrivere

$$\nabla \cdot (\mathbf{E} \times \mathbf{H}) = \mathbf{H} \cdot \nabla \times \mathbf{E} - \mathbf{E} \cdot \nabla \times \mathbf{H} = -\frac{1}{c} \mathbf{H} \cdot \dot{\mathbf{B}} - \frac{1}{c} \mathbf{E} \cdot (\dot{\mathbf{D}} + 4\pi \mathbf{j}),$$

che si riordina come

$$\frac{c}{4\pi} \nabla \cdot (\mathbf{E} \times \mathbf{H}) + \frac{1}{4\pi} (\mathbf{H} \cdot \dot{\mathbf{B}} + \mathbf{E} \cdot \dot{\mathbf{D}}) + \mathbf{E} \cdot \mathbf{j} = 0\tag{3.3}$$

Considerando le definizioni di densità di energia elettrica e magnetica,

$$u_e = \frac{\mathbf{E} \cdot \mathbf{D}}{8\pi}, \quad u_m = \frac{\mathbf{B} \cdot \mathbf{H}}{8\pi},$$

---

<sup>1</sup>Nel caso di un mezzo che risponda localmente e causalmente ( $\mathbf{D}(\mathbf{x}, t)$  dipende solo dai valori assunti da  $\mathbf{E}$  nel punto  $\mathbf{x}$ , a tutti i tempo *precedenti* a  $t$ ), si può dimostrare che le risposte a componenti monocromatiche di frequenze diverse sono disaccoppiate, e si possono ricavare interessanti relazioni tra le varie grandezze (paragrafo 3.2.B).

valide nel caso di relazioni lineari tra  $\mathbf{E}$  e  $\mathbf{D}$  e tra  $\mathbf{B}$  e  $\mathbf{H}$ , ci si accorge che la (3.3) è un'equazione di continuità, dove la variazione di densità di energia nel tempo<sup>2</sup>

$$\frac{d}{dt}(u_e + u_m) = \frac{1}{8\pi} \frac{d}{dt} (\underline{\epsilon} \mathbf{E}^2 + \underline{\mu} \mathbf{B}^2) = \frac{1}{4\pi} (\mathbf{H} \cdot \dot{\mathbf{B}} + \mathbf{E} \cdot \dot{\mathbf{D}})$$

è bilanciata dalla dissipazione per effetto Joule  $\mathbf{j} \cdot \mathbf{E}$  e dalla divergenza del vettore di Poynting

$$\mathbf{S} = \frac{c}{4\pi} \mathbf{E} \times \mathbf{H}, \quad (3.4)$$

che descrive il flusso di energia associato al campo elettromagnetico<sup>3</sup>.

## B. Equazioni delle onde in un dielettrico isotropo

Nel caso di propagazione in un mezzo neutro, in regime lineare, con  $\underline{\epsilon}$  e  $\underline{\mu}$  costanti ed isotropi ( $\underline{\epsilon} = \epsilon \mathbf{1}$  e  $\underline{\mu} = \mu \mathbf{1}$ ) e  $\underline{\sigma} = 0$  dalle equazioni di Maxwell (3.1) si ricava in modo abbastanza immediato un'equazione di propagazione dei campi; utilizzando le relazioni lineari (3.2) e derivando rispetto al tempo la prima equazione ricaviamo

$$\frac{1}{c} \nabla \times \dot{\mathbf{B}} - \frac{\epsilon\mu}{c^2} \ddot{\mathbf{E}} = 0,$$

mentre facendo il rotore della seconda otteniamo (considerando anche che, essendo in un mezzo neutro ed isotropo,  $\nabla \cdot \mathbf{E} = 0$ )

$$\frac{1}{c} \nabla \times \dot{\mathbf{B}} = -\nabla \times (\nabla \times \mathbf{E}) = \nabla^2 \mathbf{E}.$$

Abbiamo così ottenuto una equazione di propagazione per il campo elettrico,

$$\nabla^2 \mathbf{E} - \frac{\epsilon\mu}{c^2} \ddot{\mathbf{E}} = 0, \quad (3.5)$$

ed in modo analogo se ne ricava una per il campo magnetico,

$$\nabla^2 \mathbf{H} - \frac{\epsilon\mu}{c^2} \ddot{\mathbf{H}} = 0.$$

Si noti che in entrambi i casi ciascuna componente del campo è disaccoppiata dalle altre due; ogni componente si propaga quindi secondo l'equazione delle onde, che ammette come soluzioni onde piane della forma generale<sup>4</sup>

$$V_i(x, t) = f_i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{x} - \omega t) + g_i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{x} + \omega t); \quad (3.6)$$

inserendo tale soluzione nell'equazione delle onde (consideriamo  $g_i = 0$ , per non appesantire inutilmente la derivazione) si ricava

$$f_i'' \sum_j k_j^2 - \frac{\epsilon\mu}{c^2} \omega^2 f_i'' = 0,$$

<sup>2</sup>Derivazione valida nel caso di risposta lineare.

<sup>3</sup>Il significato fisico del vettore di Poynting e dell'equazione di continuità (3.3) diventa più chiaro scrivendo l'equazione in forma integrale, sfruttando il teorema della divergenza:

$$\int_V \frac{1}{4\pi} (\mathbf{H} \cdot \dot{\mathbf{B}} + \mathbf{E} \cdot \dot{\mathbf{D}}) dV = - \int_V \mathbf{E} \cdot \mathbf{j} dV - \int_{\partial V} \frac{c}{4\pi} (\mathbf{E} \times \mathbf{H}) \cdot d\mathbf{A}$$

<sup>4</sup>L'equazione delle onde ammette soluzioni diverse come onde sferiche, onde non omogenee, etc. Delle soluzioni in onde piane sono tali da avere ad ogni istante piani in cui il valore del campo è costante; una soluzione della forma (3.6) è possibile solo in un mezzo non dispersivo, mentre in generale occorre scomporre la soluzione al tempo  $t$  in onde piane armoniche, ciascuna delle quali si propagherà con velocità determinata dalla relazione di dispersione  $\omega(\mathbf{k})$ .

cioè

$$v = \frac{\omega}{k} = \frac{c}{\sqrt{\epsilon\mu}}, \quad (3.7)$$

che rappresenta la velocità di propagazione di un'onda elettromagnetica piana nel mezzo considerato<sup>5</sup>.

Consideriamo ora un campo elettrico ed un campo magnetico espressi come onde piane

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 f(\mathbf{k} \cdot \mathbf{x} - \omega t), \quad \mathbf{H} = \mathbf{H}_0 g(\mathbf{k}' \cdot \mathbf{x} - \omega' t);$$

inserendo queste espressioni nella seconda delle equazioni di Maxwell (3.1), sempre considerando un regime lineare ( $\mathbf{B} = \mu\mathbf{H}$ ) si ottiene

$$\begin{aligned} \nabla \times \mathbf{E} + \frac{\mu}{c} \dot{\mathbf{H}} &= \sum_{ijk} E_j^0 \frac{\partial f}{\partial x_i} \hat{\mathbf{e}}_k \epsilon_{ijk} + \frac{\mu}{c} \sum_k H_k^0 \frac{\partial g}{\partial t} \hat{\mathbf{e}}_k = \\ &= f'(\mathbf{k} \cdot \mathbf{x} - \omega t) \sum_{ijk} E_j^0 k_i \hat{\mathbf{e}}_k \epsilon_{ijk} - \omega' g'(\mathbf{k}' \cdot \mathbf{x} - \omega' t) \frac{\mu}{c} \sum_k H_k^0 \hat{\mathbf{e}}_k = \\ &= f' \mathbf{k} \times \mathbf{E}_0 - \frac{\omega' \mu g'}{c} \mathbf{H}_0 = 0. \end{aligned} \quad (3.8)$$

La richiesta che tale relazione sia verificata in ogni punto implica che  $f'(\mathbf{x}, t) = g'(\mathbf{x}, t)$  ovunque, e quindi che  $f' = g'$ ,  $\mathbf{k}' = \mathbf{k}$  e  $\omega' = \omega$ , quindi  $f$  e  $g$  differiscono al più per una costante, che corrisponde alla presenza di un campo elettrico o magnetico costante di fondo. Scegliendo invece  $f = g$  otteniamo

$$\mathbf{H} = \frac{c}{\mu \omega} \mathbf{k} \times \mathbf{E} = \frac{c}{\mu \omega} \frac{\mathbf{k}}{|\mathbf{k}|} \times \mathbf{E} = \sqrt{\frac{\epsilon}{\mu}} \frac{\mathbf{k}}{|\mathbf{k}|} \times \mathbf{E}.$$

In modo analogo si ricava la condizione

$$\mathbf{E} = -\sqrt{\frac{\mu}{\epsilon}} \frac{\mathbf{k}}{|\mathbf{k}|} \times \mathbf{H}, \quad (3.9)$$

da cui è evidente che  $\mathbf{k} \cdot \mathbf{E} = \mathbf{k} \cdot \mathbf{H} = 0$ , cioè  $\mathbf{k}$  è parallelo al vettore di Poynting (3.4), ed i campi elettrico e magnetico sono *trasversali*, cioè sempre ortogonali alla direzione di propagazione dell'energia. Inoltre le relazioni mettono in luce delle condizioni aggiuntive rispetto all'equazione di propagazione (3.5), che di fatto accoppiano il campo elettrico e magnetico.

### C. Onde armoniche ed onde disomogenee; il formalismo complesso.

È molto comodo considerare il caso particolare di onde piane armoniche, dato che soluzioni della forma 3.6 possono sempre essere espresse come combinazioni lineari di soluzioni armoniche  $f(x, t) = a \cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{x} - \omega t)$ ; molto spesso si scrivono tali soluzioni utilizzando esponenziali complessi,  $e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{x} - \omega t)}$ : è opportuno commentare brevemente questa scelta. In generale possiamo esprimere un campo oscillante come *la parte reale* di una funzione complessa

$$V(\mathbf{x}, t) = \text{Re}[z(\mathbf{x}, t)],$$

<sup>5</sup>Il fatto che la (3.7) corrisponda alla velocità di propagazione si può ricavare osservando quanto segue: concentriamoci su un punto  $\mathbf{x}$  al tempo  $t$ , in modo tale che in quel punto  $f_i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{x} - \omega t) = f_0$ ; scegliamo un sistema di riferimento con  $\mathbf{k} \parallel x$ , così da avere  $f_i(kx - \omega t) = f_0$ . Chiediamoci ora come si sposta nel tempo il punto  $x$  in cui  $f_i = f_0$ . Considerando la condizione  $F(\mathbf{x}, t) = f_i(kx - \omega t) - f_0 = 0$ , ed applicando il teorema di derivazione della funzione implicita ricaviamo

$$\frac{\partial x}{\partial t} = -\frac{\partial F / \partial t}{\partial F / \partial x} = \frac{\omega}{k}$$

ed è immediato constatare che, per qualsiasi operatore lineare  $\mathcal{L}$ ,

$$\mathcal{L}V(\mathbf{x}, t) = \text{Re}[\mathcal{L}z(\mathbf{x}, t)];$$

di conseguenza, quando sia più comodo algebricamente, è possibile considerare semplicemente il campo  $V$  come la quantità complessa  $z$ , badando ad applicare unicamente trasformazioni lineari e recuperando la parte reale ed il significato fisico solo alla fine.

Ritornando alla definizione di un'onda elettromagnetica armonica piana, questa può essere determinata univocamente indicando il vettore d'onda  $\mathbf{k}$ , il modulo e lo stato di polarizzazione del campo elettrico, visto che grazie alla (3.7) ed alla (3.9) anche  $\omega$  e  $\mathbf{H}$  risultano fissati, e si può scrivere come

$$\mathbf{E}(\mathbf{x}, t) = E_0 \left( \cos \delta \mathbf{e}_1 + \sin \delta \mathbf{e}_2 e^{i\phi} \right) e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{x} - \omega t)}, \quad (3.10)$$

dove  $\mathbf{e}_1$  ed  $\mathbf{e}_2$  sono due versori ortogonali a  $\mathbf{k}$  e tra loro, e  $\phi$  introduce la possibilità di uno sfasamento tra le due componenti, in modo da descrivere anche stati con polarizzazione ellittica.

Una generalizzazione delle onde armoniche omogenee (quindi con piani a fase costante e ad ampiezza costante che coincidono) può essere definita con l'espressione

$$\mathbf{V}(\mathbf{x}, y) = \mathbf{U}(\mathbf{x}) e^{-i\omega t}$$

dove la parte spaziale è una funzione complessa che si può scrivere come

$$\mathbf{U}(\mathbf{x}) = \mathbf{a}(\mathbf{x}) e^{ig(\mathbf{x})}; \quad (3.11)$$

è evidente che in generale le superfici con ampiezza  $\mathbf{a}(\mathbf{x}) = \text{cost}$  e quelle a fase  $g(\mathbf{x})$  costante non coincidono. Inserendo la (3.11) nella (3.5) si ottiene la condizione

$$\nabla^2 \mathbf{U} + \frac{\epsilon \mu}{c^2} \omega^2 \mathbf{U} = 0$$

che  $\mathbf{U}$  deve soddisfare per essere soluzione dell'equazione delle onde. Scegliendo

$$g(\mathbf{x}) = \mathbf{k} \cdot \mathbf{r} + \delta,$$

si ottiene l'equazione di un'onda in cui le superfici a fase costante sono piani.

#### D. Propagazione in un mezzo isotropo ed assorbente

Riconsideriamo quanto visto al paragrafo precedente, rimuovendo la condizione  $\sigma = 0$ . Le equazioni di propagazione 3.5 si arricchiscono di un termine,

$$\begin{aligned} \nabla^2 \mathbf{E} - \frac{\epsilon \mu}{c^2} \ddot{\mathbf{E}} - \frac{\mu 4\pi \sigma}{c^2} \dot{\mathbf{E}} &= 0 \\ \nabla^2 \mathbf{H} - \frac{\epsilon \mu}{c^2} \ddot{\mathbf{H}} - \frac{4\pi \sigma \mu}{c^2} \dot{\mathbf{H}} &= 0. \end{aligned} \quad (3.12)$$

Proviamo ad usare come soluzione tentativa l'onda piana inomogenea (3.11)

$$\mathbf{E}(\mathbf{x}, t) = \mathbf{E}_0(\mathbf{x}) \exp[i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{x} - \omega t)],$$

restringendoci ulteriormente al caso particolare in cui  $\mathbf{E}_0(\mathbf{x}) = \mathbf{E}_0 \exp(-\mathbf{h} \cdot \mathbf{x})$ , che equivale a considerare un'espressione formalmente analoga all'onda piana armonica (3.10), ma considerando un vettore d'onda complesso  $\mathbf{k} = \mathbf{k}_1 + i\mathbf{k}_2$ . Il formalismo complesso è qui particolarmente utile, perchè le operazioni di derivazione corrispondono alla semplice moltiplicazione per  $-i\omega$  o per  $i\mathbf{k}$ ; ricaviamo, analogamente a quanto fatto nel caso (3.8),

$$\nabla \times \mathbf{E} = \sum_{ijk} E_j^0 \frac{\partial}{\partial x_i} \exp[i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{x} - \omega t)] \mathbf{e}_k \epsilon_{ijk} = \exp[i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{x} - \omega t)] \sum_{ijk} E_j^0 i k_i \mathbf{e}_k \epsilon_{ijk} = i\mathbf{k} \times \mathbf{E},$$

$$\nabla \cdot \mathbf{E} = \sum_i E_i^0 \frac{\partial}{\partial x_i} \exp [i (\mathbf{k} \cdot \mathbf{x} - \omega t)] = \exp [i (\mathbf{k} \cdot \mathbf{x} - \omega t)] \sum_{ijk} E_j^0 i k_i = i \mathbf{k} \cdot \mathbf{E}. \quad (3.13)$$

Possiamo ora ricavare dalle equazioni di Maxwell una serie di condizioni che legano i campi ed il vettore d'onda complesso  $\mathbf{k}$ :

$$\begin{aligned} \mathbf{k} \times \mathbf{H}_0 &= -\frac{\omega}{c} (\epsilon + i \frac{4\pi}{\omega} \sigma) \mathbf{E}_0 \\ \mathbf{k} \times \mathbf{E}_0 &= \frac{\epsilon}{c} \mu \mathbf{H}_0 \\ \mathbf{k} \cdot \mathbf{E}_0 &= 0 \\ \mathbf{k} \cdot \mathbf{H}_0 &= 0 \end{aligned} \quad (3.14)$$

mentre sostituendo nelle (3.12) si ottiene la relazione di dispersione

$$-\mathbf{k} \cdot \mathbf{k} + \frac{\epsilon \mu}{c^2} \omega^2 + i \frac{4\pi \mu \sigma}{c^2} \omega = 0. \quad (3.15)$$

Attenzione: le (3.14) garantiscono che  $\mathbf{E}_0 \cdot \mathbf{H}_0 = 0$ , e la loro derivazione è del tutto legittima visto che abbiamo applicato solo operatori lineari sui campi; d'altra parte, il prodotto scalare tra i due campi non è lineare, e la quantità di interesse fisico è  $\text{Re } \mathbf{E}_0 \cdot \text{Re } \mathbf{H}_0$ , che può tranquillamente essere diversa da zero; allo stesso modo, i campi non sono più necessariamente perpendicolari alla componente reale del vettore d'onda. Nonostante la semplificazione formale che si ottiene introducendo il vettore d'onda complesso, l'onda piana disomogenea è molto diversa dall'onda piana in senso stretto.

Le soluzioni che abbiamo trovato si possono scrivere (separando le due parti del vettore d'onda complesso) come

$$\mathbf{E}(\mathbf{x}, t) = \mathbf{E}_0 \exp [-\mathbf{k}_2 \cdot \mathbf{x}] \exp [i (\mathbf{k}_1 \cdot \mathbf{x} - \omega t)],$$

espressione che mette in evidenza come i piani ad ampiezza costante  $\mathbf{k}_2 \cdot \mathbf{x} = \text{cost}$  e quelli a fase costante  $\mathbf{k}_1 \cdot \mathbf{x} = \text{cost}$  non siano più coincidenti.

### E. Definizioni delle funzioni di risposta complesse

Per confondere ancora un po' le idee, introduciamo delle funzioni di risposta *complesse*, che racchiudono in un'unica quantità il comportamento dispersivo e dissipativo del mezzo di propagazione. Ricordiamo che nel sistema CGS  $\mathbf{D} = \mathbf{E} + 4\pi \mathbf{P}$ , e si definiscono la suscettività  $\chi$  tramite  $\mathbf{P} = \chi \mathbf{E}$ , e quindi  $\epsilon = 1 + 4\pi \chi$ . Introduciamo ora la costante dielettrica complessa,

$$\tilde{\epsilon} = \epsilon_1 + i \epsilon_2 = 1 + 4\pi \chi_1 + i 4\pi \chi_2 = \left( \epsilon + i \frac{4\pi}{\omega} \sigma \right),$$

e l'indice di rifrazione complesso (d'ora in poi ci limiteremo alla condizione  $\mu \approx 1$ )

$$\tilde{n} = n + i \kappa = \sqrt{\tilde{\epsilon}}.$$

Ora la (3.15) si può scrivere come

$$\mathbf{k} \cdot \mathbf{k} = \frac{\tilde{\epsilon}}{c^2} \omega^2$$

che, solo nel caso in cui  $\mathbf{k}_1 \parallel \mathbf{k}_2$ , si può ridurre a  $k_1 = n\omega/c$  e  $k_2 = \kappa\omega/c$ .

Analizziamo un caso concreto molto semplice: un'onda che si propaga con  $\mathbf{k}_1 \parallel \mathbf{k}_2 \parallel z$ , con il campo elettrico polarizzato linearmente lungo  $y$ :

$$\mathbf{E} = \mathbf{e}_y E_0 \exp \left[ -\kappa \frac{\omega}{c} z \right] \cos \left[ \omega \left( \frac{nz}{c} - t \right) \right] \quad (3.16)$$

si ricava facilmente dalle (3.14) che deve valere

$$\mathbf{H} = -\mathbf{e}_x E_0 \sqrt{\kappa^2 + n^2} \exp \left[ -\kappa \frac{\omega}{c} z \right] \cos \left[ \omega \left( \frac{nz}{c} - t \right) + \arctan \frac{\kappa}{n} \right] :$$

l'assorbimento introduce uno sfasamento tra il campo elettrico e quello magnetico, oltre ad un'attenuazione esponenziale, che mette in relazione  $\kappa$  con il coefficiente di assorbimento della legge di Lambert-Beer, per la quale il gradiente dell'intensità luminosa all'interno di un campione assorbente vale

$$\frac{dI}{dz} = -\alpha I;$$

dato che l'intensità luminosa è proporzionale al quadrato della media temporale del campo elettrico (3.16) abbiamo

$$I = I_0 \exp \left[ -2\kappa \frac{\omega}{c} z \right], \quad \frac{dI}{dz} = -2\kappa \frac{\omega}{c} I_0 \exp \left[ -2\kappa \frac{\omega}{c} z \right] = -2\kappa \frac{2\pi}{\lambda_0} I,$$

da cui  $\alpha = 4\pi\kappa/\lambda_0$ .

## 3.2 Relazioni di Kramers-Kronig

### A. Funzione di risposta causale

È possibile indagare l'andamento della funzione dielettrica in funzione della frequenza, e la sua relazione con la conducibilità  $\underline{\sigma}$ , come segue; nel caso in cui la perturbazione vari lentamente nello spazio<sup>6</sup> la risposta del mezzo all'applicazione di una perturbazione può essere descritta da una *funzione di risposta causale*  $G(t)$ :

$$r(\mathbf{x}, t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^t G(t-t') p(\mathbf{x}, t') dt', \quad (3.17)$$

dove il fattore  $1/\sqrt{2\pi}$  serve solo per ottenere nel seguito un risultato più simmetrico.

La (3.17) esprime il fatto che lo stato del sistema al tempo  $t$  dipende dalla sua *storia*, cioè da tutte le perturbazioni che ha subito ai tempi precedenti. La forma matematica ricorda molto quella della convoluzione che si incontra nella teoria della trasformata di Fourier; postulando che la funzione  $G(t)$  sia identicamente nulla per  $t < 0$  (assunzione che non è altro che la traduzione del principio di causalità: il sistema non può rispondere ad una perturbazione che deve ancora subire), si può cambiare il limite di integrazione nella (3.17) da  $t$  a  $\infty$ :

$$r(\mathbf{x}, t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} G(t-t') p(\mathbf{x}, t') dt'.$$

Valgono ora le proprietà formali della convoluzione, che ricaveremo per completezza in questo caso particolare: eseguendo ad entrambi i membri la trasformata di Fourier<sup>7</sup> si ottiene:

$$\begin{aligned} \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} r(\mathbf{x}, t) e^{i\omega t} dt &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} G(t-t') p(\mathbf{x}, t') dt' e^{i\omega t} dt = \\ &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} p(\mathbf{x}, t') \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} G(y) e^{i\omega y} dy e^{i\omega t'} dt' = \\ &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} p(\mathbf{x}, t') e^{i\omega t'} dt' \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} G(y) e^{i\omega y} dy, \end{aligned}$$

<sup>6</sup>Diversamente, non è possibile supporre che la risposta del mezzo sia locale, ma bisogna introdurre funzioni di risposta più complesse che tengono conto della perturbazione subita dal mezzo anche in punti diversi da quello per il quale si vuole calcolare la risposta.

<sup>7</sup>Utilizziamo qui la convenzione fisica di sviluppare su una base  $e^{-i\omega t}$ , e quindi la trasformata di Fourier si scrive (con un cambio di segni rispetto alle convenzioni tipiche in analisi)

$$\hat{f}(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int f(t) e^{i\omega t} dt$$



in altre parole, la FT della risposta è uguale al prodotto della FT della perturbazione per la FT della funzione di risposta causale.

In altre parole,

$$r(\mathbf{x}, \omega) = \xi(\omega) p(\mathbf{x}, \omega) :$$

se si può trattare la risposta in approssimazione locale, le componenti monocromatiche della perturbazione provocano una risposta monocromatica, cioè le componenti delle varie frequenze sono disaccoppiate.

### B. La funzione di risposta in frequenza

Questo approccio ci permette di studiare le proprietà della funzione di risposta in frequenza

$$\xi(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} G(t) e^{i\omega t} dt : \quad (3.18)$$

se  $r$  e  $p$  esprimono quantità fisiche misurabili (quindi reali) anche  $G(t)$  è reale (eq. (3.17)), e di conseguenza dalla (3.18) si ricava che (considerando  $\xi$  definita sul piano complesso)

$$\xi(-\omega) = \xi^*(\omega^*) . \quad (3.19)$$

Inoltre, per  $\text{Im } \omega > 0$ , la relazione (3.18) garantisce l'analiticità di  $\xi(\omega)$ , purchè  $G(t) < \infty$  per ogni  $t$  ( $e^{i\omega t} = e^{i \text{Re } \omega t} e^{-\text{Im } \omega t} \rightarrow 0$  per  $t \rightarrow \infty$  se  $\text{Im } \omega > 0$ ); sull'asse reale  $\xi(\omega)$  è analitica solo se  $G(t)$  è integrabile su  $\mathbb{R}$ , condizione non sempre verificata da sistemi fisici: per sistemi metallici può essere presente un polo per  $\omega = 0$ .

Il limite per  $\omega \rightarrow \infty$  della (3.18) si può sviluppare integrando per parti,

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{\infty} G(t) e^{i\omega t} dt &= \int_0^{\infty} G(t) e^{i\omega t} dt = \left[ -G(t) \frac{i}{\omega} e^{i\omega t} \right]_0^{\infty} + \int_0^{\infty} G'(t) \frac{i}{\omega} e^{i\omega t} dt = \\ &= \left[ -G(t) \frac{i}{\omega} e^{i\omega t} \right]_0^{\infty} + \left[ G'(t) \frac{1}{\omega^2} e^{i\omega t} \right]_0^{\infty} + \dots = \frac{iG(0)}{\omega} - \frac{G'(0)}{\omega^2} + \dots \end{aligned}$$

dove con  $G^{(n)}(0)$  si intende  $\lim_{t \rightarrow 0^+} G^{(n)}(t)$ ; dato che  $G(0^-) = 0$  e che non è fisico supporre una discontinuità nell'origine della funzione di correlazione causale, anche  $G(0^+) = 0$ , e lo sviluppo mostra come per grandi  $\omega$

$$\text{Re } \xi(\omega) \sim \frac{1}{\omega^2}, \quad \text{Im } \xi(\omega) \sim \frac{1}{\omega^3}. \quad (3.20)$$

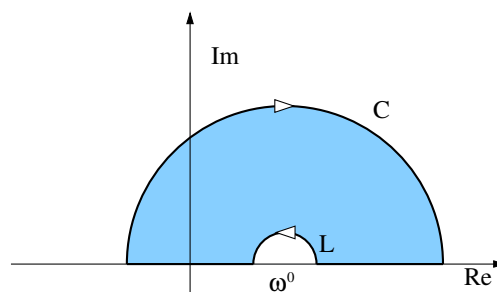


Figura 3.1: Percorso di integrazione per la (3.21)

Consideriamo ora l'integrale nel piano complesso

$$\int_C \frac{\xi(z)}{z - \omega_0} dz \quad (3.21)$$

lungo il contorno di figura 3.1; dato lo sviluppo 3.20, l'integrale sul semicerchio esterno può essere reso piccolo a piacere, e vista l'analiticità dell'integrando all'interno del contorno (stiamo assumendo che  $\xi(\omega)$  non abbia poli in 0), l'integrale complessivo è zero. Possiamo dunque scrivere

$$0 = \int_L \frac{\xi(z)}{z - \omega_0} dz - \int_{-\infty}^{\omega_0 - \rho} \frac{\xi(\omega)}{\omega - \omega_0} d\omega - \int_{\omega_0 + \rho}^{\infty} \frac{\xi(\omega)}{\omega - \omega_0} d\omega,$$

e per la formula di rappresentazione di Cauchy

$$\int_L \frac{\xi(z)}{z - \omega_0} dz = \pi i \xi(\omega_0) = P \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\xi(\omega)}{\omega - \omega_0} d\omega$$

dove  $P$  indica la parte principale dell'integrale<sup>8</sup>. Possiamo ora ricavare le relazioni di Kramers-Kronig: se  $\text{Re } \xi(\omega) = \xi_1(\omega)$  e  $\text{Im } \xi(\omega) = \xi_2(\omega)$

$$\begin{aligned} \xi_1(\omega_0) + i \xi_2(\omega_0) &= -\frac{1}{\pi} P \int_{-\infty}^{\infty} \frac{i \xi_1(\omega) - \xi_2(\omega)}{\omega - \omega_0} d\omega = \\ &= \frac{1}{\pi} P \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\xi_2(\omega)}{\omega - \omega_0} d\omega - \frac{i}{\pi} P \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\xi_1(\omega)}{\omega - \omega_0} d\omega \end{aligned}$$

cioè

$$\boxed{\begin{aligned} \xi_1(\omega_0) &= \frac{1}{\pi} P \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\xi_2(\omega)}{\omega - \omega_0} d\omega \\ \xi_2(\omega_0) &= -\frac{1}{\pi} P \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\xi_1(\omega)}{\omega - \omega_0} d\omega \end{aligned}} \quad (3.22)$$

Utilizzando ora la (3.19) è possibile con un po' di lavoro manipolare le relazioni (3.22):

$$\pi \xi_1(\omega_0) = P \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\xi_2(\omega)}{\omega - \omega_0} d\omega = \lim_{\rho \rightarrow 0} \int_{-\infty}^{\omega_0 - \rho} \frac{\xi_2(\omega)}{\omega - \omega_0} d\omega + \int_{\omega_0 + \rho}^{\infty} \frac{\xi_2(\omega)}{\omega - \omega_0} d\omega,$$

possiamo riscrivere il primo integrale

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{\omega_0 - \rho} \frac{\xi_2(\omega)}{\omega - \omega_0} d\omega &= - \int_{\omega_0 - \rho}^{-\infty} \frac{\xi_2(\omega)}{\omega - \omega_0} d\omega = \int_{-\omega_0 + \rho}^{\infty} \frac{\xi_2(-\omega)}{-\omega - \omega_0} d\omega = \\ &= \int_{-\omega_0 + \rho}^{\infty} \frac{\xi_2(\omega)}{\omega + \omega_0} d\omega = \int_{\omega_0 + \rho}^{\infty} \frac{\xi_2(\omega)}{\omega + \omega_0} d\omega + \int_{-\omega_0 + \rho}^{\omega_0 + \rho} \frac{\xi_2(\omega)}{\omega + \omega_0} d\omega; \end{aligned}$$

ottenendo poi

$$\begin{aligned} \int_{-\omega_0 + \rho}^{\omega_0 + \rho} \frac{\xi_2(\omega)}{\omega + \omega_0} d\omega &= \int_{-\omega_0 + \rho}^0 \frac{\xi_2(\omega)}{\omega + \omega_0} d\omega + \int_0^{\omega_0 - \rho} \frac{\xi_2(\omega)}{\omega + \omega_0} d\omega + \int_{\omega_0 - \rho}^{\omega_0 + \rho} \frac{\xi_2(\omega)}{\omega + \omega_0} d\omega = \\ &= \int_0^{\omega_0 - \rho} \frac{\xi_2(\omega)}{\omega - \omega_0} d\omega + \int_0^{\omega_0 - \rho} \frac{\xi_2(\omega)}{\omega + \omega_0} d\omega = \int_0^{\omega_0 - \rho} \xi_2(\omega) \left[ \frac{1}{\omega - \omega_0} + \frac{1}{\omega + \omega_0} \right] d\omega. \end{aligned}$$

Sommando ora tutti i termini si ottiene

$$\pi \xi_1(\omega_0) = \lim_{\rho \rightarrow 0} \int_0^{\omega_0 - \rho} \frac{2\omega \xi_2(\omega)}{\omega^2 - \omega_0^2} d\omega + \int_{\omega_0 + \rho}^{\infty} \frac{2\omega \xi_2(\omega)}{\omega^2 - \omega_0^2} d\omega = P \int_0^{\infty} \frac{2\omega \xi_2(\omega)}{\omega^2 - \omega_0^2} d\omega;$$

un risultato analogo si può ottenere per la seconda delle (3.22), così che si ricavano

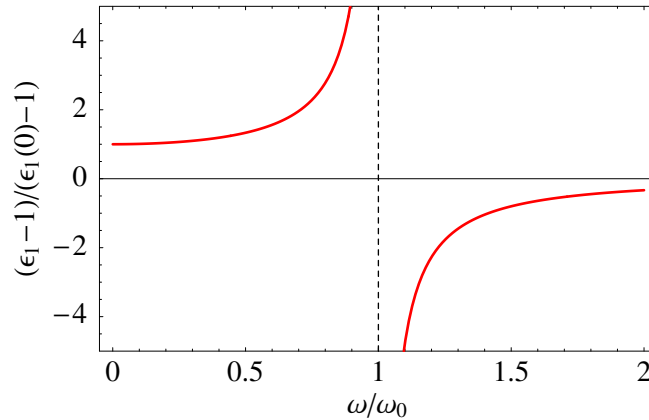
$$\boxed{\begin{aligned} \xi_1(\omega_0) &= \frac{2}{\pi} P \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\omega \xi_2(\omega)}{\omega^2 - \omega_0^2} d\omega \\ \xi_2(\omega_0) &= -\frac{2\omega_0}{\pi} P \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\xi_1(\omega)}{\omega^2 - \omega_0^2} d\omega \end{aligned}} \quad (3.23)$$

<sup>8</sup>La parte principale dell'integrale di una funzione con una discontinuità in  $x_0$  si definisce come il limite (se esiste)

$$P \int_a^b f(x) dx = \lim_{\delta \rightarrow 0} \int_a^{x_0 - \delta} f(x) dx + \int_{x_0 + \delta}^b f(x) dx.$$

### C. Applicazione al caso della risposta dielettrica

Le relazioni di Kramers-Kronig trovano applicazione diretta nello studio della risposta del mezzo all'applicazione di un campo elettrico; dalle definizioni date nel paragrafo 3.1.E la funzione di risposta è data da  $\tilde{\epsilon} - 1 = \epsilon_1 - 1 + i\epsilon_2$ .



**Figura 3.2:** Costante dielettrica reale in funzione della frequenza, per un sistema con un unico assorbimento deltoideale a  $\omega = \omega_0$

Consideriamo ad esempio un materiale che assorbe ad un'unica frequenza  $\omega_1$  ( $\epsilon_2(\omega) = C\delta(\omega - \omega_1)$ ), e studiamo come dipenda la costante dielettrica statica  $\epsilon_1(0)$  dalla frequenza dell'assorbimento: dalla prima delle (3.23) ricaviamo

$$\epsilon_1(0) = 1 + \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{\omega C \delta(\omega - \omega_1)}{\omega^2} d\omega = 1 + \frac{2C}{\pi} \frac{1}{\omega_1},$$

$$\epsilon_1(\omega_0) = 1 + \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{\omega C \delta(\omega - \omega_1)}{\omega^2 - \omega_0^2} d\omega = 1 + \frac{2C}{\pi} \frac{\omega_1}{\omega_1^2 - \omega_0^2} = 1 + [\epsilon_1(0) - 1] \frac{\omega_1^2}{\omega_1^2 - \omega_0^2}.$$

La costante dielettrica statica è tanto più elevata quanto più bassa è la frequenza e l'intensità dell'assorbimento, ed ha un andamento caratteristico in corrispondenza della frequenza  $\omega_1$  (figura 3.2).

### D. Oscillatore di Drude-Lorentz

Un sistema modello molto utile per la descrizione di campioni con un picco dominante nello spettro di assorbimento è costituito dall'oscillatore di Drude-Lorentz. Consideriamo un oscillatore armonico di massa ridotta  $\mu$  e carica efficace  $e^*$ , tale che dia origine ad un momento di dipolo proporzionale alla coordinata normale  $s$ ,  $p = e^*s$ , e che, sottoposto ad un campo elettrico  $E$ , subisca una accelerazione  $e^*E/\mu$ . L'equazione del moto per questo sistema, introducendo uno smorzamento tramite una costante  $\gamma$ , è

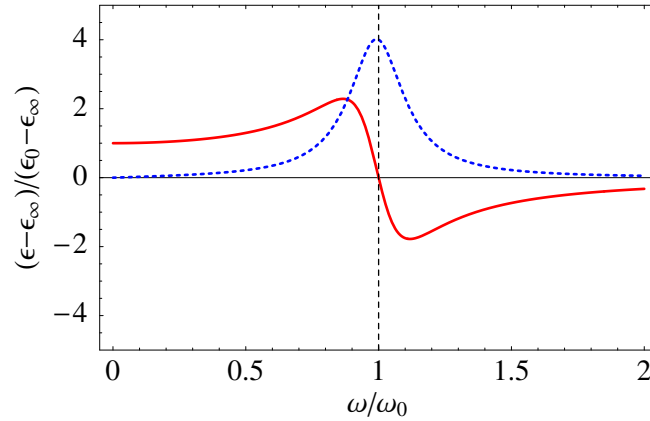
$$\ddot{s} + \gamma\dot{s} + \omega_0^2 s - \frac{e^*}{\mu} E = 0;$$

tale equazione si risolve in modo molto semplice passando in trasformata di Fourier,

$$-\omega^2 \hat{s} + i\omega\gamma \hat{s} + \omega_0^2 \hat{s} = (-\omega^2 - i\gamma\omega + \omega_0^2) \hat{s} = \frac{e^*}{\mu} \hat{E}.$$

Per la polarizzazione  $P = \frac{N}{V}(p + \alpha E)$ , dove  $\alpha$  rappresenta un termine di polarizzabilità atomica, abbiamo quindi un'equazione in FT

$$\hat{P} = \frac{N}{V} \left( \hat{\alpha} + \frac{e^{*2}/\mu}{-\omega^2 - i\omega\gamma + \omega_0^2} \right) \hat{E}$$



**Figura 3.3:** Parte reale (linea continua) e complessa (linea tratteggiata) della funzione dielettrica per un oscillatore armonico (3.24), con  $\gamma/\omega_0 = 0.25$ .

Il rapporto tra la polarizzazione e campo  $\hat{P}/\hat{E}$  è uguale alla funzione di risposta dielettrica  $(\tilde{\epsilon} - 1)/4\pi$ , quindi (supponendo  $\hat{\alpha} = \alpha$  costante)

$$\tilde{\epsilon}(\omega) = 1 + \frac{4\pi N}{V}\alpha + \frac{4\pi N}{V} \frac{e^{*2}/\mu}{-\omega^2 - i\omega\gamma + \omega_0^2};$$

definendo  $\tilde{\epsilon}(0) = 1 + 4\pi N (\alpha + e^{*2}/\mu\omega_0^2)/V = \epsilon_0$ , e  $\tilde{\epsilon}(\omega \rightarrow \infty) = 1 + \frac{4\pi N}{V}\alpha$  possiamo riscrivere

$$\tilde{\epsilon}(\omega) = \epsilon_\infty + \frac{\omega_0^2(\epsilon_0 - \epsilon_\infty)}{-\omega^2 - i\omega\gamma + \omega_0^2}. \quad (3.24)$$

Ricavando parte reale ed immaginaria di  $\tilde{\epsilon}(\omega)$ , è possibile convincersi di come anche questo caso particolare soddisfi le relazioni di Kramers-Kronig<sup>9</sup>.

### 3.3 Propagazione nei dielettrici e polaritoni

#### A. Grandezze macroscopiche e corrispondenti atomici

Nel paragrafo 3.1.A abbiamo introdotto alcune grandezze (displacement, polarizzazione, induzione magnetica e magnetizzazione), assunte come descrizione della risposta di un mezzo all'applicazione di campi elettrici o magnetici. È utile mostrare come tali relazioni possano essere ricavate a partire dalle corrispondenti equazioni nel vuoto

$$\begin{aligned} \nabla \times \mathbf{B} - \frac{1}{c}\dot{\mathbf{E}} &= \frac{4\pi}{c}\mathbf{j} \\ \nabla \times \mathbf{E} + \frac{1}{c}\dot{\mathbf{B}} &= 0 \\ \nabla \cdot \mathbf{E} &= 4\pi\rho \\ \nabla \cdot \mathbf{B} &= 0 \end{aligned} \quad (3.25)$$

con l'introduzione di opportune medie sulle quantità calcolate a livello nanometrico.

Consideriamo ad esempio la terza delle (3.25): a livello atomico sarà presente in un solido oggetto di studio una densità di carica con variazioni molto rapide,  $\rho^m(\mathbf{r})$ , alla quale corrisponderà un campo elettrico che soddisfi  $\nabla \cdot \mathbf{E}^m = 4\pi\rho^m$ . Il nostro obiettivo è mostrare come si possano introdurre la polarizzazione  $\mathbf{P}$  ed il displacement  $\mathbf{D}$ , tali che  $\mathbf{D} = \mathbf{E} + 4\pi\mathbf{P}$  e  $\nabla \cdot \mathbf{D} = 0$ <sup>10</sup>.

<sup>9</sup>È però necessario correggere l'ipotesi di  $\hat{\alpha}$  costante, per evitare di avere un valore non nullo di  $\epsilon - 1$  per  $\omega \rightarrow \infty$ ; in effetti tale ipotesi ha senso solo per valori di frequenze inferiori di quelli tipici dei moti elettronici.

<sup>10</sup> $\mathbf{E}$  è una qualche forma di media macroscopica del campo elettrico, e si considera un campione globalmente neutro, così che una corrispondente media della densità di carica dia  $\rho = 0$ ,

A questo scopo introduciamo una funzione di *smearing*, che abbia come unici requisiti quelli di essere integrabile su tutto lo spazio, normalizzata a uno, definita positiva e nulla al di fuori di un certo raggio di *cutoff*, grande rispetto alle dimensioni interatomiche, ma piccolo rispetto alle distanze tipiche di eventuali campi applicati; richiediamo inoltre che sia pari, per convenienza in quel che segue, e che sia ragionevolmente liscia:

$$f(\mathbf{r}) \geq 0, \quad r > r_C \Rightarrow f(\mathbf{r}) = 0, \quad \int d\mathbf{r} f(\mathbf{r}) = 1, \quad f(-\mathbf{r}) = f(\mathbf{r});$$

funzioni adatte possono essere una gaussiana od una lorentziana, opportunamente normalizzate.

Possiamo quindi definire una media del campo elettrico (o delle altre grandezze atomiche) con un integrale della forma

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}) = \int d\mathbf{r}' f(\mathbf{r}') \mathbf{E}^m(\mathbf{r} - \mathbf{r}');$$

ricaviamo subito<sup>11</sup>

$$\nabla \cdot \mathbf{E}(\mathbf{r}) = \int d\mathbf{r}' f(\mathbf{r}') \nabla \cdot \mathbf{E}^m(\mathbf{r} - \mathbf{r}') = 4\pi \int d\mathbf{r}' f(\mathbf{r}') \rho^m(\mathbf{r} - \mathbf{r}'),$$

che corrisponde a  $\nabla \cdot \mathbf{D} = 0$  se e solo se

$$\int d\mathbf{r}' f(\mathbf{r}') \rho^m(\mathbf{r} - \mathbf{r}') = -\nabla \cdot \mathbf{P}(\mathbf{r}). \quad (3.26)$$

Si tratta quindi di trovare una definizione microscopica per la polarizzazione (che corrisponda ad una densità di momento di dipolo) che soddisfi la (3.26).

## B. Campo locale

Ammettendo che in risposta ad un campo esterno i costituenti atomici di un solido distorcano la loro configurazione dando origine ad una polarizzazione, e quindi ad un contributo medio al campo macroscopico all'interno del campione, bisogna anche considerare come tali componenti microscopiche rispondano al campo *locale*, e quindi su scala microscopica, che è diverso dal campo esterno applicato.

In pratica sullo ione considerato agisce un campo che è dato dal campo microscopico  $\mathbf{E}^m$ , meno il contributo dello ione stesso; conviene allora dividere lo spazio in una regione “vicina” di dimensioni dell'ordine di grandezza del raggio di *cutoff* introdotto nel paragrafo precedente, ed una regione “lontana” sulla quale possiamo senza problemi effettuare una procedura di media macroscopica; abbiamo così che il campo locale  $\mathbf{E}^{loc}(\mathbf{r})$  può essere scritto come<sup>12</sup>

$$\mathbf{E}^{loc}(\mathbf{r}) = \mathbf{E}_{near}^{loc}(\mathbf{r}) + \mathbf{E}_{far}^{micro}(\mathbf{r}) = \mathbf{E}_{near}^{loc}(\mathbf{r}) + \mathbf{E}_{far}^{macro}(\mathbf{r}) = \mathbf{E}(\mathbf{r}) + \mathbf{E}_{near}^{loc}(\mathbf{r}) - \mathbf{E}_{near}^{macro}(\mathbf{r}).$$

Il problema di ricavare la risposta di uno ione al campo macroscopico  $\mathbf{E}(\mathbf{r})$  si riduce quindi al calcolo dei contributi locale e macroscopico nella regione vicina. Scegliamo una regione a simmetria sferica, supponendo inoltre che dal punto di vista macroscopico la regione abbia

<sup>11</sup>Il gradiente è fatto rispetto a  $\mathbf{r}$  e quindi non si applica a  $f$ ,

<sup>12</sup>Il campo locale in un punto è dato dalla somma del campo microscopico locale (quindi senza il contributo dello ione in esame), sommato al campo microscopico nella regione distante; questo può essere senza problemi approssimato con una media macroscopica, analoga a quella per il calcolo di  $\mathbf{E}$  macroscopico, ma limitata ai contributi della regione lontana. Si può poi introdurre esplicitamente  $\mathbf{E}$ , a patto di sottrarre il contributo nella regione vicina, che è già calcolato nel termine locale.

polarizzazione costante  $\mathbf{P}(\mathbf{r})$ ; si può dimostrare che il campo all'interno di una sfera uniformemente polarizzata è  $-4\pi\mathbf{P}/3$ . Nei casi a simmetria elevata anche  $\mathbf{E}_{near}^{loc}$  si annulla<sup>13</sup>, così che

$$\mathbf{E}^{loc}(\mathbf{r}) = \mathbf{E}(\mathbf{r}) + \frac{4\pi}{3}\mathbf{P}(\mathbf{r});$$

introducendo la costante dielettrica  $\epsilon$ , tale che  $\mathbf{D} = \epsilon\mathbf{E}$ , così che  $\mathbf{P} = (\epsilon - 1)\mathbf{E}/4\pi$ , abbiamo la relazione

$$\mathbf{E}^{loc}(\mathbf{r}) = \frac{2 + \epsilon}{3}\mathbf{E}(\mathbf{r});$$

introducendo poi la polarizzabilità del mezzo come la risposta al campo *locale*<sup>14</sup>,  $\mathbf{P} = \frac{\alpha}{v}\mathbf{E}^{loc}$ , abbiamo

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} = \frac{4\pi}{3} \frac{\alpha}{v}, \quad (3.27)$$

che è la relazione di Clausius-Mossotti.

### C. Accoppiamento fotone-fonone

Consideriamo un modello semplificato di solido cristallino, che possiamo ottenere introducendo il concetto di campo locale nell'oscillatore di Drude-Lorentz, paragrafo 3.2.D: il ragionamento è identico, solo che la risposta del sistema (polarizzabilità atomica e distorsione del dipolo) è legata al campo locale e non al campo elettrico esterno, considerando già l'equazione in spazio reciproco

$$\hat{P} = \frac{N}{V} \left( \alpha_{el} + \frac{e^{*2}/\mu}{-\omega^2 - i\omega\gamma + \omega_0^2} \right) \left( \hat{E} + \frac{4\pi}{3}\hat{P} \right); \quad (3.28)$$

siamo quindi di fronte ad una "condizione autoconsistente" per la polarizzazione, che è determinata dalla risposta ad un campo locale che a sua volta dipende dalla polarizzazione. Conviene a questo punto osservare che la (3.28) descrive la polarizzazione in risposta al campo locale, e che  $N/V = n/v$ , numero di dipoli per cella elementare: la polarizzabilità di ogni cella elementare è quindi

$$\alpha(\omega) = n \left( \alpha_{el} + \frac{e^{*2}/\mu}{-\omega^2 - i\omega\gamma + \omega_0^2} \right),$$

e possiamo utilizzare la relazione di Clausius-Mossotti (3.27) per scrivere

$$\frac{\epsilon(\omega) - 1}{\epsilon(\omega) + 2} = \frac{4\pi}{3} \frac{\alpha(\omega)}{v},$$

che è utile scrivere in funzione dei valori asintotici

$$\frac{\epsilon(0) - 1}{\epsilon(0) + 2} = \frac{4\pi}{3} \frac{n}{v} \left( \alpha_{el} + \frac{e^{*2}}{\mu\omega_0^2} \right) \Rightarrow \epsilon_0 = \frac{1 + \frac{8\pi}{3} \frac{n}{v} (\alpha_{el} + e^{*2}/\mu\omega_0^2)}{1 - \frac{4\pi}{3} \frac{n}{v} (\alpha_{el} + e^{*2}/\mu\omega_0^2)}$$

$$\frac{\epsilon(\infty) - 1}{\epsilon(\infty) + 2} = \frac{4\pi}{3} \frac{n}{v} \alpha_{el} \Rightarrow \epsilon_\infty = \frac{1 + \frac{8\pi}{3} \frac{n}{v} \alpha_{el}}{1 - \frac{4\pi}{3} \frac{n}{v} \alpha_{el}},$$

<sup>13</sup>Il potenziale elettrico in  $\mathbf{r}$  dovuto ad un dipolo  $\mathbf{p}$  situato in  $\mathbf{r}'$  è uguale a  $\phi(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{r}'} \mathbf{p} \cdot \left( \nabla_{\frac{1}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}} \right)$ ; possiamo centrare in zero il punto in cui stiamo calcolando il campo locale, così da avere  $\phi = \sum_{\mathbf{r}'} \mathbf{p} \cdot \left( \nabla_{\frac{1}{r'}} \right) = (\mathbf{p} \cdot \mathbf{r}')/r'^3$ . Il campo elettrico  $\mathbf{E} = -\nabla\phi$ , cioè  $E_\beta = \sum_{\alpha} \sum_{\mathbf{r}'} p_\alpha \frac{3r'_\alpha r'_\beta - r'^2 \delta_{\alpha\beta}}{r'^5} = \sum_{\alpha} L_{\alpha\beta} p_\alpha$ ; la simmetria cubica del sistema impone che il tensore  $L_{\alpha\beta}$  sia diagonale e abbia i termini sulla diagonale uguali. Ma  $\text{Tr} \underline{\underline{L}} = \sum_{\mathbf{r}'} -\frac{3}{r'^3} + \frac{3}{r'^5} \sum_{\alpha} r'^2_\alpha = 0$ , quindi nel caso cubico  $\underline{\underline{L}} = 0$ , ed il campo locale calcolato sulla regione vicina è sempre nullo.

<sup>14</sup>La polarizzabilità è definita in genere come il coefficiente dello sviluppo lineare di un *momento di dipolo* in funzione del campo applicato; per avere una definizione dimensionalmente coerente con questa convenzione definiamo  $\alpha/v$  il coefficiente lineare della polarizzazione in funzione del campo locale, dove  $v$  è il volume di una cella elementare: in altre parole definiamo  $\alpha$  come la polarizzabilità di una cella elementare.

come

$$\frac{\epsilon(\omega) - 1}{\epsilon(\omega) + 2} = \frac{\epsilon_\infty - 1}{\epsilon_\infty + 2} + \frac{\omega_0^2}{-\omega^2 - i\omega\gamma + \omega_0^2} \left[ \frac{\epsilon_0 - 1}{\epsilon_0 + 2} - \frac{\epsilon_\infty - 1}{\epsilon_\infty + 2} \right],$$

da cui, definendo  $\omega_T^2 = \omega_0^2 (\epsilon_\infty + 2) / (\epsilon_0 + 2)$  e con un po' di algebra

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_\infty + \frac{\omega_T^2 (\epsilon_0 - \epsilon_\infty)}{-\omega^2 - i\omega\gamma + \omega_T^2},$$

una relazione analoga a quella per l'oscillatore di Drude-Lorentz, tranne che per la diversa definizione dei termini  $\epsilon_\infty$ ,  $\epsilon_0$ ,  $\omega_T$ .

La propagazione di un'onda elettromagnetica in un mezzo continuo dipende essenzialmente dalla funzione di risposta dielettrica  $\epsilon(\omega)$ ; in questo caso abbiamo mostrato come l'andamento di tale funzione dipenda in modo complesso dall'accoppiamento del campo elettromagnetico con i modi normali del mezzo, e dall'effetto del campo locale, che è in grado di "spostare" la frequenza propria dell'oscillatore di Lorentz. Dato che la propagazione dell'onda si accompagna all'eccitazione di modi vibrazionali parliamo di *polaritoni* come dei modi accoppiati fotone-fonone.

#### D. Polaritoni ed equazioni di Fresnel

Nel paragrafo precedente abbiamo mostrato come la costante dielettrica dipenda dalle proprietà vibrazionali del reticolo (o più in generale dalle eccitazioni elementari del campione, fononiche od elettroniche); in effetti, tramite le relazioni di Kramers-Kronig, la risposta dispersiva è legata a quella dissipativa. In questo paragrafo ricaveremo invece, considerando la funzione dielettrica complessa  $\underline{\underline{\epsilon}}$  come dato di partenza, i modi consentiti per la propagazione di onde elettromagnetiche inomogenee della forma

$$\mathbf{F}_{\mathbf{k},\omega}(\mathbf{x}, t) = \text{Re} [\mathbf{F}_0 \exp [i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{x} - \omega t)]], \quad (3.29)$$

con  $\mathbf{F}_0$  e  $\mathbf{k} = \mathbf{k}_1 + i\mathbf{k}_2$  complessi, in un mezzo neutro ( $\rho = 0$ ) ed elettricamente anisotropo (considereremo  $\underline{\underline{\epsilon}}$  e  $\underline{\underline{\sigma}}$  come quantità tensoriali, mentre porremo  $\underline{\underline{\mu}} = \mu \mathbf{1}$ ). Si dimostrano facilmente le seguenti relazioni (analoghe tensoriali delle (3.14)):

$$\begin{aligned} \mathbf{k} \times \mathbf{H}_0 + \frac{\omega}{c} \mathbf{D}_0 &= -i \frac{4\pi}{c} \underline{\underline{\sigma}} \mathbf{E}_0 \\ \mathbf{k} \times \mathbf{E}_0 - \frac{\omega\mu}{c} \mathbf{H}_0 &= 0 \\ \mathbf{k} \cdot \mathbf{D}_0 &= 0 \\ \mathbf{k} \cdot \mathbf{B}_0 &= 0. \end{aligned} \quad (3.30)$$

Moltiplicando vettorialmente per  $\mathbf{k}$  la seconda relazione, e sostituendo nella prima relazione  $\mathbf{k} \times \mathbf{H}_0$ , otteniamo l'equazione delle onde<sup>15</sup>,

$$-(\mathbf{k} \cdot \mathbf{k}) \mathbf{E}_0 + (\mathbf{k} \cdot \mathbf{E}_0) \mathbf{k} + \left( \frac{\mu}{c^2} \underline{\underline{\epsilon}} + i \frac{4\pi\mu}{c^2} \frac{\underline{\underline{\sigma}}}{\omega} \right) \omega^2 \mathbf{E}_0 = 0. \quad (3.31)$$

Introducendo la funzione dielettrica complessa la (3.31) corrisponde al sistema di tre equazioni lineari nelle componenti del campo elettrico

$$-E_i^0 \sum_j k_j^2 + \frac{\omega^2}{c^2} \sum_j \tilde{\epsilon}_{ij}(\omega, \mathbf{k}) E_j^0 + k_i \sum_j k_j E_j^0 = 0;$$

soluzioni non banali esistono solo quando si annulla il determinante dei coefficienti

$$\left\| \frac{\omega^2}{c^2} \tilde{\epsilon}_{ij}(\omega, \mathbf{k}) + k_i k_j - \delta_{ij} \sum_m k_m^2 \right\| = 0. \quad (3.32)$$

Questa equazione (di Fresnel) impone che per una data frequenza siano possibili soluzioni della forma (3.29) solo per determinate direzioni del vettore d'onda (complesso)  $\mathbf{k}$ , e quindi rappresenta la formulazione più generale della relazione di dispersione dei polaritoni.

<sup>15</sup>Negli anisotropi il campo elettrico può non essere ortogonale al vettore d'onda, quindi si conserva il termine con  $(\mathbf{k} \cdot \mathbf{E}_0)$ .

### E. Modi trasversali e longitudinali per l'oscillatore di Lorentz

Consideriamo un'onda armonica,  $\mathbf{w} = \mathbf{p}e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$ ; possiamo distinguere due casi limite

▷ ONDA TRASVERSALE ( $\mathbf{p} \perp \mathbf{k}$ ): si ha  $\nabla \times \mathbf{w} \propto \mathbf{k} \times \mathbf{p} \neq 0$  e  $\nabla \cdot \mathbf{w} \propto \mathbf{k} \cdot \mathbf{p} = 0$

▷ ONDA LONGITUDINALE ( $\mathbf{p} \parallel \mathbf{k}$ ): si ha  $\nabla \times \mathbf{w} \propto \mathbf{k} \times \mathbf{p} = 0$  e  $\nabla \cdot \mathbf{w} \propto \mathbf{k} \cdot \mathbf{p} \neq 0$ .

Un'onda elettromagnetica deve però soddisfare anche le equazioni di Maxwell, che nel caso di una soluzione di prova tipo onda piana si riducono alle (3.30), ed abbiamo quindi la condizione  $\mathbf{k} \cdot \mathbf{D}_0 = 0$ , che (per un'onda longitudinale, con  $\mathbf{k} \parallel \mathbf{D}_0$ ) può essere soddisfatta solo per  $\mathbf{D}_0 = 0$ , ovvero

$$\epsilon(\omega_L) = 0.$$

Una condizione per avere onde trasversali nel limite  $\omega \rightarrow 0$  si ha considerando il limite elettrostatico dell'equazione di Maxwell  $\nabla \times \mathbf{E} + \frac{1}{c}\dot{\mathbf{B}} = 0$ , nel nostro caso  $\mathbf{k} \times \mathbf{E}_0 = 0$ , che unita alla condizione di ortogonalità tra  $\mathbf{k}$  ed  $\mathbf{E}_0$ , impone  $\mathbf{E} = 0$ , condizione soddisfatta solo quando

$$\epsilon(\omega_T) \rightarrow \infty.$$

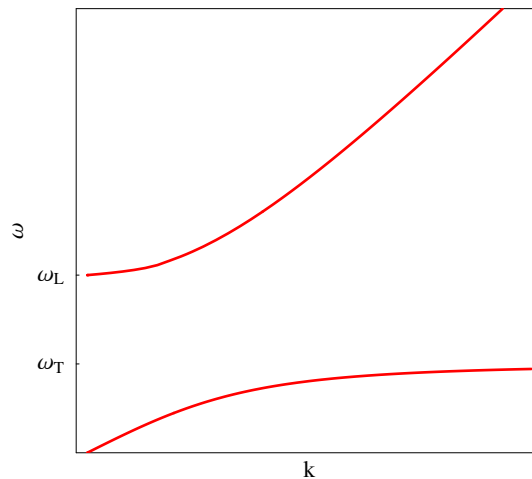
Nel caso dell'oscillatore di Lorentz, con l'effetto del campo locale e considerando il caso ideale  $\gamma \rightarrow 0$ , abbiamo

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_\infty + \frac{\omega_T^2(\epsilon_0 - \epsilon_\infty)}{-\omega^2 + \omega_T^2},$$

che tende ad infinito per  $\omega \rightarrow \omega_T$ , e a zero per

$$\omega_L^2 = \omega_T^2 \frac{\epsilon_0}{\epsilon_\infty},$$

che costituisce la relazione di Lyddane-Sachs-Teller.



**Figura 3.4:** Relazione di dispersione dei polaritoni per un oscillatore di Lorentz con  $\gamma \rightarrow 0$ .

Una soluzione esatta del problema (che non comprenda l'approssimazione elettrostatica) si può avere utilizzando l'equazione di Fresnel (3.32), che nel caso specifico dell'oscillatore di Lorentz si semplifica enormemente<sup>16</sup>:

$$\frac{\omega^2}{c^2} \tilde{\epsilon}(\omega) = \sum_m k_m^2.$$

<sup>16</sup>Il sistema è isotropo, quindi il tensore dielettrico è diagonale; il campo elettrico è parallelo al displacement, e quindi le soluzioni sono tutte trasversali.



Prendendo poi il limite  $\gamma \rightarrow 0$ , così da avere una funzione dielettrica reale, e quindi vettore d'onda reale, abbiamo la relazione di dispersione

$$k = \frac{\omega}{c} \sqrt{\epsilon(\omega)},$$

che è tracciata in figura 3.4. Lo spettro che si ottiene è molto più ricco dell'unico valore possibile di frequenza  $\omega \rightarrow \omega_T$  previsto nel caso di approssimazione elettrostatica: per ogni valore di vettore d'onda  $k$  sono possibili due soluzioni: abbiamo una branca fononica, che tende a  $\omega_T$  per grandi valori del vettore d'onda, ed una branca fotonica, che tende ad una dispersione lineare  $kc = \omega\sqrt{\epsilon_\infty}$ , tipica delle onde elettromagnetiche nei mezzi non dispersivi.



# Capitolo 4

## Superconduttività

### 4.1 Descrizione fenomenologica della superconduttività

#### A. Dati sperimentali

Già nel 1911 Onnes osservò che la resistività del mercurio raffreddato sotto ai  $4.2\text{ K}$  scendeva ad un valore troppo basso per essere rilevabile; successivamente si osservò che parecchi elementi e composti mostravano questo brusco abbassamento della resistività al di sotto di una certa temperatura critica  $T_C$ . Un modo per registrare resistività molto basse è quello di realizzare una spira circolare in materiale superconduttore, applicare un campo magnetico mentre la spira è sopra alla  $T_C$ , raffreddare sotto alla  $T_C$  e rimuovere il campo. Per la legge di Faraday-Lenz (equivalente integrale della equazione di Maxwell  $\nabla \times \mathbf{E} + \frac{1}{c}\dot{\mathbf{B}} = 0$ ) nel circuito viene indotta una corrente  $I_0$ , in modo tale da conservare il campo all'interno della spira; la corrente che percorre la spira tende a decrescere secondo la relazione<sup>1</sup>

$$I(t) = I_0 e^{-Rt/L}. \quad (4.1)$$

Un'altra proprietà caratteristica dei superconduttori è la presenza di una discontinuità nel calore specifico in corrispondenza della temperatura critica, fatto che caratterizza la transizione conduttore-superconduttore come una transizione termodinamica di seconda specie. Al di sotto di  $T_C$ , il contributo elettronico al calore specifico decresce esponenzialmente con l'inverso della temperatura,  $c_e \propto e^{-A/k_B T}$ .

Infine, i superconduttori sono caratterizzati da un perfetto diamagnetismo (effetto Meissner-Ochsenfeld), cioè per  $T < T_C$  il campo magnetico all'interno di un superconduttore è sempre nullo. Questa è una proprietà aggiuntiva rispetto alla resistività nulla, come si può osservare considerando il seguente esperimento mentale: ipotizziamo che un superconduttore sia caratterizzato unicamente da conduttività infinita; consideriamo un circuito  $C$  interno alla massa del superconduttore, per la legge di Faraday-Lenz la corrente che scorre lungo il circuito è proporzionale alla variazione del flusso del campo nel tempo,

$$IR = \oint_C \mathbf{E} \cdot d\mathbf{l} = -\frac{1}{c} \Phi(\dot{\mathbf{B}});$$

se la resistenza è nulla, il flusso del campo non cambia nel tempo, e di conseguenza il campo all'interno del campione è costante.

Se raffreddiamo un campione massiccio di superconduttore sotto alla sua  $T_C$  ed applichiamo un campo magnetico, questo verrà "espulso" dal solido, che avrà al suo interno campo nullo; rimuovendo il campo esterno, il campo all'interno del campione continuerà ad essere

<sup>1</sup>Il circuito genera un campo magnetico  $B(\mathbf{r}) = I \oint_C \frac{d\mathbf{l} \times \mathbf{r}}{r^3}$ ; il flusso del campo attraverso una superficie  $S$  che ha il circuito come contorno è  $\Phi(\mathbf{B}) = I \int_S d\mathbf{S} \cdot \oint_C \frac{d\mathbf{l} \times \mathbf{r}}{r^3} = I c L$ . Dato che  $\oint_C \mathbf{E} \cdot d\mathbf{l} = l E = \frac{l}{\Sigma} \rho I = -\frac{d}{dt} \frac{1}{c} \Phi(\mathbf{B}) = -\dot{I} L$ , dove  $l$  è la lunghezza del circuito,  $\Sigma$  la sezione del conduttore,  $L$  l'autoinduzione del circuito,  $\rho$  la resistività. La (4.1) segue integrando  $RI = -\dot{I}L$ .

0. Se invece applichiamo il campo a temperatura superiore a  $T_C$ , questo penetrerà all'interno del campione; raffreddando sotto a  $T_C$  il materiale (che non ha altre proprietà oltre ad una resistività nulla) conserverà un campo magnetico al suo interno che (per la discussione sopra esposta) continuerà ad essere presente anche dopo che sia rimosso il campo esterno. Abbiamo così realizzato due stati diversi per il superconduttore sotto a  $T_C$ , semplicemente cambiando l'ordine con cui abbiamo applicato il campo ed abbassato la temperatura: lo stato di superconduzione non sarebbe dunque uno stato in senso termodinamico.

Sperimentalmente si verifica che all'interno di un campione superconduttore il campo è sempre nullo, così che si conferma la natura di stato termodinamico di equilibrio per lo stato superconduttore; questo effetto può essere descritto come un comportamento perfettamente diamagnetico, con  $\chi = -1$ , così che per un campo esterno  $\mathbf{H}^{ext}$ , all'interno del campione si determina una magnetizzazione  $4\pi\mathbf{M} = -\mathbf{H}^{ext}$ ,  $\mathbf{B} = 0$ . Mantenere questo stato ha un costo in termini di energia del campo magnetico, che deve essere compensato da una qualche forma di stabilizzazione del sistema superconduttore rispetto allo stato normale; si prevede quindi che esista un valore critico del campo esterno oltre il quale diventi più conveniente lo stato non superconduttore. Si verifica in effetti che esiste un campo critico  $H_C$ , dipendente dalla temperatura, al di sopra del quale non è possibile mantenere lo stato di superconduzione.

## B. Equazioni di London

Partendo dalle osservazioni sperimentali è possibile ricavare una descrizione fenomenologica della superconduttività; assumendo che gli elettroni che partecipano ad una supercorrente possano essere adeguatamente descritti come particelle libere<sup>2</sup>, l'equazione del moto si può scrivere come  $m\dot{\mathbf{v}} = -e\mathbf{E}$ , cioè ( $n$  è la densità di elettroni che partecipano alla superconduzione)

$$\mathbf{j} = \frac{ne^2}{m}\mathbf{E};$$

utilizzando questo risultato possiamo scrivere

$$0 = \nabla \times \mathbf{E} + \frac{1}{c}\dot{\mathbf{B}} = \frac{d}{dt} \left( \frac{m}{ne^2} \nabla \times \mathbf{j} + \frac{1}{c}\mathbf{B} \right).$$

Integrando questa equazione si ottiene

$$\frac{m}{ne^2} \nabla \times \mathbf{j} + \frac{1}{c}\mathbf{B} = K,$$

che può essere combinata con l'equazione di Maxwell<sup>3</sup>

$$\nabla \times \mathbf{B} = \frac{4\pi}{c}\mathbf{j}; \quad (4.2)$$

utilizzando le relazioni dell'appendice A.1 otteniamo che<sup>4</sup>

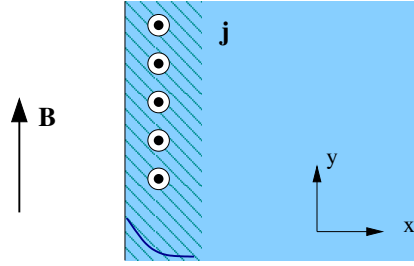
$$\nabla \times \nabla \times \mathbf{B} = -\nabla^2 \mathbf{B} = \frac{4\pi}{c} \nabla \times \mathbf{j} = \frac{4\pi ne^2}{cm} \left( K - \frac{1}{c}\mathbf{B} \right).$$

Vedremo ora come sia possibile ottenere delle soluzioni in accordo con l'effetto Meissner-Ochsenfeld ponendo  $K = 0$ . Consideriamo per esempio una geometria con un semispazio

<sup>2</sup>Rimuovendo i termini di scattering dalle equazioni semiclassiche si avrebbe una variazione costante del momento cristallino, e quindi un andamento oscillatorio degli elettroni.

<sup>3</sup>Consideriamo la variazione del displacement nel tempo trascurabile; questo assunto non ha importanza in quel che segue. Inoltre utilizziamo il campo  $\mathbf{B}$  anziché  $\mathbf{H}$  perchè stiamo studiando correnti *microscopiche*; diversamente, dovremmo scrivere  $\nabla \times \mathbf{H} = 0$ , e considerare la magnetizzazione derivante da correnti microscopiche pari al rotore della magnetizzazione, arrivando quindi al medesimo risultato.

<sup>4</sup> $\nabla \cdot \mathbf{B} = 0$



**Figura 4.1:** Geometria per il calcolo della profondità di penetrazione di London.

occupato da un solido superconduttore, con un campo uniforme  $\mathbf{B} = \{B_x^0, B_y^0, B_z^0\}$  alla superficie esterna (figura 4.1). Per ognuna delle tre componenti ci si trova a risolvere un'equazione differenziale della forma

$$\frac{\partial^2 f}{\partial x^2} = a + bf, \quad (4.3)$$

con  $a = -\frac{4\pi ne^2}{cm}K$  e  $b = \frac{4\pi ne^2}{c^2 m}$ . Come è possibile mostrare per differenziazione, una soluzione della (4.3), con condizioni al contorno  $f(0) = c$  e  $f'(0) = d$  è

$$f(x) = \frac{1}{2b} \left[ -2a + \left( a + bc + \sqrt{bd} \right) e^{\sqrt{b}x} + \left( a + bc - \sqrt{bd} \right) e^{-\sqrt{b}x} \right]:$$

per ottenere che il campo si annulli per  $x \rightarrow \infty$  occorre porre  $a = 0$ ,  $d = -\sqrt{bc}$ . Abbiamo di conseguenza ricavato la condizione  $K = 0$ , e (imponendo la continuità di  $\mathbf{B}$  alla superficie)

$$B_i(x) = B_i^0 e^{-x/\Lambda}, \quad \Lambda = \sqrt{\frac{c^2 m}{4\pi ne^2}},$$

ed inserendo questa soluzione nella (4.2)

$$\mathbf{j} = \frac{4\pi}{c\Lambda} e^{-x/\Lambda} \{0, -B_z^0, B_y^0\}. \quad (4.4)$$

Abbiamo così ricavato due importanti risultati<sup>5</sup>: in primo luogo, un set di due equazioni (equazioni di London)

$$\boxed{\begin{aligned} \mathbf{j} &= \frac{ne^2}{m} \mathbf{E} \\ \nabla \times \mathbf{j} &= -\frac{ne^2}{mc} \mathbf{B} \end{aligned}} \quad (4.5)$$

che descrivono due importanti proprietà fenomenologiche dei superconduttori, e che devono essere tra i risultati di qualsiasi teoria microscopica che si proponga di razionalizzare i fenomeni legati a questa classe di materiali; in secondo luogo, abbiamo ricavato quanto il campo magnetico esterno penetri all'interno di un superconduttore, e come si originino delle correnti superficiali parallele alla superficie, in grado di schermare efficacemente il campo: la profondità di penetrazione di London  $\Lambda$  varia a seconda del materiale e della temperatura, ma per  $T$  ragionevolmente inferiori a  $T_C$  è dell'ordine di poche centinaia di Å.

### C. Analisi termodinamica

È interessante studiare le proprietà termodinamiche macroscopiche di un sistema superconduttore; l'energia libera di Gibbs all'interno di un campo magnetico  $H$  sarà<sup>6</sup>

$$G = U + pV - MVH - TS,$$

<sup>5</sup>Risultati simili possono essere ottenuti per geometrie più complesse di quella considerata, che comunque è una buona approssimazione di un campione massivo con una superficie ragionevolmente regolare, immerso in un campo magnetico altrettanto regolare.

<sup>6</sup>Alla consueta espressione  $U + pV - TS$  aggiungiamo il termine dovuto all'interazione con il campo magnetico,  $-MVH$  (energia di interazione tra il dipolo  $MV$  ed il campo  $H$ ).

così che (trascurando il termine  $pV$ ) potremo scrivere il differenziale di  $G(T, H)$  come

$$dG = -SdT - MVdH.$$

Possiamo ora considerare il confine di fase tra lo stato normale (n) e superconduttore (s), nel piano  $H - T$ , ottenendo così la curva  $H_C(T)$ : al confine di fase il  $\Delta G$  per la transizione  $n \rightarrow s$  è uguale a zero, così che il bordo di fase è definito implicitamente dalla condizione  $\Delta G(H, T) = 0$ , e troviamo

$$\frac{dH_C}{dT} = -\frac{\partial \Delta G / \partial T}{\partial \Delta G / \partial H} = -\frac{S_s - S_n}{M_s V_s - M_n V_n} = \frac{1}{V} \frac{S_n - S_s}{M_s - M_n}$$

dove abbiamo anche sfruttato il fatto che la transizione non comporta modifiche strutturali, e quindi avviene a volume costante.

Sfruttando poi il fatto che  $4\pi M_s = -H$  e  $M_n \approx 0$  ricaviamo il  $\Delta S$  della trasformazione:

$$S_s - S_n = \frac{V}{4\pi} H_C \frac{dH_C}{dT}, \quad (4.6)$$

così che il calore latente  $Q = T\Delta S$  è

$$Q = VT \frac{H_C}{4\pi} \frac{dH_C}{dT}. \quad (4.7)$$

Dato che  $dH_C/dT$  è sempre negativo, la (4.6) mostra come  $S_s < S_n$ , cioè come la fase superconduttiva sia più "ordinata" di quella normale. La (4.7) mostra invece come il calore latente sia zero quando  $H \rightarrow 0$ .

Calcoliamo ora la variazione di calore specifico:  $C_p = (\partial(U + pV) / \partial T)_p$ <sup>7</sup>, quindi

$$C_p = \frac{d}{dT} (G + TS) = \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_p + S + T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_p = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_p.$$

Dalla (4.6) ricaviamo quindi la differenza di calore specifico,

$$C_p^s - C_p^n = \frac{VT}{4\pi} \left( H_C \frac{d^2 H_C}{dT^2} + \left( \frac{dH_C}{dT} \right)^2 \right);$$

per  $H = 0$ ,  $T = T_C$  otteniamo la differenza in corrispondenza della transizione, in assenza di campo,

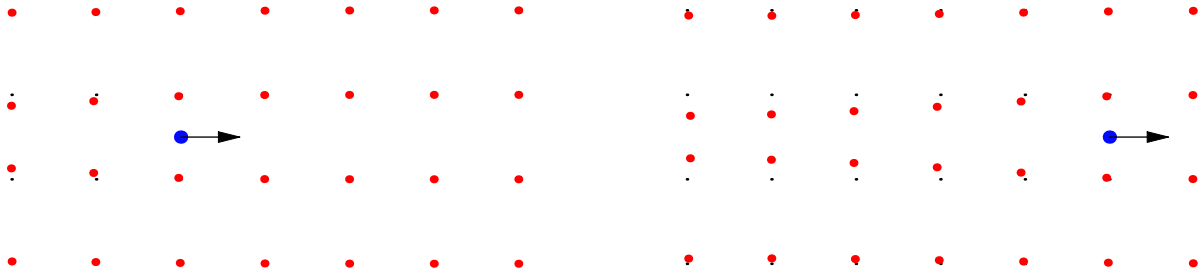
$$c_p^s - c_p^n = \frac{T}{4\pi} \left( \frac{dH_C}{dT} \right)^2.$$

## 4.2 Teoria BCS

### A. Coppie di Cooper

Come mostreremo in questo paragrafo, la presenza di una pur debole interazione attrattiva tra elettroni determina l'instabilità dello stato fondamentale di un gas di elettroni; una possibile fonte di interazione attrattiva può essere spiegata come un'interazione ritardata, mediata da vibrazioni del reticolo: osserviamo infatti (in una descrizione puramente classica) che al passaggio di un elettrone negativo, gli ioni del reticolo tenderanno a spostarsi dalla loro posizione di equilibrio, formando un accumulo di carica positiva, che è in grado di esercitare una forza attrattiva sugli altri elettroni.

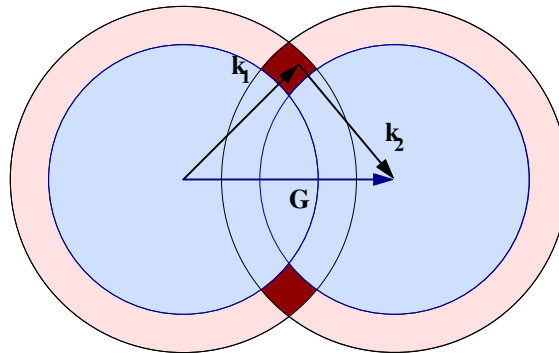
<sup>7</sup>Scriviamo per esteso l'entalpia per non fare confusione con il campo magnetico  $H$ .



**Figura 4.2:** Simulazione del passaggio di un elettrone (in blu) all'interno di un reticolo di ioni positivi (in rosso) legati da un potenziale armonico smorzato alle loro posizioni di equilibrio (in nero). Il ritardo nella risposta del reticolo dipende dalla massa degli ioni e dalla velocità dell'elettrone.

Come è mostrato in figura 4.2, la risposta del reticolo è ritardata rispetto al passaggio dell'elettrone, per via dell'inerzia dei pesanti ioni positivi; di conseguenza il secondo elettrone percepisce la forza attrattiva solo quando quello che ha causato la deformazione è ormai sufficientemente lontano da non interagire più in modo repulsivo per via del potenziale coulombiano schermato. Da un punto di vista quantomeccanico l'interazione può essere interpretata come uno "scambio" di momento tra i due elettroni, mediato da vibrazioni reticolari.

Consideriamo lo stato fondamentale di un gas di elettroni liberi ed indipendenti, con tutti i livelli all'interno della sfera di Fermi occupati; aggiungiamo ora una coppia di elettroni, con momento  $\mathbf{k}_1$  e  $\mathbf{k}_2$ , ed energie  $\epsilon^0(\mathbf{k}_1)$  e  $\epsilon^0(\mathbf{k}_2)$  appena superiori ad  $\epsilon_F$ ; affinché sia conservato il momento cristallino totale, deve però essere  $\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2 = \mathbf{G}$ .



**Figura 4.3:** Volume dello spazio delle fasi disponibile che soddisfa le condizioni di conservazione del momento cristallino e dell'energia, per due elettroni con  $\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2 = \mathbf{G}$ .

L'interazione mediata da un fonone comporta la conservazione dell'energia totale della coppia (che quindi può variare per ciascun elettrone su una scala di  $\hbar\omega_D$ , energia tipica di un fonone), mentre il momento cristallino deve essere conservato. Questi due vincoli di conservazione riducono sensibilmente la frazione di spazio delle fasi disponibile come nuovo stato dopo l'evento di scattering, che è massimo (figura 4.3) per  $\mathbf{G} = 0$ ; il principio di esclusione di Pauli garantisce che non possa avvenire che per interazioni successive uno dei due elettroni perda energia fino ad avere un'energia minore di  $\epsilon_F$ <sup>8</sup>. Il problema si riduce quindi alla soluzione dell'equazione di Schroedinger

$$-\frac{\hbar^2}{2m} (\nabla_1^2 + \nabla_2^2) |\Psi\rangle + V(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) |\Psi\rangle = E |\Psi\rangle. \quad (4.8)$$

La funzione d'onda può essere costruita nel caso più generale a partire da stati di onde piane,

<sup>8</sup>In effetti, questa è l'unico ruolo giocato dagli altri elettroni in questo esperimento ideale: il problema è equivalente a quello di due elettroni interagenti, con un potenziale effettivo nello spazio reciproco che gli impedisce di assumere momento  $k < k_F$ .

come

$$\langle \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2 | \Psi \rangle = \frac{1}{L^3} \sum_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2} g(\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2) e^{i\mathbf{k}_1 \cdot \mathbf{r}_1} e^{i\mathbf{k}_2 \cdot \mathbf{r}_2};$$

la conservazione del momento totale impone che  $g(\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2) = \delta_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}} \delta_{\mathbf{k}_2, -\mathbf{k}} g(\mathbf{k})$ , la conservazione dell'energia ed il principio di esclusione di Pauli che

$$k < k_F \vee k > \sqrt{2m(\epsilon_F + \hbar\omega_D)/\hbar^2} \Rightarrow g(\mathbf{k}) = 0,$$

così che

$$\langle \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2 | \Psi \rangle = \frac{1}{L^3} \sum_{\mathbf{k}} g(\mathbf{k}) e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)}. \quad (4.9)$$

È comodo definire  $g(\mathbf{k})$  in modo che sia pari ( $g(-\mathbf{k}) = g(\mathbf{k})$ )<sup>9</sup>, ma questo fa sì che la parte spaziale della funzione d'onda (4.9) sia simmetrica:

$$\langle \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1 | \Psi \rangle = \frac{1}{L^3} \sum_{\mathbf{k}} g(\mathbf{k}) e^{-i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)} = \frac{1}{L^3} \sum_{\mathbf{k}} g(-\mathbf{k}) e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)} = \langle \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2 | \Psi \rangle;$$

di conseguenza, la parte di spin deve essere antisimmetrica, così che la funzione d'onda è di singoletto.

Inserendo nell'equazione di Schroedinger (4.8) abbiamo

$$\frac{1}{L^3} \sum_{\mathbf{k}} \left[ \left( \frac{2\hbar^2 k^2}{2m} - E \right) g(\mathbf{k}) e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)} + V(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) g(\mathbf{k}) e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)} \right] = 0;$$

moltiplicando per  $e^{-i\mathbf{k}' \cdot (\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)}/L^3$  ed integrando su  $\mathbf{r}_1$  e  $\mathbf{r}_2$ <sup>10</sup> otteniamo

$$\left( \frac{2\hbar^2 k^2}{2m} - E \right) g(\mathbf{k}) + \frac{1}{L^3} \sum_{\mathbf{k}'} V_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} g(\mathbf{k}') = 0,$$

$$V_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} = \frac{1}{L^3} \int d^3\mathbf{r}_1 d^3\mathbf{r}_2 e^{-i\mathbf{k}' \cdot (\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)} V(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)}; \quad (4.10)$$

costruiamo un modello elementare supponendo che l'elemento di matrice del potenziale di interazione in spazio reciproco,  $V_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'}$  sia negativo e costante,  $V_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} = -V_0 < 0$ . Possiamo così scrivere

$$g(\mathbf{k}) = \frac{A}{\frac{2\hbar^2 k^2}{2m} - E}, \quad A = \frac{V_0}{L^3} \sum_{\mathbf{k}'} g(\mathbf{k}');$$

sommando su  $\mathbf{k}$  otteniamo

$$\sum_{\mathbf{k}} g(\mathbf{k}) = \sum_{\mathbf{k}'} g(\mathbf{k}') \sum_{\mathbf{k}} \left( \frac{2\hbar^2 k^2}{2m} - E \right)^{-1} \frac{V_0}{L^3},$$

così da ottenere, semplificando,

$$1 = \frac{V_0}{L^3} \sum_{\mathbf{k}} \left( \frac{2\hbar^2 k^2}{2m} - E \right)^{-1};$$

la somma si estende solo agli stati per cui  $g(\mathbf{k}) \neq 0$ , e su un solo tipo di spin (ovvero sulle coppie di elettroni ( $\mathbf{k} \uparrow, -\mathbf{k} \downarrow$ )). Trasformando la sommatoria in un integrale, e passando ad un integrale sulle energie

$$\sum_{\mathbf{k}} \left( \frac{2\hbar^2 k^2}{2m} - E \right)^{-1} = L^3 \int_{\epsilon_F}^{\epsilon_F + \hbar\omega_D} \frac{D(\epsilon)}{2} \frac{1}{2\epsilon - E} d\epsilon \approx L^3 \frac{D(\epsilon_F)}{4} \ln \frac{2\epsilon_F + 2\hbar\omega_D - E}{2\epsilon_F - E};$$

<sup>9</sup>Con  $g(-\mathbf{k}) = -g(\mathbf{k})$  avremmo una funzione d'onda antisimmetrica, ma romperemmo la simmetria di inversione dello spazio reciproco.

<sup>10</sup>Stiamo ricavando l'equazione di Schroedinger in spazio reciproco.



se ora esprimiamo l'energia della coppia di elettroni  $E$  come la somma di  $2\epsilon_F$  (l'energia che si avrebbe aggiungendo al sistema due elettroni non interagenti) e di un termine di eccesso  $\varepsilon$ , otteniamo

$$1 = V_0 \frac{D(\epsilon_F)}{4} \ln \frac{\varepsilon - 2\hbar\omega_D}{\varepsilon},$$

cioè

$$\varepsilon = \frac{2\hbar\omega_D}{1 - \exp[4/V_0 D(\epsilon_F)]} \approx -2\hbar\omega_D \exp[-4/V_0 D(\epsilon_F)]$$

L'energia della coppia di elettroni è quindi inferiore a quella di due elettroni liberi: in altre parole, in presenza di una debole interazione attrattiva, il gas di elettroni liberi diventa instabile rispetto alla formazione di coppie legate.

## B. Stato fondamentale BCS

L'abbassamento di energia conseguente alla formazione di una coppia di Cooper (paragrafo 4.2.A) provoca in effetti la formazione di numerose coppie, che però non possono essere trattate come oggetti indipendenti, ma interagiscono fortemente in ragione del principio di esclusione di Pauli.

Per affrontare questo problema è utile introdurre un formalismo che consiste in una forma rudimentale di seconda quantizzazione: definiamo  $|1\mathbf{k}\rangle$  e  $|0\mathbf{k}\rangle$  i ket corrispondenti alla coppia di Cooper ( $\mathbf{k} \uparrow, -\mathbf{k} \downarrow$ ) rispettivamente occupata e non occupata<sup>11</sup>; lo stato più generale per una coppia è dato dalla combinazione lineare

$$|\mathbf{k}\rangle = u_{\mathbf{k}} |0\mathbf{k}\rangle + v_{\mathbf{k}} |1\mathbf{k}\rangle,$$

dove  $|u_{\mathbf{k}}|^2$  e  $|v_{\mathbf{k}}|^2$  rappresentano rispettivamente la probabilità che la coppia sia assente o presente (così che, per normalizzare la funzione d'onda, deve essere  $|u_{\mathbf{k}}|^2 + |v_{\mathbf{k}}|^2 = 1$ ). Per semplicità supporremo che i due parametri della combinazione lineare siano reali. Lo stato fondamentale del sistema può essere rappresentato dal prodotto dei ket di singola "particella",

$$|BCS\rangle = \prod_{\mathbf{k}} [u_{\mathbf{k}} |0\mathbf{k}\rangle + v_{\mathbf{k}} |1\mathbf{k}\rangle].$$

Introduciamo poi degli operatori di creazione ed annichilazione, che possono essere rappresentati con le matrici di Pauli (appendice A.5); non si ha però alcun guadagno nell'introdurre questa rappresentazione, ed è più conveniente restare ad un livello più formale definendo gli operatori tramite la loro azione su un set completo di kets. Definiamo quindi

$$a_{\mathbf{k}} |0\mathbf{k}\rangle = 0, \quad a_{\mathbf{k}} |1\mathbf{k}\rangle = |0\mathbf{k}\rangle, \quad a_{\mathbf{k}}^\dagger |1\mathbf{k}\rangle = 0, \quad a_{\mathbf{k}}^\dagger |0\mathbf{k}\rangle = |1\mathbf{k}\rangle,$$

da cui tra l'altro seguono le relazioni

$$a_{\mathbf{k}}^\dagger a_{\mathbf{k}}^\dagger = a_{\mathbf{k}} a_{\mathbf{k}} = 0, \quad \{a_{\mathbf{k}}, a_{\mathbf{k}}^\dagger\} = 1.$$

Utilizzando questi operatori possiamo descrivere lo scattering da  $(\mathbf{k} \uparrow, -\mathbf{k} \downarrow)$  a  $(\mathbf{k}' \uparrow, -\mathbf{k}' \downarrow)$  tramite l'operatore  $a_{\mathbf{k}'}^\dagger a_{\mathbf{k}}$ ; considerando il corrispondente guadagno in energia  $V_{\mathbf{k},\mathbf{k}'} \approx -V_0$  avremo che  $-\frac{V_0}{L^3} L a_{\mathbf{k}'}^\dagger a_{\mathbf{k}}$  descriverà il contributo dovuto al termine  $\mathbf{k} \rightarrow \mathbf{k}'$ , e

$$H = -\frac{V_0}{L^3} \sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} a_{\mathbf{k}'}^\dagger a_{\mathbf{k}} \quad (4.11)$$

<sup>11</sup>In rappresentazione delle posizioni si può pensare  $|1(\mathbf{k})\rangle$  come la funzione d'onda a due particelle  $\langle \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2 | 1(\mathbf{k}) \rangle = \frac{1}{L^3 \sqrt{2}} [e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)} + e^{-i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)}]$ , mentre il ket per la coppia non occupata corrisponderà a due elettroni non vincolati.

descrive il guadagno complessivo<sup>12</sup>; la sommatoria comprende sia i termini  $\mathbf{k} \rightarrow \mathbf{k}'$  che  $\mathbf{k}' \rightarrow \mathbf{k}$ , e si estende su una crosta sferica per  $\pm \hbar\omega_D$  attorno ad  $\epsilon_F$ . Possiamo ora calcolare<sup>13</sup>

$$\begin{aligned} \langle BCS | H | BCS \rangle &= -\frac{V_0}{L^3} \prod_{\mathbf{p}} [u_{\mathbf{p}} \langle 0\mathbf{p} | + v_{\mathbf{p}} \langle 1\mathbf{p} |] \sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} a_{\mathbf{k}'}^\dagger a_{\mathbf{k}} \prod_{\mathbf{q}} [u_{\mathbf{q}} |0\mathbf{q}\rangle + v_{\mathbf{q}} |1\mathbf{q}\rangle] = \\ &= -\frac{V_0}{L^3} \sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \prod_{\mathbf{p} \neq \mathbf{k}'} [u_{\mathbf{p}} \langle 0\mathbf{p} | + v_{\mathbf{p}} \langle 1\mathbf{p} |] v_{\mathbf{k}'} \langle 0\mathbf{k}' | v_{\mathbf{k}} |0\mathbf{k}\rangle \prod_{\mathbf{q} \neq \mathbf{k}} [u_{\mathbf{q}} |0\mathbf{q}\rangle + v_{\mathbf{q}} |1\mathbf{q}\rangle] = \\ &= -\frac{V_0}{L^3} \sum_{\mathbf{k}} \left[ \sum_{\mathbf{k}' \neq \mathbf{k}} u_{\mathbf{k}'} v_{\mathbf{k}'} v_{\mathbf{k}} u_{\mathbf{k}} + v_{\mathbf{k}}^2 \right] = -\frac{V_0}{L^3} \sum_{\mathbf{k}'\mathbf{k}}' u_{\mathbf{k}'} v_{\mathbf{k}'} v_{\mathbf{k}} u_{\mathbf{k}}; \end{aligned}$$

abbiamo eliminato il termine per  $\mathbf{k} = \mathbf{k}'$  perchè (come si vede dalla (4.10)) corrisponde ad un termine costante del potenziale in spazio diretto, che possiamo senz'altro porre uguale a zero.

Introducendo poi un termine di energia cinetica per lo stato  $\mathbf{k}$ ,  $2\xi_{\mathbf{k}} = 2(\hbar^2 k^2/2m - \epsilon_F^0)$ , possiamo scrivere l'energia totale dello stato fondamentale BCS come

$$W_{BCS} = 2 \sum_{\mathbf{k}} v_{\mathbf{k}}^2 \xi_{\mathbf{k}} - \frac{V_0}{L^3} \sum_{\mathbf{k}'\mathbf{k}}' u_{\mathbf{k}'} v_{\mathbf{k}'} v_{\mathbf{k}} u_{\mathbf{k}}, \quad (4.12)$$

energia che dobbiamo minimizzare rispetto alle ampiezze di probabilità di occupazione  $v_{\mathbf{k}}$  e  $u_{\mathbf{k}}$ . Evitiamo di dovere impostare il problema con i moltiplicatori di Lagrange (bisogna garantire la normalizzazione degli stati di ogni coppia), definendo  $v_{\mathbf{k}} = \cos \theta_{\mathbf{k}}$  e  $u_{\mathbf{k}} = \sin \theta_{\mathbf{k}}$ , in modo da avere il vincolo  $v_{\mathbf{k}}^2 + u_{\mathbf{k}}^2 = 1$  automaticamente incorporato.

La (4.12) diventa così

$$W_{BCS} = 2 \sum_{\mathbf{k}} \xi_{\mathbf{k}} \cos^2 \theta_{\mathbf{k}} - \frac{V_0}{4L^3} \sum_{\mathbf{k}'\mathbf{k}}' \sin 2\theta_{\mathbf{k}} \sin 2\theta_{\mathbf{k}'},$$

e la condizione di minimizzazione il fatto che si verifichi per ogni  $\mathbf{k}$

$$0 = \frac{\partial W_{BCS}}{\partial \theta_{\mathbf{k}}} = -\xi_{\mathbf{k}} \sin 2\theta_{\mathbf{k}} - \frac{V_0}{2L^3} \cos 2\theta_{\mathbf{k}} \sum_{\mathbf{k}'}' \sin 2\theta_{\mathbf{k}'}, \quad \xi_{\mathbf{k}} \tan 2\theta_{\mathbf{k}} = -\frac{V_0}{2L^3} \sum_{\mathbf{k}'}' \sin 2\theta_{\mathbf{k}'};$$

definendo

$$\Delta = \frac{V_0}{L^3} \sum_{\mathbf{k}'}' v_{\mathbf{k}'} u_{\mathbf{k}'} = \frac{V_0}{2L^3} \sum_{\mathbf{k}'}' \sin 2\theta_{\mathbf{k}'}, \quad E_{\mathbf{k}} = \sqrt{\xi_{\mathbf{k}}^2 + \Delta^2}$$

scriviamo  $\tan 2\theta_{\mathbf{k}} = -\Delta/\xi_{\mathbf{k}}$ , e da identità trigonometriche elementari troviamo

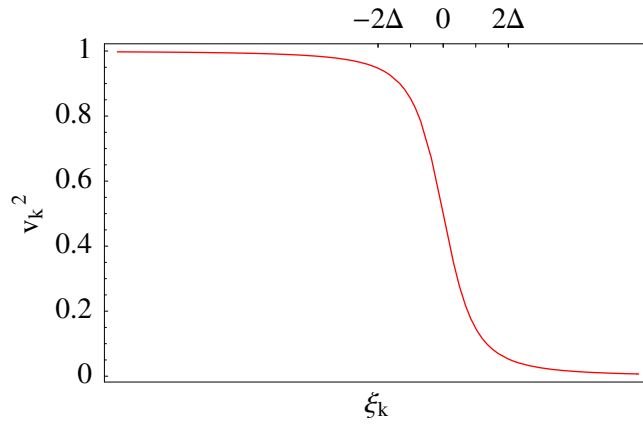
$$t = \tan^2 2\theta_{\mathbf{k}} = \frac{4 \sin^2 \theta_{\mathbf{k}} \cos^2 \theta_{\mathbf{k}}}{(2 \cos^2 \theta_{\mathbf{k}} - 1)^2} = \frac{4x(1-x)}{(2x-1)^2},$$

che si risolve come

$$v_{\mathbf{k}}^2 = \cos^2 \theta_{\mathbf{k}} = \frac{1}{2} \left( 1 - \frac{1}{\sqrt{1+t}} \right) = \frac{1}{2} \left( 1 - \frac{\xi_{\mathbf{k}}}{E_{\mathbf{k}}} \right). \quad (4.13)$$

<sup>12</sup>Quando diciamo che "lo scattering  $\mathbf{k} \rightarrow \mathbf{k}'$  comporta un guadagno di energia" occorre precisare i termini: cerchiamo un autostato di (4.11), e quindi l'operatore  $a_{\mathbf{k}'}^\dagger a_{\mathbf{k}}$  lascia invariato lo stato fondamentale del sistema; parlando di scattering non intendiamo quindi un'evoluzione della funzione d'onda, che passa dall'essere la coppia  $(\mathbf{k} \uparrow, -\mathbf{k} \downarrow)$  occupata a quella  $(\mathbf{k}' \uparrow, -\mathbf{k}' \downarrow)$ , ma piuttosto della possibilità di mescolare i due stati, con un conseguente guadagno energetico.

<sup>13</sup>In questa notazione  $\mathbf{k}$  va considerato come un indice di particella, nel senso che  $a_{\mathbf{k}}$  agisce solo sui ket  $|\mathbf{k}\rangle$ , e come l'identità sui ket diversi (nel senso del paragrafo 1.1.H, è l'estensione allo spazio prodotto dell'operatore definito sullo spazio di singola particella di indice  $\mathbf{k}$ ); anche i prodotti scalari si riconducono ad un prodotto di prodotti scalari tra stati di singola particella (ad esempio,  $\langle 1\mathbf{k} | \langle 0\mathbf{k}' | |1\mathbf{k}\rangle |1\mathbf{k}'\rangle = \langle 1\mathbf{k} | |1\mathbf{k}\rangle \langle 0\mathbf{k}' | |1\mathbf{k}'\rangle = 1 \cdot 0 = 0$ ).



**Figura 4.4:** Andamento della (4.13).

L'andamento della funzione è rappresentato in figura 4.4, ed è evidente l'analogia con la funzione di Fermi-Dirac a temperatura finita. Un'analisi più approfondita permette di mostrare come sia molto simile alla funzione FD calcolata alla temperatura di transizione  $T_C$ . Possiamo ora inserire i valori calcolati di  $v_k$  nella (4.12), ottenendo

$$W_{BCS}^0 = \sum_{\mathbf{k}} \left(1 - \frac{\xi_{\mathbf{k}}}{E_{\mathbf{k}}}\right) \xi_{\mathbf{k}} - \Delta \sum_{\mathbf{k}} v_{\mathbf{k}} u_{\mathbf{k}} = \sum_{\mathbf{k}} \left(1 - \frac{\xi_{\mathbf{k}}}{E_{\mathbf{k}}}\right) \xi_{\mathbf{k}} - \frac{\Delta^2 L^3}{V_0}.$$

L'energia di condensazione (differenza tra  $W_{BCS}$  e l'energia dello stato fondamentale non superconduttore,  $W_n^0 = \sum_{k < k_F} 2\xi_k$ ) si ottiene scrivendo

$$\begin{aligned} W_{BCS}^0 &= 2 \sum_{\mathbf{k}} v_{\mathbf{k}}^2 \xi_{\mathbf{k}} - \frac{\Delta^2 L^3}{V_0} = 2 \sum_{k < k_F} v_{\mathbf{k}}^2 \xi_{\mathbf{k}} + 2 \sum_{k > k_F} v_{\mathbf{k}}^2 \xi_{\mathbf{k}} - \frac{\Delta^2 L^3}{V_0} = \\ &= 2 \sum_{k < k_F} (1 - u_{\mathbf{k}}^2) \xi_{\mathbf{k}} + 2 \sum_{k > k_F} v_{\mathbf{k}}^2 \xi_{\mathbf{k}} - \frac{\Delta^2 L^3}{V_0} = W_n^0 - 2 \sum_{k < k_F} u_{\mathbf{k}}^2 \xi_{\mathbf{k}} + 2 \sum_{k > k_F} v_{\mathbf{k}}^2 \xi_{\mathbf{k}} - \frac{\Delta^2 L^3}{V_0}; \end{aligned}$$

le due sommatorie possono essere calcolate passando agli integrali in energia: il procedimento è piuttosto noioso, ed il risultato (approssimando la densità di stati nella crosta  $\pm \hbar\omega_D$  con quella ad  $\epsilon_F$ ) risulta essere

$$W_{BCS}^0 - W_n^0 = -\frac{1}{4} D(\epsilon_F) \Delta^2 L^3.$$

Per  $\Delta \neq 0$  abbiamo quindi un guadagno energetico nella transizione dallo stato normale a quello superconduttore.

### C. Stati eccitati e apertura del gap

Per calcolare l'energia del primo stato eccitato del sistema, occorre calcolare la minima energia necessaria a rompere una coppia di Cooper; per questo, riscriviamo<sup>14</sup>

$$\begin{aligned} W_{BCS}^0 &= 2 \sum_{\mathbf{k}} v_{\mathbf{k}}^2 \xi_{\mathbf{k}} - \frac{\Delta^2 L^3}{V_0} = 2 \sum_{\mathbf{k}} v_{\mathbf{k}}^2 (u_{\mathbf{k}}^2 - v_{\mathbf{k}}^2) E_{\mathbf{k}} - \frac{\Delta^2 L^3}{V_0} = \\ &= -2 \sum_{\mathbf{k}} v_{\mathbf{k}}^4 E_{\mathbf{k}} + \Delta \sum_{\mathbf{k}} v_{\mathbf{k}} u_{\mathbf{k}} - \frac{\Delta^2 L^3}{V_0} = -2 \sum_{\mathbf{k}} v_{\mathbf{k}}^4 E_{\mathbf{k}}; \end{aligned}$$

<sup>14</sup>Ricordiamo che  $v_{\mathbf{k}}^2 = \frac{1}{2} \left(1 - \frac{\xi_{\mathbf{k}}}{E_{\mathbf{k}}}\right)$ ,  $u_{\mathbf{k}}^2 = \frac{1}{2} \left(1 + \frac{\xi_{\mathbf{k}}}{E_{\mathbf{k}}}\right)$ , quindi  $u_{\mathbf{k}}^2 - v_{\mathbf{k}}^2 = \xi_{\mathbf{k}}/E_{\mathbf{k}}$ , e  $2u_{\mathbf{k}}v_{\mathbf{k}} = \Delta/E_{\mathbf{k}}$ , e la definizione di  $\Delta = \frac{V_0}{L^3} \sum_{\mathbf{k}'} v_{\mathbf{k}'} u_{\mathbf{k}'}$ .

la rottura di una coppia di Cooper equivale a porre uguale a zero  $v_{\mathbf{k}}$ , per uno stato precedentemente occupato ( $v_{\mathbf{k}} = 1$ ), così che la differenza di energia tra i due stati risulta essere

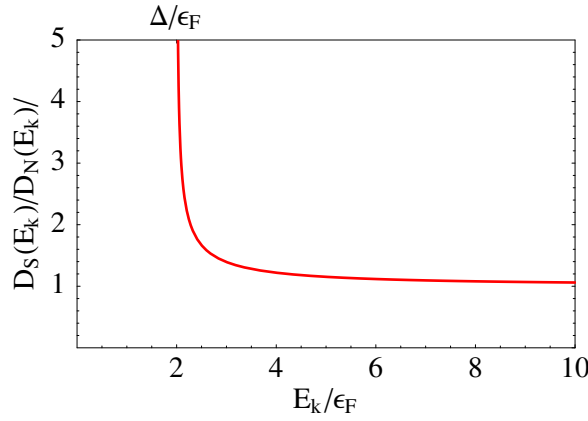
$$W_{BCS}^1 - W_{BCS}^0 = 2E_{\mathbf{k}} = 2\sqrt{\xi_{\mathbf{k}}^2 + \Delta^2} : \quad (4.14)$$

il minimo di energia si ha eccitando una coppia con  $\xi_{\mathbf{k}} = 0$ , e quindi si dimostra l'esistenza di un gap di ampiezza  $2\Delta$ .

Possiamo anche immaginare di aggiungere un solo elettrone allo stato fondamentale BCS; dalla equazione (4.14) ricaviamo che ciascuno degli elettroni ottenuti dalla rottura di una coppia ha energia  $\sqrt{\xi_{\mathbf{k}}^2 + \Delta^2}$ , così che possiamo ricavare che l'elettrone aggiunto incrementa di almeno  $\Delta$  l'energia di  $W_{BCS}^0$ . I livelli possibili per un elettrone aggiuntivo hanno energie della forma<sup>15</sup>

$$E_{\mathbf{k}} = \sqrt{\left(\frac{\hbar^2 k^2}{2m} - \epsilon_F\right)^2 + \Delta^2}, \quad (4.15)$$

ed è possibile ricavare la densità di stati, che ha un polo per  $E_{\mathbf{k}} = \Delta$ , e tende alla densità di stati di elettrone libero per  $E_{\mathbf{k}} \gg \Delta$  (figura 4.5).



**Figura 4.5:** Andamento della densità di stati per un elettrone “iniettato” in un sistema nello stato fondamentale BCS, riferita alla DOS per un elettrone libero.

Per finire, è utile trovare un'espressione esplicita per il gap  $\Delta$ , che gioca un ruolo tanto importante nella teoria: dalla definizione  $\Delta = \frac{V_0}{L^3} \sum_{\mathbf{k}'} v_{\mathbf{k}'} u_{\mathbf{k}'}$  e dall'identità  $2u_{\mathbf{k}} v_{\mathbf{k}} = \Delta/E_{\mathbf{k}}$  ricaviamo la condizione

$$\Delta = \frac{V_0}{2L^3} \sum_{\mathbf{k}} \frac{\Delta}{\sqrt{\xi_{\mathbf{k}}^2 + \Delta^2}},$$

da cui, passando all'integrale,

$$\begin{aligned} 1 &= \frac{V_0}{2L^3} \int_{\epsilon_F - \hbar\omega_D}^{\epsilon_F + \hbar\omega_D} \frac{L^3 D(\epsilon)}{2} \frac{1}{\sqrt{(\epsilon - \epsilon_F)^2 + \Delta^2}} d\epsilon = \frac{V_0}{2} \int_{-\hbar\omega_D}^{\hbar\omega_D} \frac{D(\epsilon + \epsilon_F)}{2} \frac{1}{\sqrt{\epsilon^2 + \Delta^2}} d\epsilon \approx \\ &\approx V_0 \frac{D(\epsilon_F)}{2} \int_0^{\hbar\omega_D} \frac{1}{\sqrt{\epsilon^2 + \Delta^2}} d\epsilon = V_0 \frac{D(\epsilon_F)}{2} \operatorname{arcsinh} \frac{\hbar\omega_D}{\Delta}, \end{aligned}$$

cioè

$$\Delta = \hbar\omega_D / \sinh(2/V_0 D(\epsilon_F)) \approx 2\hbar\omega_D e^{-2/V_0 D(\epsilon_F)}. \quad (4.16)$$

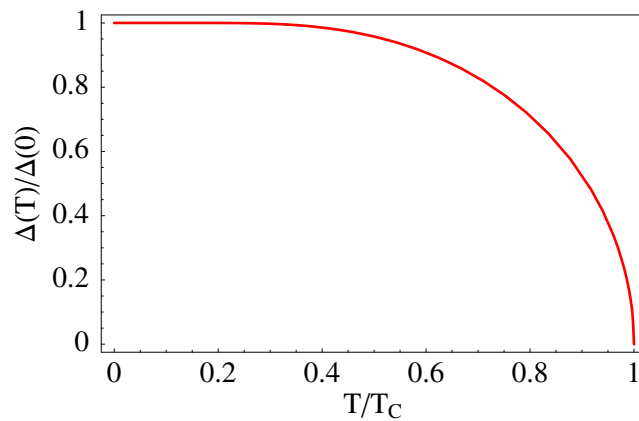
<sup>15</sup>Si può descrivere l'aggiunta di un elettrone da un punto di vista *many body*, dicendo che l'energia complessiva del sistema incrementa di  $\epsilon$ , oppure in un'ottica di elettroni indipendenti dire che l'elettrone aggiuntivo ha energia  $\epsilon$ . In ogni caso la (4.15) è concettualmente diversa dall'energia necessaria a rompere una coppia di Cooper, e rappresenta piuttosto una sorta di “affinità elettronica” del sistema.

Tale funzione non è sviluppabile in serie di Taylor per  $V_0 \rightarrow 0$  (la funzione complessa  $e^{-1/z}$  non è analitica in  $z = 0$ ), e questo è un indizio del fatto che la teoria BCS non possa essere ottenuta da uno sviluppo perturbativo.

Il gap  $\Delta$  può essere misurato sperimentalmente in molti modi, per iniezione di cariche, spettroscopicamente, ed osservando come l'andamento esponenziale del contributo elettronico al calore specifico sia in accordo con la presenza di una regione di energie proibite al di sopra dello stato fondamentale.

#### D. Superconduttori a $T \neq 0K$ , temperatura critica.

All'aumentare della temperatura, vi è una probabilità non nulla di trovare elettroni nello stato non superconduttore, ovvero di avere coppie di Cooper che si rompono. Inoltre è possibile mostrare come il gap  $\Delta$  diminuisca con la temperatura, annullandosi in corrispondenza di  $T_C$ , quando lo spettro continuo di un conduttore normale viene recuperato.



**Figura 4.6:** Andamento del gap in funzione della temperatura normalizzata rispetto alla  $T_C$ , normalizzato rispetto al gap a  $0K$ . La teoria BCS prevede un andamento universale per questa curva.

Tale dipendenza viene calcolata piuttosto semplicemente nella teoria BCS, introducendo nell'equazione autoconsistente per  $\Delta$  la probabilità alla Fermi-Dirac di trovare occupato il livello di elettrone libero  $E_{\mathbf{k}} = \sqrt{\left(\frac{\hbar^2 k^2}{2m} - \epsilon_F\right)^2 + \Delta^2}$ , e di conseguenza di trovare vuota la coppia di Cooper  $|\mathbf{k}\rangle$ . Tale probabilità è<sup>16</sup>

$$f(\xi_{\mathbf{k}}, T) = \frac{1}{\exp\left(\frac{\sqrt{\xi_{\mathbf{k}}^2 + \Delta^2}}{k_B T}\right) + 1},$$

e quindi la probabilità di trovare occupata la coppia  $(\mathbf{k} \uparrow, -\mathbf{k} \downarrow)$  è  $1 - 2f(\xi_{\mathbf{k}}, T)$ <sup>17</sup>. Ricaviamo quindi

$$\Delta = \frac{V_0}{L^3} \sum_{\mathbf{k}'} v_{\mathbf{k}'} u_{\mathbf{k}'} [1 - 2f(\xi_{\mathbf{k}}, T)] = \frac{V_0}{2L^3} \sum_{\mathbf{k}} \frac{\Delta}{\sqrt{\xi_{\mathbf{k}}^2 + \Delta^2}} [1 - 2f(\xi_{\mathbf{k}}, T)],$$

$$1 = \frac{V_0}{2L^3} \int_{\epsilon_F - \hbar\omega_D}^{\epsilon_F + \hbar\omega_D} \frac{L^3 D(\epsilon)}{2} \frac{1 - 2f(\epsilon - \epsilon_F, T)}{\sqrt{(\epsilon - \epsilon_F)^2 + \Delta^2}} d\epsilon = \frac{V_0}{2} \int_{-\hbar\omega_D}^{\hbar\omega_D} \frac{D(\epsilon + \epsilon_F)}{2} \frac{1 - 2f(\epsilon, T)}{\sqrt{\epsilon^2 + \Delta^2}} d\epsilon :$$

<sup>16</sup>Il potenziale chimico viene introdotto nella derivazione della funzione di Fermi-Dirac come un moltiplicatore di Lagrange, per normalizzare la distribuzione di probabilità. In questo caso non c'è un vincolo di numero di particelle costante (che vengono "prodotte" per rottura di coppie di Cooper), e quindi  $\mu = 0$ .

<sup>17</sup>La coppia esiste solo se entrambi i livelli  $\mathbf{k}$  e  $-\mathbf{k}$  di elettrone singolo sono liberi: di conseguenza  $p(\text{coppia occupata}) = (1 - f(\xi_{\mathbf{k}}, T))(1 - f(\xi_{-\mathbf{k}}, T)) \approx 1 - 2f(\xi_{\mathbf{k}}, T)$ , considerando come indipendenti gli stati di occupazione dei due livelli e scartando il termine quadratico.

l'andamento di  $\Delta$  in funzione di  $T$  (figura 4.6) si ricava dalla soluzione (numerica) di

$$\frac{2}{V_0 D(\epsilon_F)} = \int_0^{\hbar\omega_D} \frac{1 - 2f(\epsilon, T)}{\sqrt{\epsilon^2 + \Delta^2}} d\epsilon. \quad (4.17)$$

La (4.17) comprende come caso particolare anche quella per  $T = 0K$ , visto che in tal caso  $f(\epsilon) = 0$ .

Imponendo  $\Delta = 0$ , troviamo un'espressione per la temperatura critica,

$$\frac{2}{V_0 D(\epsilon_F)} = \int_0^{\hbar\omega_D} \frac{\tanh \epsilon/2k_B T_C}{\epsilon} d\epsilon,$$

che possiamo approssimare<sup>18</sup> come

$$1 = \frac{V_0 D(\epsilon_F)}{2} \ln \frac{1.14\hbar\omega_D}{k_B T_C}, \quad k_B T_C = 1.14\hbar\omega_D \exp[-2/V_0 D(\epsilon_F)]. \quad (4.18)$$

Confrontando le espressioni per il gap (4.16) e per la temperatura critica (4.18) si nota come  $\Delta(0) = 1.76 k_B T_C$ , e come siano entrambi proporzionali alla frequenza di Debye  $\omega_D$ ; questa proporzionalità ci fa da un lato riflettere su quanto peso si trovi ad avere nella teoria un parametro che abbiamo scelto come stima (piuttosto arbitraria) della massima energia per un fonone coinvolto in un processo di interazione elettrone-elettrone, e su come la teoria andrebbe elaborata per considerare in modo più dettagliato lo spettro vibrazionale del materiale oggetto di studio; d'altra parte, dato che le frequenze vibrazionali sono proporzionali a  $1/\sqrt{M}$  dove  $M$  è la massa degli ioni, prevediamo che per diversi isotopi dello stesso elemento dobbiamo avere una variazione di  $T_C$  e  $\Delta$  con  $M^{-1/2}$ . Questa dipendenza, verificata in modo più o meno quantitativo per elementi diversi, è comunque una dimostrazione del ruolo delle vibrazioni reticolari alla base del potenziale attrattivo  $V_0$ .

## E. Supercorrenti

La teoria fin qui sviluppata permette di ottenere accordo quantitativo accettabile per molti parametri di un superconduttore, ma non spiega ancora come lo stato fondamentale BCS possa sostenere delle correnti senza dissipazione.

Se  $n_s/2$  è la densità di coppie di Cooper che partecipano ad una supercorrente di densità  $\mathbf{j}_s$ , avremo<sup>19</sup>

$$\mathbf{j}_s = -n_s e \mathbf{v}, \quad m \mathbf{v} = \hbar \mathbf{k};$$

in altre parole, ogni elettrone che prende parte alla supercorrente deve subire una variazione di vettore d'onda pari a

$$\mathbf{k} = -\frac{m}{n_s e \hbar} \mathbf{j}_s,$$

così che la corrispondente coppia di Cooper dovrà subirne una di  $\mathbf{K} = 2\mathbf{k}$ , così che dovremo descrivere il passaggio di corrente come una trasformazione della coppia

$$(\mathbf{k} \uparrow, -\mathbf{k} \downarrow) \Rightarrow \left( \mathbf{k} + \frac{\mathbf{K}}{2} \uparrow, -\mathbf{k} + \frac{\mathbf{K}}{2} \downarrow \right);$$

la parte spaziale della nuova funzione d'onda si può scrivere (sul modello della (4.9)) come

$$\langle \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2 | \Psi, \mathbf{K} \rangle = \frac{1}{L^3} \sum_{\mathbf{k}} g(\mathbf{k}) e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)} e^{i\mathbf{K}/2 \cdot (\mathbf{r}_1 + \mathbf{r}_2)} = \frac{1}{L^3} e^{i\mathbf{K} \cdot \mathbf{R}} \sum_{\mathbf{k}} g(\mathbf{k}) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}},$$

<sup>18</sup>Riscriviamo l'integrale come  $\int_0^{\hbar\omega_D/2k_B T} \frac{\tanh y}{y} dy$ ; la tangente iperbolica tende rapidamente ad 1, così che per  $\hbar\omega_D/2k_B T \gg 1$  l'integrale tenderà all'integrale di  $1/y$  a meno di una costante, e sarà quindi uguale a  $C + \ln \hbar\omega_D/2k_B T$ , dove la costante si può calcolare in modo da tenere conto dell'errore compiuto nell'integrazione per piccoli  $y$ . Chiaramente questo sviluppo è valido per  $\hbar\omega_D/2k_B T \gg 1$ .

<sup>19</sup>Continuamo ad utilizzare una terminologia da elettroni liberi, anche se il procedimento ha un certo grado di arbitrarietà.

introducendo la coordinata del centro di massa,  $\mathbf{R} = \mathbf{r}_1 + \mathbf{r}_2/2$ , e quella interna alla coppia  $\mathbf{r} = \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2$ . Dato che il potenziale di interazione dipende in effetti solo dalla distanza tra gli elettroni della coppia,  $V(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = V(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) = V(\mathbf{r})$ , e che l'effetto della corrente è solo l'introduzione di un fattore di fase, ininfluente al fine del calcolo degli elementi di matrice

$$V_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'}(\mathbf{K}) = \langle \mathbf{k}', \mathbf{K} | V | \mathbf{k}, \mathbf{K} \rangle = \frac{1}{L^6} \int d^3\mathbf{R} d^3\mathbf{r} e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{k}')\cdot\mathbf{r}} V(\mathbf{r}) e^{i(\mathbf{K}-\mathbf{K})\cdot\mathbf{R}} = V_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'}(\mathbf{0}).$$

Di conseguenza, il solo effetto della corrente è la traslazione di  $\mathbf{K}/2$  dello spazio reciproco, ma tutte le proprietà dello stato fondamentale (incluso il gap  $\Delta$ ) rimangono invariate; l'unico modo di cambiare lo stato energetico del sistema è quello di eccitarlo attraverso il gap: se le collisioni inelastiche con i fononi non sono in grado di fornire questa energia, la supercorrente non potrà essere degradata, mentre le collisioni elastiche (che pure potrebbero cambiare la velocità delle coppie di Cooper) devono soddisfare un requisito di quantizzazione del flusso magnetico (paragrafo 4.2.G), che diminuisce drasticamente la probabilità di questi eventi<sup>20</sup>.

D'altra parte, se l'energia cinetica di una coppia di Cooper supera il valore di  $2\Delta$ , è prevedibile la rottura della coppia ed il collasso della supercorrente; la variazione di energia cinetica per un elettrone della coppia è

$$\frac{\hbar^2(\mathbf{k} + \mathbf{K}/2)^2}{2m} - \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = \frac{\hbar^2 K^2}{8m} + \frac{\hbar^2 \mathbf{k} \cdot \mathbf{K}}{2m} \approx \frac{\hbar^2 k_F K}{2m},$$

in prima approssimazione, considerando solo gli elettroni nelle vicinanze di  $k_F$ <sup>21</sup>. Di conseguenza se

$$2\Delta \leq 2\delta E \approx 2 \frac{\hbar^2 k_F}{2m} \frac{2m}{n_s e \hbar} = \frac{2\hbar k_F}{n_s e} j_s,$$

così che possiamo stimare l'esistenza di una corrente critica pari a

$$j_C \approx \frac{\Delta n_s e}{\hbar k_F}.$$

Possiamo ricavare il campo critico nel caso di un conduttore cilindrico massiccio, percorso da corrente nel senso della lunghezza: per il teorema di Ampère (forma integrale della equazione di Maxwell  $\nabla \times \mathbf{H} = \frac{4\pi}{c} \mathbf{j}$ ) abbiamo che

$$\oint \mathbf{H} \cdot d\mathbf{l} = \frac{4\pi}{c} \int \mathbf{j} \cdot d\mathbf{S};$$

scegliendo come circuito di integrazione una circonferenza sulla superficie del cavo, per la simmetria del problema il campo sarà costante e parallelo alla superficie, quindi  $\oint \mathbf{H} \cdot d\mathbf{l} = 2\pi r H$ . Per quanto riguarda la corrente, possiamo considerare (in analogia con quanto ricavato dalle equazioni di London (4.4)) un decadimento esponenziale dalla superficie,  $j(r') = j_0 e^{-(r-r')/\Lambda_L}$ , ricavando<sup>22</sup>

$$2\pi r H = \frac{4\pi}{c} 2\pi r \Lambda_L j_0 :$$

il campo critico è quello che corrisponde alla corrente critica indotta,

$$H_C = \frac{4\pi}{c} \Lambda_L j_C = \frac{4\pi}{c} \Lambda_L \frac{\Delta n_s e}{\hbar k_F}.$$

<sup>20</sup>La spiegazione proposta è solo qualitativa, e non molto convincente: in effetti il gap è più piccolo di  $\hbar\omega_D$ , e quindi esistono fononi con energia sufficiente a rompere una coppia di Cooper. Una giustificazione rigorosa della persistenza delle supercorrenti richiede un trattamento formale molto più completo, e mostra come l'alto grado di coerenza dello stato BCS renda necessaria l'interruzione della supercorrente su scala macroscopica, con un costo energetico molto più elevato.

<sup>21</sup>Sono quelli cruciali nella formazione dello stato fondamentale BCS, e sono anche quelli per i quali è maggiore la variazione di energia cinetica.

<sup>22</sup> $\int \mathbf{j} \cdot d\mathbf{S} = 2\pi j_0 \int_0^r r' e^{-(r-r')/\Lambda_L} dr' = 2\pi j_0 e^{-r/\Lambda_L} \left[ \Lambda_L r e^{r/\Lambda_L} - \Lambda_L^2 (e^{r/\Lambda_L} - 1) \right] \approx 2\pi j_0 r \Lambda_L$

Abbiamo quindi mostrato la presenza di un valore limite di corrente che un superconduttore è in grado di sostenere, oltre che un campo magnetico in grado di distruggere lo stato fondamentale BCS; inoltre, dato che sia  $j_C$  che  $H_C$  sono proporzionali a  $\Delta$ , è possibile prevedere che abbiano la stessa dipendenza dalla temperatura di  $\Delta$ .

## F. Lo stato fondamentale BCS come condensato coerente

Analizziamo più in dettaglio la struttura della funzione d'onda BCS: dato che la probabilità di occupazione degli stati all'interno dello stato fondamentale  $w_{\mathbf{k}} = v_{\mathbf{k}}^2$  differisce dalla funzione di Fermi a  $0K$  in un intervallo di  $\pm\Delta$  attorno a  $\epsilon_F$ , è sensato ritenere che il maggior contributo nella funzione d'onda della coppia di Cooper provenga da quella regione di energie (sono gli stati di particella singola parzialmente occupati che hanno il maggior guadagno dal termine di scattering  $V_{\mathbf{k},\mathbf{k}'}$ ), e quindi l'incertezza in energia è pari a  $\delta E \approx 2\Delta$ , cui corrisponde un'incertezza sul momento di

$$\delta p = \delta E \frac{dp}{dE} = \frac{m}{p_F} \delta E = \frac{2\Delta m}{\hbar k_F},$$

e dal principio di indeterminazione si ricava un'incertezza sulle posizioni

$$\delta x \approx \frac{\hbar}{\delta p} = \frac{\hbar^2 k_F}{2\Delta m} = \frac{\epsilon_F}{k_F \Delta}.$$

L'estensione spaziale della funzione d'onda della coppia di Cooper è così  $\xi_{CP} \approx \delta x$ , che per un tipico rapporto  $\epsilon_F/\Delta \approx 10^3$ , e  $k_F \approx 10^8 \text{ cm}^{-1}$  fornisce una dimensione tipica dell'ordine dei  $10^3 \text{ \AA}$ . Con una stima del numero di coppie di Cooper pari a circa  $10^{-3}$  volte il numero di elettroni (utilizzando la stima  $\epsilon_F/\Delta \approx 10^3$ ), abbiamo una stima di  $10^{19}$  coppie per  $\text{cm}^3$ , e dato che ogni coppia si estende su  $10^{-15}/10^{-12} \text{ cm}^3$ , abbiamo che nello stesso volume altre  $10^4/10^7$  coppie di Cooper avranno il loro centro di gravità.

Le varie coppie sono quindi ben lontane dall'essere indipendenti, ma sono strettamente interconnesse; consideriamo ora lo stato fondamentale BCS come prodotto delle funzioni d'onda di singola particella<sup>23</sup>, includendo il termine di trasporto,

$$\langle \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2 | \Psi, \mathbf{K} \rangle = e^{i\mathbf{K} \cdot \mathbf{R}} \langle \mathbf{r} | \Psi, 0 \rangle,$$

così che

$$|BCS, \mathbf{K}\rangle \approx e^{i\mathbf{K} \cdot \sum_j \mathbf{R}_j} |BCS, 0\rangle.$$

Basandoci sull'elevato grado di coerenza delle funzioni d'onda delle coppie, compiamo ora un'approssimazione pesante: consideriamo il momento totale dovuto al flusso di corrente,  $\hbar \bar{\mathbf{K}} = \hbar N_{CP} \mathbf{K}$ , e la posizione del centro di massa  $\bar{\mathbf{R}} = \sum_j \mathbf{R}_j / N_{CP}$ ; abbiamo quindi

$$|BCS, \mathbf{K}\rangle \approx e^{i\bar{\mathbf{K}} \cdot \bar{\mathbf{R}}} |BCS, 0\rangle :$$

consideriamo lo stato fondamentale BCS come il flusso di una superparticella formata dal condensato di tutte le coppie, con massa  $N_{CP}m$  e carica  $N_{CPE}$ , posizione  $\bar{\mathbf{R}}$  e momento  $\hbar \bar{\mathbf{K}}$ <sup>24</sup>.

In questa approssimazione possiamo ricavare la densità di corrente come valore di aspettazione dell'operatore ( $\mathbf{P} = -i\hbar \nabla_{\bar{\mathbf{R}}}$ )

$$\hat{j} = \frac{2eN_{CP}}{2(2mN_{CP})} (|\mathbf{r}\rangle \langle \mathbf{r} | \mathbf{P} + \mathbf{P} | \mathbf{r}\rangle \langle \mathbf{r}|). \quad (4.19)$$

<sup>23</sup>Proprio perchè le coppie sono strettamente collegate, questa è un'approssimazione piuttosto discutibile.

<sup>24</sup>Da un certo punto di vista, questa approssimazione corrisponde al teorema di meccanica classica che prevede che il moto del centro di massa di un sistema di particelle interagenti in un campo esterno sarà descrivibile come il moto di una particella materiale con massa pari alla massa totale, concentrata nel centro di massa, e che subisce la somma delle forze agenti sulle singole particelle. In questo caso, stiamo anche ignorando le collisioni con il reticolo, che andrebbero considerate come "forze" esterne, in grado di cambiare il momento del condensato.



### G. Effetto Meissner-Ochsenfeld e quantizzazione del flusso

In presenza di un campo magnetico possiamo calcolare la densità di corrente utilizzando l'operatore (4.19), dove come operatore momento usiamo

$$\mathbf{P} = -i\hbar\nabla_{\bar{\mathbf{R}}} + \frac{2e}{c}N_{CP}\mathbf{A},$$

con  $\mathbf{A}$  potenziale vettore, tale che  $\nabla \times \mathbf{A} = \mathbf{B}$ . Normalizziamo ad  $1/L^3$  lo stato fondamentale BCS, così che  $\langle BCS, 0 | BCS, 0 \rangle = 1/L^3$ ; abbiamo quindi

$$\begin{aligned} \mathbf{j}_s = \langle BCS, \mathbf{K} | \hat{j} | BCS, \mathbf{K} \rangle &= -\frac{e}{2m} \frac{1}{L^3} \int d^3\bar{\mathbf{R}} \left[ e^{i\bar{\mathbf{K}} \cdot \bar{\mathbf{R}}} \left( -i\hbar\nabla_{\bar{\mathbf{R}}} + \frac{2e}{c}N_{CP}\mathbf{A} \right) e^{-i\bar{\mathbf{K}} \cdot \bar{\mathbf{R}}} + \right. \\ &\left. + e^{-i\bar{\mathbf{K}} \cdot \bar{\mathbf{R}}} \left( i\hbar\nabla_{\bar{\mathbf{R}}} + \frac{2e}{c}N_{CP}\mathbf{A} \right) e^{i\bar{\mathbf{K}} \cdot \bar{\mathbf{R}}} \right] \langle BCS, 0 | BCS, 0 \rangle = -\frac{e}{2mL^3} \left[ \frac{4e}{c}N_{CP}\mathbf{A} - 2\hbar N_{CP}\mathbf{K} \right]; \end{aligned}$$

applicando il rotore, considerato che  $\mathbf{K}$  è costante (e quindi  $\nabla \times \mathbf{K} = 0$ ) e con  $n_s = 2N_{CP}/L^3$

$$\nabla \times \mathbf{j}_s = -\frac{e^2 n_s}{mc} \mathbf{B},$$

che è la seconda delle equazioni di London, che abbiamo già mostrato essere equivalente all'effetto Meissner.

Possiamo andare un passo più in là, considerando il fatto che la fase della funzione d'onda BCS è  $\varphi = \bar{\mathbf{K}} \cdot \bar{\mathbf{R}}$ , così che possiamo formalmente scrivere  $\bar{\mathbf{K}} = \nabla_{\bar{\mathbf{R}}}\varphi$ . Consideriamo ora un cammino chiuso all'interno di un campione superconduttore, ed il caso più generale in cui  $\varphi(\bar{\mathbf{R}})$  non è nota:

$$\oint \mathbf{j}_s \cdot d\mathbf{l} = -\frac{ns_e^2}{mc} \oint \mathbf{A} \cdot d\mathbf{l} + \frac{e\hbar n_s}{2m} \oint \nabla_{\bar{\mathbf{R}}}\varphi \cdot d\mathbf{l}. \quad (4.20)$$

Per il teorema di Stokes,  $\oint_{\partial S} \mathbf{F} \cdot d\mathbf{l} = \int_S \nabla \times \mathbf{F} \cdot d\mathbf{S}$ , così che  $\oint \mathbf{A} \cdot d\mathbf{l} = \int \mathbf{B} \cdot d\mathbf{S}$ ; la variazione della fase su un percorso chiuso deve essere uguale ad un numero intero di volte  $2\pi$ , perchè la funzione d'onda sia univoca. Abbiamo quindi

$$\frac{m}{n_s e^2} \oint \mathbf{j}_s \cdot d\mathbf{l} + \frac{1}{c} \int \mathbf{B} \cdot d\mathbf{S} = \frac{h}{2e} N;$$

scegliendo il percorso di integrazione nella massa del semiconduttore, dove la densità di corrente è nulla, abbiamo

$$\frac{1}{c} \int \mathbf{B} \cdot d\mathbf{S} = \frac{h}{2e} N :$$

il flusso del campo attraverso qualsiasi superficie che abbia come bordo un circuito chiuso interno al superconduttore deve essere uguale ad un numero intero di "quanti" di flusso, pari a  $hc/2e$ . La formula di London segue come caso particolare per  $N = 0$ .

In realtà tutta questa dimostrazione va vista come una discussione molto approssimativa, che peraltro presenta numerose inconsistenze: se infatti accettiamo il nostro assunto iniziale di avere  $\varphi = \bar{\mathbf{K}} \cdot \bar{\mathbf{R}}$ , la funzione che rappresenta la fase è analitica, e l'integrale del suo gradiente lungo un percorso chiuso sarà inevitabilmente zero, in palese contraddizione con il fatto che all'interno di un anello superconduttore si possono mantenere indefinitamente campi di parecchi Tesla. Se invece ammettiamo che la fase possa avere espressioni più generali, addirittura non analitiche in  $\mathbb{R}^3$ , non è più garantito che  $\mathbf{B}$  si annulli all'interno di un superconduttore, e non avremmo potuto ricavare l'equazione di London. In realtà, all'interno di un superconduttore massivo semplicemente connesso il procedimento con cui abbiamo ricavato  $\varphi = \bar{\mathbf{K}} \cdot \bar{\mathbf{R}}$  è ragionevole, ma se il campione ha forme diverse (come ad esempio un anello) il centro di massa delle coppie di Cooper finirebbe per trovarsi al centro dell'anello, *fuori dalla massa del superconduttore*. È evidente che in tal caso è necessario un approccio diverso, più formale, che permetta di ricavare rigorosamente la (4.20).



# Appendice A

## Strumenti matematici

### A.1 Formulario di calcolo vettoriale

Di seguito sono riportate una serie di relazioni utili riguardanti equivalenze tra espressioni comprendenti operazioni vettoriali e differenziali; nel seguito si considereranno  $f, g, h \dots$  funzioni scalari in  $\mathbb{R}^3$ ,  $\mathbf{A}, \mathbf{B}, \dots$  campi vettoriali di componenti  $A_{i=1,2,3}, B_{i=1,2,3}$ ,  $\mathbf{e}_{i=1,2,3}$  i versori della base canonica di  $\mathbb{R}^3$ ,  $\delta_{ij}$  è la delta di Kroenecker e  $\epsilon_{ijk}$  il simbolo di Ricci<sup>1</sup>.

$$\mathbf{A} \cdot \mathbf{B} = \sum_i A_i B_i, \quad \mathbf{A} \times \mathbf{B} = \sum_{ijk} A_i B_j \mathbf{e}_k \epsilon_{ijk}, \quad \sum_k \epsilon_{ijk} \epsilon_{lmk} = \delta_{il} \delta_{jm} - \delta_{im} \delta_{jl}$$

$$\mathbf{A} \times (\mathbf{B} \times \mathbf{C}) = (\mathbf{A} \cdot \mathbf{C}) \mathbf{B} - (\mathbf{A} \cdot \mathbf{B}) \mathbf{C}$$

$$\mathbf{A} \times (\mathbf{B} \times \mathbf{C}) + \mathbf{B} \times (\mathbf{C} \times \mathbf{A}) + \mathbf{C} \times (\mathbf{A} \times \mathbf{B}) = 0$$

$$(\mathbf{A} \times \mathbf{B}) \cdot (\mathbf{C} \times \mathbf{D}) = (\mathbf{A} \cdot \mathbf{C})(\mathbf{B} \cdot \mathbf{D}) - (\mathbf{A} \cdot \mathbf{D})(\mathbf{B} \cdot \mathbf{C})$$

$$(\mathbf{A} \times \mathbf{B}) \times (\mathbf{C} \times \mathbf{D}) = [(\mathbf{A} \times \mathbf{B}) \cdot \mathbf{D}] \mathbf{C} - [(\mathbf{A} \times \mathbf{B}) \cdot \mathbf{C}] \mathbf{D}$$

$$\nabla f = \sum_i \frac{\partial f}{\partial x_i} \mathbf{e}_i, \quad \nabla \cdot \mathbf{A} = \sum_i \frac{\partial A_i}{\partial x_i}, \quad \nabla^2 f = \sum_i \frac{\partial^2 f}{\partial x_i^2}$$

$$\nabla^2 \mathbf{A} = \sum_i \nabla^2 A_i \mathbf{e}_i, \quad \nabla \times \mathbf{A} = \sum_{ijk} \frac{\partial A_j}{\partial x_i} \mathbf{e}_k \epsilon_{ijk}, \quad (\mathbf{B} \cdot \nabla) \mathbf{A} = \sum_i \mathbf{e}_i \sum_j B_j \frac{\partial A_i}{\partial x_j}$$

$$\nabla \times (\nabla f) = 0, \quad \nabla \cdot (\nabla f) = \nabla^2 f, \quad \nabla \cdot (\nabla \times \mathbf{A}) = 0$$

$$\nabla (fg) = f \nabla g + g \nabla f, \quad \nabla^2 (fg) = f \nabla^2 g + g \nabla^2 f + 2(\nabla f) \cdot (\nabla g),$$

$$\nabla (f \mathbf{A}) = f \nabla \cdot \mathbf{A} + \mathbf{A} \cdot (\nabla f), \quad \nabla \times (f \mathbf{A}) = f \nabla \times \mathbf{A} + (\nabla f) \times \mathbf{A}$$

$$\nabla \times (\nabla \times \mathbf{A}) = \nabla (\nabla \cdot \mathbf{A}) - \nabla^2 \mathbf{A}, \quad \nabla \cdot (\mathbf{A} \times \mathbf{B}) = \mathbf{B} \cdot (\nabla \times \mathbf{A}) - \mathbf{A} \cdot (\nabla \times \mathbf{B})$$

$$\nabla (\mathbf{A} \cdot \mathbf{B}) = \mathbf{A} \times (\nabla \times \mathbf{B}) + \mathbf{B} \times (\nabla \times \mathbf{A}) + (\mathbf{B} \cdot \nabla) \mathbf{A} + (\mathbf{A} \cdot \nabla) \mathbf{B}$$

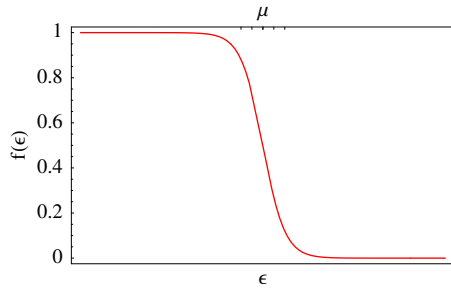
$$\nabla \times (\mathbf{A} \times \mathbf{B}) = \mathbf{A} (\nabla \cdot \mathbf{B}) - \mathbf{B} (\nabla \cdot \mathbf{A}) + (\mathbf{B} \cdot \nabla) \mathbf{A} - (\mathbf{A} \cdot \nabla) \mathbf{B}$$

### A.2 Funzione di Fermi Dirac

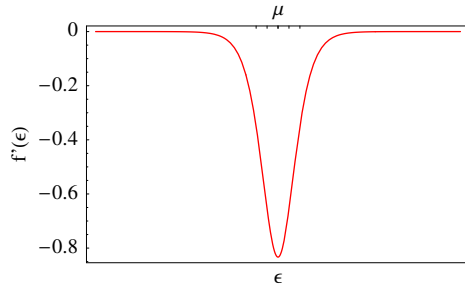
Riportiamo in questa sezione gli andamenti e le espressioni analitiche delle prime derivate della funzione di Fermi-Dirac:

---

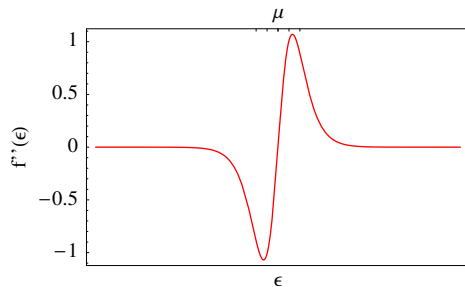
<sup>1</sup> $\delta_{ij} = 1$  se  $i = j$ ,  $\delta_{ij} = 0$  se  $i \neq j$ ;  $\epsilon_{ijk} = 0$  se  $i = j$ ,  $j = k$  oppure  $i = k$ ,  $\epsilon_{123} = 1$  e  $\epsilon_{ijk}$  cambia segno per ciascuno scambio degli indici (ad esempio,  $\epsilon_{213} = \epsilon_{321} = -1$ , ma  $\epsilon_{231} = 1$ ).



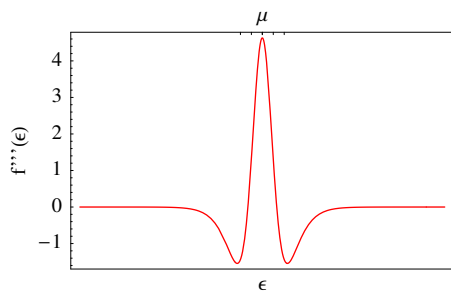
$$f(\epsilon) = (1 + e^{(\epsilon-\mu)/k_B T})^{-1}$$



$$f'(\epsilon) = -\frac{e^{(\epsilon-\mu)/k_B T}}{k_B T} (1 + e^{(\epsilon-\mu)/k_B T})^{-2}$$



$$f''(\epsilon) = (2k_B T)^{-2} \tanh \frac{\epsilon-\mu}{2k_B T} \cosh^{-2} \frac{\epsilon-\mu}{2k_B T}$$



$$f'''(\epsilon) = (2k_B T)^{-3} \left( \cosh \frac{\epsilon-\mu}{k_B T} - 2 \right) \cosh^{-4} \frac{\epsilon-\mu}{2k_B T}$$

### A.3 Sviluppo di Sommerfeld

Tutte le volte che si deve calcolare una media di *ensemble* per un sistema di fermioni, ci si trova ad avere a che fare con integrali della forma

$$\langle g \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} g(\epsilon) f(\epsilon) d\epsilon,$$

dove  $f(\epsilon) = [\exp((\epsilon - \mu)/k_B T) + 1]^{-1}$  è la funzione di Fermi-Dirac. Quando  $g(\epsilon) \rightarrow 0$  per  $\epsilon \rightarrow -\infty$  ed ha un andamento al più polinomiale per  $\epsilon \rightarrow \infty$ , è possibile integrare per parti, definendo

$$G(\epsilon) = \int_{-\infty}^{\epsilon} g(\epsilon') d\epsilon'$$

ed ottenendo quindi

$$\langle g \rangle = [G(\epsilon) f(\epsilon)]_{-\infty}^{\infty} - \int_{-\infty}^{\infty} G(\epsilon) \frac{\partial f}{\partial \epsilon} d\epsilon :$$

per le condizioni imposte sulla  $g(\epsilon)$ , il termine integrato si annulla, e ci si trova a calcolare

$$\langle g \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} G(\epsilon) \left( -\frac{\partial f}{\partial \epsilon} \right) d\epsilon.$$

Per valori ragionevoli di  $k_B T$ , la derivata della funzione di Fermi-Dirac è piccata attorno a  $\mu$ , ed ha quindi senso sviluppare  $G(\epsilon)$  attorno a  $\mu$ , ottenendo quindi

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{\infty} G(\epsilon) \left( -\frac{\partial f}{\partial \epsilon} \right) d\epsilon &= \sum_{n=0}^{\infty} \frac{G^{(n)}(\mu)}{n!} \int_{-\infty}^{\infty} (\epsilon - \mu)^n \left( -\frac{\partial f}{\partial \epsilon} \right) d\epsilon = \\ &= G(\mu) + \sum_{n=1}^{\infty} g^{(2n-1)}(\mu) \int_{-\infty}^{\infty} \frac{(\epsilon - \mu)^{2n}}{2n!} \left( -\frac{\partial f}{\partial \epsilon} \right) d\epsilon, \end{aligned} \quad (\text{A.1})$$

dove abbiamo considerato che (vista la parità di  $f'(\epsilon)$  attorno a  $\mu$ ) solo i termini pari dello sviluppo contribuiscono all'integrale, e che ovviamente  $G^{(n)} = g^{(n-1)}$ .

Possiamo infine effettuare il cambio di variabili  $x = (\epsilon - \mu)/k_B T$ ,

$$\int_{-\infty}^{\infty} \frac{(\epsilon - \mu)^{2n}}{2n!} \left( -\frac{\partial f}{\partial \epsilon} \right) d\epsilon = (k_B T)^{2n} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{x^{2n}}{2n!} \frac{e^x}{(e^x + 1)^2} dx = (k_B T)^{2n} a_n,$$

dove i primi coefficienti  $a_n$  sono riportati in tabella A.1.

$a_1$	$a_2$	$a_3$	$a_4$
$\pi^2/6$	$7\pi^4/360$	$31\pi^6/15120$	$127\pi^8/604800$
1.6449	1.8941	1.9711	1.9925

**Tabella A.1:** Valori dei primi coefficienti nello sviluppo (A.2)

La procedura descritta (nota come sviluppo di Sommerfeld) permette in definitiva di ottenere

$$\langle g \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} g(\epsilon) f(\epsilon) d\epsilon = \int_{-\infty}^{\mu} g(\epsilon) d\epsilon + \sum_{n=1}^{\infty} a_n (k_B T)^{2n} g^{(2n-1)}(\mu). \quad (\text{A.2})$$

## A.4 Funzionali

Un funzionale è una funzione che associa ad una funzione un numero, ad esempio  $F : \mathcal{L}^2(\mathbb{R}^3) \rightarrow \mathbb{C}$ .

Definiamo il differenziale  $\delta F$  di un funzionale  $F$  come la parte di  $F[f + \delta f] - F[f]$  che dipende linearmente da  $\delta f$ , e possiamo scrivere

$$\delta F = \int \frac{\delta F}{\delta f(x)} \delta f(x) dx \quad (\text{A.3})$$

dove  $\delta F/\delta f(x)$  è la derivata funzionale di  $F$  rispetto alla funzione  $f$  nel punto  $x$ . Possiamo definire esplicitamente  $\delta F/\delta f$  tramite

$$\lim_{\epsilon \rightarrow 0} \frac{F[f + \epsilon \phi] - F[f]}{\epsilon} = \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \frac{\delta F}{\epsilon} = \int \frac{\delta F}{\delta f(x)} \phi(x) dx :$$

per  $\phi(x) = \delta(x - x_0)$  otteniamo

$$\frac{\delta F}{\delta f(x_0)} = \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \frac{F[f + \epsilon \delta(x - x_0)] - F[f]}{\epsilon}. \quad (\text{A.4})$$

L'oggetto definito dalla (A.4) è piuttosto complesso, in quanto dipende sia dalla funzione  $f$  che dal punto  $x_0$ .

È possibile mostrare come per i funzionali valgano dei teoremi analoghi a quelli per le funzioni, e come sia ad esempio possibile applicare un metodo di ricerca degli estremi vincolati analogo a quello dei moltiplicatori di Lagrange.

Consideriamo ad esempio la minimizzazione dell'energia di Hartree (1.1), in rappresentazione delle posizioni: vogliamo calcolare

$$\begin{aligned} \frac{\delta}{\delta \psi_k(\mathbf{r}')^*} \left[ \sum_n \int d^3\mathbf{r} (\psi_n(\mathbf{r})^* (T + V) \psi_n(\mathbf{r})) + \frac{1}{2} \sum_{nm}' \int d^3\mathbf{r}_1 d^3\mathbf{r}_2 (|\psi_m(\mathbf{r}_1)|^2 |\psi_n(\mathbf{r}_2)|^2 v_{12}^{ee}) + \right. \\ \left. - \sum_{nm} \epsilon_{nm} \int d\mathbf{r} \psi_m^*(\mathbf{r}) \psi_n(\mathbf{r}) \right] = 0 \end{aligned}$$

Il primo termine dà

$$\begin{aligned} \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \frac{1}{\epsilon} \left[ \int d^3\mathbf{r} ((\psi_k(\mathbf{r})^* + \epsilon \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')) (T + V) \psi_k(\mathbf{r})) - \int d^3\mathbf{r} (\psi_k(\mathbf{r})^* (T + V) \psi_k(\mathbf{r})) \right] = \\ \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \frac{1}{\epsilon} \left[ \int d^3\mathbf{r} (\epsilon \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') (T + V) \psi_k(\mathbf{r})) \right] = (T + V) \psi_k(\mathbf{r}'), \end{aligned}$$

il termine di interazione elettrone-elettrone dà

$$\begin{aligned} \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \frac{1}{\epsilon} \left[ \int d^3\mathbf{r}_1 d^3\mathbf{r}_2 \sum_{n \neq k} (\psi_k(\mathbf{r}_1) (\psi_k(\mathbf{r}_1)^* + \epsilon \delta(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}')) |\psi_n(\mathbf{r}_2)|^2 v_{12}^{ee}) + \right. \\ \left. - \int d^3\mathbf{r}_1 d^3\mathbf{r}_2 \sum_{n \neq k} (|\psi_n(\mathbf{r}_1)|^2 |\psi_n(\mathbf{r}_2)|^2 v_{12}^{ee}) \right] = \\ = \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \frac{1}{\epsilon} \left[ \int d^3\mathbf{r}_1 d^3\mathbf{r}_2 \sum_{n \neq k} (\psi_k(\mathbf{r}_1) \epsilon \delta(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}') |\psi_n(\mathbf{r}_2)|^2 v_{12}^{ee}) \right] = \\ \sum_{n \neq k} \int d^3\mathbf{r} |\psi_n(\mathbf{r})|^2 v_{ee}(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) \psi_k(\mathbf{r}') \end{aligned}$$

mentre il constraint di normalizzazione risulta

$$\sum_n \epsilon_{nk} \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \frac{1}{\epsilon} \left[ \int d\mathbf{r} (\psi_k^*(\mathbf{r}) + \epsilon \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')) \psi_n(\mathbf{r}) - \int d\mathbf{r} \psi_k^*(\mathbf{r}) \psi_n(\mathbf{r}) \right] = \sum_n \epsilon_{nk} \psi_n(\mathbf{r}')$$

È anche possibile ricavare una regola di derivazione di un "funzionale composto": sia  $F = F[f(x)]$ , possiamo scrivere il differenziale (A.3)

$$\delta F = \int \frac{\delta F}{\delta f(x)} \delta f(x) dx;$$

se ora, in ogni punto,  $f$  è funzionale di una funzione  $g$ , possiamo scrivere

$$\delta f(x) = \int \frac{\delta f(x)}{\delta g(x')} \delta g(x') dx',$$

così che

$$\delta F = \int \frac{\delta F}{\delta f(x)} \frac{\delta f(x)}{\delta g(x')} \delta g(x') dx' dx,$$

da cui

$$\frac{\delta F}{\delta g(x')} = \int \frac{\delta F}{\delta f(x)} \frac{\delta f(x)}{\delta g(x')} dx.$$

Consideriamo come esempio il calcolo delle derivate di un funzionale della densità rispetto ad un orbitale di Kohn-Sham: abbiamo

$$\rho(\mathbf{r}) [\psi_1, \dots, \psi_i, \dots, \psi_N] = \sum_i \psi_i^*(\mathbf{r}) \psi_i(\mathbf{r});$$

calcoliamo

$$\frac{\delta \rho(\mathbf{r})}{\delta \psi_j^*(\mathbf{r}')} = \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \frac{1}{\epsilon} \left[ \sum_{i \neq j} \psi_i^*(\mathbf{r}) \psi_i(\mathbf{r}) + (\psi_j^*(\mathbf{r}) - \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \epsilon) \psi_j(\mathbf{r}) - \sum_i \psi_i^*(\mathbf{r}) \psi_i(\mathbf{r}) \right] = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \psi_j(\mathbf{r}).$$

Utilizziamo questo risultato per ottenere

$$\frac{\delta E[\rho]}{\delta \psi_j^*(\mathbf{r}')} = \int \frac{\delta E}{\delta \rho(\mathbf{r})} \frac{\delta \rho(\mathbf{r})}{\delta \psi_j^*(\mathbf{r}')} d^3\mathbf{r} = \int \frac{\delta E}{\delta \rho(\mathbf{r})} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \psi_j(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} = \frac{\delta E[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r}')} \psi_j(\mathbf{r}') \quad (\text{A.5})$$

## A.5 Operatori di spin

Ricapitoliamo (senza ricavarle) alcune delle proprietà dell'operatore di spin  $\mathbf{S}$ ; per descrivere i sistemi con spin  $1/2$  è comodo introdurre il formalismo delle matrici di Pauli, che costituiscono una rappresentazione delle proprietà di trasformazione degli operatori di spin<sup>2</sup>:

$$S_z = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}, \quad S_x = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad S_y = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix};$$

introduciamo anche gli operatori di inversione (di incremento e di decremento nel linguaggio della teoria del momento angolare)

$$S^+ = S_x + iS_y = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad S^- = S_x - iS_y = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}. \quad (\text{A.6})$$

Gli autovalori di spin sono corrispondentemente rappresentati da vettori

$$|\alpha\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad |\beta\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix},$$

autovalori di  $S_z$ . Si verificano così le proprietà consuete degli operatori di spin,

$$\mathbf{S}_z |\alpha\rangle = \frac{1}{2} |\alpha\rangle, \quad \mathbf{S}_z |\beta\rangle = \frac{1}{2} |\beta\rangle,$$

$$S^+ |\alpha\rangle = 0, \quad S^+ |\beta\rangle = |\alpha\rangle, \quad S^- |\beta\rangle = 0, \quad S^- |\alpha\rangle = |\beta\rangle.$$

Osserviamo poi che le (A.6) permettono di calcolare ( $\mathbf{S}$  e  $\mathbf{T}$  sono gli operatori di spin di due particelle)

$$\mathbf{S} \cdot \mathbf{T} = S_z T_z + S_x T_x + S_y T_y = S_z T_z + \frac{1}{2} (S^+ T^- + S^- T^+) \quad (\text{A.7})$$

<sup>2</sup>Gli operatori di spin agiscono su uno spazio di Hilbert di dimensione 2, e sono completamente definiti dalle loro proprietà di commutazione, che ne definiscono tra l'altro i possibili autovalori. Le matrici di Pauli si trasformano secondo le medesime proprietà algebriche, e sono quindi un comodo strumento formale per studiare sistemi a spin  $1/2$ .





# Bibliografia

- [1] C. Cohen-Tannoudji, B. Diu, and F. Laloë, *Quantum Mechanics*
- [2] R. G. Parr, and W. Yang, *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*, Oxford University Press (1989)
- [3] N. W. Ashcroft, and N. D. Mermin, *Solid State Physics*
- [4] J. D. Jackson, *Classical Electrodynamics*, Wiley
- [5] M. Born and E. Wolf, *Principles of Optics*