

# ECCITAZIONI ELEMENTARI NEI SOLIDI

Note per il corso di Dottorato

Sergio Caprara

Nel maggio di quest'anno mi arrivò per posta il pacco di manoscritti più straordinario che mi sia mai capitato tra le mani. Il mittente era il mio amico Arthur Lister Browne; il pacco consisteva di quattro quaderni fittamente coperti di quei pazzi segni detti "stenografici", che visti nell'insieme ricordano uno sciame spaurito di insetti svolazzanti; peraltro scritti a matita, e senza vocali: decifrarli non è stato compito facile. Assieme ai manoscritti mi arrivò una lettera, anch'essa stenografata, anch'essa scritta a matita, che ho deciso di pubblicare qui, come introduzione al terzo quaderno...

M. P. Shiel - *La nube purpurea*

## CONTENTS

I. OSCILLATORI	2
A. L'oscillatore armonico quantistico	2
B. Operatori di creazione e distruzione	2
C. L'oscillatore di Fermi	3
II. FOTONI	5
A. Le equazioni di Maxwell	5
B. Invarianza di gauge	6
C. Decomposizione del campo libero in oscillatori	6
D. Quantizzazione del campo elettromagnetico	8
III. FONONI NEI CRISTALLI COVALENTI	10
A. Il problema delle piccole oscillazioni	10
B. Quantizzazione dei modi normali	11
C. La catena d'oscillatori	12
D. Quantizzazione delle oscillazioni della catena	16
E. Cristalli tridimensionali	18
IV. FONONI NEI CRISTALLI IONICI	21
A. Formulazione classica	21
B. Oscillazioni proprie del sistema	22
C. Oscillazioni forzate	22
D. Teoria macroscopica dei polaritoni	23
E. Teoria quantistica dei polaritoni	24
V. FERROMAGNONI	27
A. L'interazione di scambio	27
B. Ferromagnetismo	28
C. Eccitazioni elementari nei ferromagneti di scambio	29
D. Termodinamica dei ferromagnoni	30
VI. ANTIFERROMAGNONI	32
A. Antiferromagneti di scambio	32
B. Eccitazioni elementari negli antiferromagneti di scambio	33
C. Fluttuazioni quantistiche negli antiferromagneti	35
VII. ELETTRONI	37
A. Elettroni non interagenti: approssimazione di <i>tight binding</i>	38
B. Elettroni interagenti: il modello di Hubbard	42
C. La fase paramagnetica del modello di Hubbard	43
D. Ferromagnetismo nel modello di Hubbard	43
E. Antiferromagnetismo nel modello di Hubbard	46

## PREMESSA

Queste note sono il laborioso risultato della mia decisione di porre i miei appunti del corso di “Complementi di Fisica Avanzata” in una forma che fosse intelligibile ad altri esseri umani. I miei appunti manoscritti, colorati e ordinati in apparenza, sono in realtà troppo sintetici e criptici per essere utili a qualcuno. Mi sono rassegnato all’evidenza: spesso, a distanza di mesi, occorre a me stesso del tempo per capire ciò che avevo scritto. Dunque, queste note, in fondo, serviranno anche a me.

Esse non hanno nessuna pretesa di completezza e tutti coloro che sono interessati ad approfondire anche uno solo degli argomenti trattati dovranno rassegnarsi a consultare dei libri di testo degni di questo nome, più dettagliati, compendiosi, rigorosi.

Ho cercato di coprire quanti più argomenti mi sia stato umanamente possibile, evitando ripetizioni inutili, sforzandomi d’alleggerire la parte formale e di privilegiare le idee ed i metodi generali. Non è detto che ci sia riuscito. Volevo seminare stimoli e può darsi che invece abbia finito per intorbidare le acque.

Gli errori s’accumulano in ogni manoscritto ed esiste una soglia di rumore al disotto della quale non riuscirei mai a scendere da solo. Ringrazierò di cuore tutti coloro che vorranno benignamente segnalarmi errori, inesattezze, imperfezioni, confusioni, ombre ... Se questo testo, nel tempo, diventerà più chiaro di come io l’ho pensato, sarà merito di quanti, leggendolo, sapranno pensarlo migliore.

La notazione è, per quanto possibile, convenzionale. I vettori sono indicati in grassetto o, equivalentemente, con la freccetta, per esempio  $\mathbf{v}$  oppure  $\vec{v}$ . Il quadrato d’un vettore è una notazione alternativa per il quadrato del suo modulo  $v \equiv |\mathbf{v}|$ . Dunque, dato per esempio il vettore  $\mathbf{v} = (v_x, v_y, v_z)$  nello spazio tridimensionale, sono assolutamente equivalenti le notazioni  $\mathbf{v}^2 = \mathbf{v} \cdot \mathbf{v} = |\mathbf{v}|^2 = v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2 = \sum_{\alpha=x,y,z} v_\alpha^2$ , etc. Gli operatori sono indicati con l’accento circonflesso, per esempio  $\hat{a}$ ,  $\hat{\mathcal{H}}$ , etc. Molto si potrà fare in futuro per rendere la notazione più omogenea, meno ambigua. Tuttavia, ogni volta che provo a razionalizzarla, m’accorgo dopo un po’ che il numero di lettere dell’alfabeto è drammaticamente finito ed è inevitabile che prima o poi s’adotti lo stesso simbolo per indicare oggetti diversi. Scrivere è un fare e disfare ...

Consapevole dello sforzo inaudito che occorre per convertire le unità di misura da un sistema all’altro, mi sono imposto d’utilizzare le unità di misura del SI ed ho adottato il sistema cgs *obtorlo collo*, soltanto laddove il SI avrebbe richiesto un sovraccarico intollerabile d’apici e pedici. Nel futuro, potrei decidere di porre rimedio a questa mia incapacità *notazionale*, abbracciando per intero e senza ulteriori esitazioni la causa del SI, quale che sia il prezzo da pagare.

Il testo è interrotto, di tanto in tanto, da domande poste con discrezione, tra parentesi. Non ho voluto essere provocatorio. Piuttosto, ho pensato che tante cose che in genere si danno per scontate, celano piccole verità che con uno sforzo ragionevole possono esserci rivelate (le *epifanie* di joyciana memoria?). Magari non sempre, ma ogni tanto, è bello fermarsi a pensare. A me è piaciuto farlo. Per scrivere queste note ho dovuto chiarire a me stesso tanti dubbi. Un fare e disfare, dunque, al quale non rinuncerei mai.

## I. OSCILLATORI

In questo capitolo, introdurrò il formalismo della seconda quantizzazione nel contesto della descrizione dell'oscillatore armonico quantistico. Tale metodo di quantizzazione conduce ad una descrizione delle eccitazioni elementari del sistema tramite particelle che obbediscono la statistica di Bose-Einstein. Il metodo è immediatamente generalizzabile a tutti i casi in cui un campo classico (di deformazione elastica, elettromagnetico, ...) può essere decomposto in oscillatori indipendenti (modi normali) e verrà usato nei Capp. II e III. Il capitolo si conclude con la discussione dell'oscillatore di Fermi, come prototipo di sistema in cui le regole di quantizzazione conducono ad una descrizione delle eccitazioni elementari del sistema tramite particelle che obbediscono la statistica di Fermi-Dirac.

### A. L'oscillatore armonico quantistico

L'oscillatore armonico quantistico unidimensionale è descritto dall'operatore hamiltoniano

$$\hat{\mathcal{H}} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + \frac{k\hat{x}^2}{2}, \quad (1)$$

dove  $m$  è la massa della particella,  $k$  è la costante elastica di richiamo che confina la particella in un potenziale armonico, l'operatore posizione  $\hat{x}$  e l'operatore quantità di moto  $\hat{p} = -i\hbar\frac{d}{dx}$  soddisfano la regola di quantizzazione canonica per il commutatore,  $[\hat{x}, \hat{p}] = i\hbar$ . La grandezza che caratterizza le oscillazioni classiche è la pulsazione  $\omega = \sqrt{k/m}$ . L'operatore hamiltoniano (1) può essere riscritto nella forma

$$\hat{\mathcal{H}} = \frac{\hbar\omega}{2} \left( \frac{\hat{p}^2}{\hbar\omega m} + \frac{\omega m \hat{x}^2}{\hbar} \right) \equiv \frac{\hbar\omega}{2} \left( \frac{x_0^2 \hat{p}^2}{\hbar^2} + \frac{\hat{x}^2}{x_0^2} \right),$$

dove  $x_0 \equiv \sqrt{\hbar/m\omega}$  è la lunghezza caratteristica quantistica associata alla particella nel potenziale armonico. Nel formalismo classico (di prima quantizzazione), gli stati stazionari dell'oscillatore armonico si determinano risolvendo l'equazione di Schrödinger indipendente dal tempo

$$\hat{\mathcal{H}}\psi(x) = E\psi(x),$$

per la funzione d'onda  $\psi(x)$ . L'equazione differenziale lineare omogenea del secondo ordine risultante è un'equazione agli autovalori per l'energia  $E$  che ammette soluzioni a quadrato sommabile solo per valori discreti dell'energia,  $E_n = \hbar\omega(n + \frac{1}{2})$ , dove  $n \geq 0$  è un numero intero. Le funzioni d'onda corrispondenti,  $\psi_n(x)$ , sono il prodotto d'una gaussiana per un polinomio di grado  $n$  che ha la parità di  $n$ , detto polinomio di Hermite. Tuttavia, non seguirò questo metodo di risoluzione del problema dell'oscillatore armonico quantistico.

### B. Operatori di creazione e distruzione

Una formulazione alternativa del problema dell'oscillatore armonico quantistico s'ottiene introducendo gli operatori (non hermitiani!)

$$\begin{cases} \hat{a} = \frac{1}{\sqrt{2\hbar\omega m}} (\omega m \hat{x} + i\hat{p}) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left( \frac{\hat{x}}{x_0} + \frac{ix_0}{\hbar} \hat{p} \right), \\ \hat{a}^\dagger = \frac{1}{\sqrt{2\hbar\omega m}} (\omega m \hat{x} - i\hat{p}) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left( \frac{\hat{x}}{x_0} - \frac{ix_0}{\hbar} \hat{p} \right), \end{cases}$$

che soddisfano la regola di commutazione  $[\hat{a}, \hat{a}^\dagger] = 1$ , come conseguenza immediata della regola di quantizzazione canonica per la coordinata e la quantità di moto, accanto alle ovvie regole  $[\hat{a}, \hat{a}] = [\hat{a}^\dagger, \hat{a}^\dagger] = 0$ .

Espresso per mezzo dei nuovi operatori, l'operatore hamiltoniano (1) assume la forma

$$\hat{\mathcal{H}} = \hbar\omega \left( \hat{a}^\dagger \hat{a} + \frac{1}{2} \right), \quad (2)$$

dalla quale è evidente che gli autostati dell'operatore hamiltoniano sono anche autostati dell'operatore  $\hat{n} \equiv \hat{a}^\dagger \hat{a}$ . Un ruolo fondamentale negli sviluppi ulteriori è svolto dal fatto che gli autovalori dell'operatore  $\hat{n}$  sono numeri interi  $n \geq 0$ . Infatti, sfruttando le proprietà di commutazione degli operatori  $\hat{a}^\dagger$  e  $\hat{a}$  è facile innanzitutto mostrare che

se  $|\nu\rangle$  è autoket dell'operatore  $\hat{n}$  con autovalore  $\nu$ , allora  $\hat{a}^\dagger|\nu\rangle$  e  $\hat{a}|\nu\rangle$  sono autoket dell'operatore  $\hat{n}$  con autovalori, rispettivamente,  $\nu + 1$  e  $\nu - 1$ . Tuttavia, l'operatore  $\hat{n}$  è definito positivo (perché?), per cui i suoi autovalori sono necessariamente positivi. Poiché applicando  $k$  volte l'operatore  $\hat{a}$  ad uno stato di partenza  $|\nu\rangle$ , s'ottiene uno stato d'autovalore  $\nu - k$ , è evidente che, per  $k$  sufficientemente grande (maggiore o uguale della parte intera di  $\nu + 1$ ), l'autovalore diventerebbe negativo, a meno che  $\nu$  non sia un intero  $n$ , di modo che per  $k = n$  si trovi l'autostato  $|0\rangle$  con autovalore 0, per il quale  $\hat{a}|0\rangle = 0$ . È evidente che, in questo caso, l'applicazione successiva d'altri operatori  $\hat{a}$  non comporta la comparsa di stati  $|\nu\rangle$  con  $\nu$  negativo<sup>1</sup>.

Usando le regole di commutazione per gli operatori  $\hat{a}^\dagger$  e  $\hat{a}$  è facile determinare la norma degli stati  $\hat{a}^\dagger|n\rangle$  e  $\hat{a}|n\rangle$ . Assumendo che lo stato  $|n\rangle$  sia normalizzato, si trova  $\hat{a}^\dagger|n\rangle = \sqrt{n+1}|n+1\rangle$  e  $\hat{a}|n\rangle = \sqrt{n}|n-1\rangle$ . La regola per determinare lo stato  $|n\rangle$  a partire dallo stato  $|0\rangle$  è quindi

$$|n\rangle = \frac{1}{\sqrt{n!}}(\hat{a}^\dagger)^n|0\rangle. \quad (3)$$

La funzione d'onda dello stato  $|0\rangle$ ,  $\psi_0(x) = \langle x|0\rangle$ , soddisfa l'equazione differenziale  $[x + x_0^2 \frac{d}{dx}]\psi_0(x) = 0$ , la cui soluzione è

$$\psi_0(x) = C e^{-x^2/2x_0^2}, \quad (4)$$

dove  $C$  è una costante arbitraria che può essere fissata con la condizione di normalizzazione<sup>2</sup>. La funzione d'onda è quindi una gaussiana di larghezza  $x_0$ . Corrispondentemente alla delocalizzazione della particella sulla distanza quantistica caratteristica dell'oscillatore  $x_0$ , lo stato fondamentale ha un'energia di punto zero  $E_0 = \frac{1}{2}\hbar\omega$ , in accordo con il fatto che posizione e quantità di moto dell'oscillatore sono indeterminate negli autostati dell'operatore hamiltoniano. Non mi soffermerò a dimostrare che la formula (3) applicata alla funzione d'onda (4) corrisponde alla formula di Rodriguez per generare i polinomi di Hermite.

Discuto ora l'interpretazione dello spettro energetico dell'oscillatore armonico descritto dall'operatore hamiltoniano (2). L'eccitazione e la diseccitazione dell'oscillatore non avvengono in maniera continua, ma per creazione o distruzione di quanti d'energia  $\hbar\omega$ . L'operatore  $\hat{a}^\dagger$ , applicato ad uno stato, crea un quanto d'eccitazione, mentre l'operatore  $\hat{a}$ , applicato ad uno stato, distrugge un quanto d'eccitazione. Per questo gli operatori  $\hat{a}^\dagger$  e  $\hat{a}$  sono detti operatori di creazione e distruzione, mentre l'operatore  $\hat{n} \equiv \hat{a}^\dagger\hat{a}$ , i cui autovalori sono numeri interi  $n \geq 0$ , conta il numero di quanti d'oscillazione presenti in un dato autostato dell'oscillatore. Si può reinterpretare lo spettro dell'oscillatore armonico come lo spettro energetico d'un gas di particelle nel quale esiste un solo livello energetico  $\hbar\omega$  che può essere occupato da un numero arbitrario  $n$  di particelle, di modo che l'energia d'uno stato eccitato, riferita all'energia dello stato fondamentale, è uguale all'energia d'una particella moltiplicata per il numero di particelle,  $E_n - E_0 = \hbar\omega n$ . Poiché si può creare un numero arbitrario di particelle nello stato d'energia  $\hbar\omega$ , queste particelle fittizie sono bosoni. Infatti, la regola di commutazione per gli operatori  $\hat{a}^\dagger$  e  $\hat{a}$  corrisponde, nel formalismo di seconda quantizzazione, alla regola di commutazione per la quantizzazione d'un sistema di particelle identiche che soddisfano la statistica di Bose-Einstein.

### C. L'oscillatore di Fermi

Si supponga di voler descrivere un oscillatore in cui le particelle fittizie sono fermioni che obbediscono il principio d'esclusione di Pauli. Questo vuol dire che non è possibile creare (o distruggere) due particelle nello stesso stato quantistico. Se scrivo l'operatore hamiltoniano del sistema in una forma analoga alla (2),

$$\hat{H} = \hbar\omega \left( \hat{c}^\dagger \hat{c} + \frac{1}{2} \right),$$

dove  $\hat{c}^\dagger$  e  $\hat{c}$  sono operatori di creazione e distruzione delle particelle e  $\hat{c}^\dagger\hat{c}$  è ancora l'operatore che conta il numero di particelle (quanti d'eccitazione), per soddisfare il principio di Pauli devo ora imporre che gli operatori  $\hat{c}^\dagger$  e  $\hat{c}$  siano nilpotenti,  $(\hat{c}^\dagger)^2 = (\hat{c})^2 = 0$ . Gli unici stati possibili del sistema sono  $|0\rangle$ , tale che  $\hat{c}|0\rangle = 0$  (stato fondamentale, d'energia  $E_0 = \frac{1}{2}\hbar\omega$ ) e  $|1\rangle = \hat{c}^\dagger|0\rangle$  (stato eccitato, d'energia  $\frac{3}{2}\hbar\omega$ ), con  $\hat{c}|1\rangle = |0\rangle$ . Per il principio di Pauli si ha

<sup>1</sup> Lo stato  $|0\rangle$  è l'unico autostato simultaneo dell'operatore  $\hat{n}$  e dell'operatore  $\hat{a}$  (perché?). L'operatore  $\hat{a}$  ammette un'infinità d'autostati, con autovalori complessi arbitrari (stati coerenti). L'operatore  $\hat{a}^\dagger$ , invece, non ha autostati (perché?).

<sup>2</sup> Lo stato in questione è l'unico autostato dell'operatore hamiltoniano che è anche uno stato coerente.

che  $\hat{c}^\dagger|1\rangle = \hat{c}^\dagger\hat{c}^\dagger|0\rangle = 0$  e  $\hat{c}\hat{c}|1\rangle = \hat{c}|0\rangle = 0$ . È immediato verificare che, sugli stati fisici, l'operatore  $\hat{c}^\dagger\hat{c} + \hat{c}\hat{c}^\dagger$  è l'operatore identità. Questa proprietà si traduce nella regola d'anticommutazione  $\{\hat{c}, \hat{c}^\dagger\} = 1$ , mentre le condizioni di nilpotenza possono essere scritte  $\{\hat{c}, \hat{c}\} = \{\hat{c}^\dagger, \hat{c}^\dagger\} = 0$ . Nel formalismo di seconda quantizzazione, queste regole d'anticommutazione corrispondono alle regole per la quantizzazione d'un sistema di particelle identiche che soddisfano la statistica di Fermi-Dirac.

## II. FOTONI

In questo capitolo richiamerò le equazioni di Maxwell per i campi elettrici e magnetici, e la formulazione dell'elettromagnetismo classico in termini dei potenziali scalare e vettore<sup>3</sup>. Discuterò brevemente l'invarianza di *gauge* della teoria e mostrerò che, per un'opportuna scelta di gauge, il potenziale vettore nel vuoto soddisfa l'equazione delle onde ed è puramente trasversale come il campo elettrico ed il campo magnetico. La quantizzazione del campo elettromagnetico libero sarà ottenuta dopo aver decomposto il campo classico in oscillatori (modi normali), procedendo per analogia con il caso dell'oscillatore armonico discusso nel Cap. I. In questo capitolo userò le unità di misura del SI.

### A. Le equazioni di Maxwell

I campi elettrici e magnetici,  $\mathbf{E}$  e  $\mathbf{B}$ , soddisfano le equazioni lineari omogenee

$$\begin{cases} \operatorname{rot} \mathbf{E} = -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t}, \\ \operatorname{div} \mathbf{B} = 0, \end{cases} \quad (5)$$

e sono legati alle sorgenti, la densità di carica  $\rho$  e la densità di corrente  $\mathbf{j}$ , dalle equazioni non omogenee

$$\begin{cases} \operatorname{div} \mathbf{E} = \frac{\rho}{\epsilon_0}, \\ \operatorname{rot} \mathbf{B} = \mu_0 \left( \mathbf{j} + \epsilon_0 \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} \right), \end{cases} \quad (6)$$

dove le costanti universali  $\epsilon_0 = 8.86 \times 10^{-12}$  F/m e  $\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7}$  H/m sono, rispettivamente, la costante dielettrica e la permeabilità magnetica del vuoto. La compatibilità delle equazioni (6) implica che  $\frac{\partial \rho}{\partial t} + \operatorname{div} \mathbf{j} = 0$ , come si verifica facilmente prendendo la derivata temporale della prima equazione e la divergenza della seconda. La condizione ottenuta non è altro che l'equazione di continuità che sancisce la conservazione della carica elettrica.

Le equazioni di Maxwell, (5) e (6), sono equazioni differenziali del primo ordine alle derivate parziali e rappresentano le equazioni del moto per i campi elettrici e magnetici. Il fatto che le equazioni di Maxwell siano del primo ordine implica che non sia possibile dare una formulazione lagrangiana (o hamiltoniana) dell'elettromagnetismo in cui compaiano i campi fisici  $\mathbf{E}$  e  $\mathbf{B}$  (perché?). Una tale teoria deve essere perciò costruita utilizzando dei campi ausiliari,  $\mathbf{A}$  e  $\varphi$ , detti rispettivamente potenziale vettore e potenziale scalare, che soddisfino equazioni del moto del secondo ordine, le quali possono essere quindi derivate applicando il principio variazionale ad un'opportuna azione nella quale compaiono i potenziali e le derivate prime dei potenziali.

L'idea è quella d'introdurre i potenziali in maniera tale da soddisfare identicamente le equazioni omogenee (5). Poiché la divergenza del rotore è identicamente nulla, la seconda equazione è soddisfatta se il campo magnetico è il rotore d'un campo ausiliario, il potenziale vettore,  $\mathbf{B} = \operatorname{rot} \mathbf{A}$ . La prima equazione dice allora che<sup>4</sup>

$$\operatorname{rot} \left( \mathbf{E} + \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t} \right) = 0.$$

Poiché il rotore d'un gradiente è identicamente nullo, il vettore tra parentesi può essere espresso come gradiente d'un opportuno scalare, convenzionalmente indicato con  $-\varphi$ . Si ha allora

$$\begin{cases} \mathbf{E} = -\vec{\nabla} \varphi - \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t}, \\ \mathbf{B} = \operatorname{rot} \mathbf{A}. \end{cases} \quad (7)$$

<sup>3</sup> Non affronterò, tuttavia, il problema della formulazione lagrangiana covariante dell'elettromagnetismo, per il quale rinvio ai testi specifici.

<sup>4</sup> Qui e nel seguito, assumo che i campi in esame soddisfino le condizioni che permettono lo scambio dell'ordine di derivazione.

Sostituendo le definizioni (7) dei campi fisici nella seconda coppia d'equazioni di Maxwell (6) e ricordando che  $\text{div } \vec{\nabla} = \nabla^2$  e che  $\text{rot rot} = \vec{\nabla} \text{div} - \nabla^2$ , dove  $\nabla^2$  è l'operatore di Laplace, trovo le equazioni del secondo ordine per i potenziali

$$\begin{cases} \epsilon_0 \mu_0 \frac{\partial^2 \varphi}{\partial t^2} - \nabla^2 \varphi - \frac{\partial}{\partial t} \left( \text{div } \mathbf{A} + \epsilon_0 \mu_0 \frac{\partial \varphi}{\partial t} \right) = \frac{\rho}{\epsilon_0}, \\ \epsilon_0 \mu_0 \frac{\partial^2 \mathbf{A}}{\partial t^2} - \nabla^2 \mathbf{A} + \vec{\nabla} \left( \text{div } \mathbf{A} + \epsilon_0 \mu_0 \frac{\partial \varphi}{\partial t} \right) = \mu_0 \mathbf{j}, \end{cases} \quad (8)$$

dove nella prima equazione ho sommato e sottratto  $\epsilon_0 \mu_0 \partial^2 \varphi / \partial t^2$ , per rendere le equazioni più simmetriche.

### B. Invarianza di gauge

Mentre i campi fisici  $\mathbf{E}$  e  $\mathbf{B}$ , sono univocamente determinati dalle sorgenti, le relazioni (7) non determinano univocamente i potenziali  $\mathbf{A}$  e  $\varphi$ . Infatti, poiché il rotore d'un gradiente è nullo, i potenziali

$$\begin{cases} \mathbf{A}' = \mathbf{A} + \vec{\nabla} f, \\ \varphi' = \varphi - \frac{\partial f}{\partial t}, \end{cases}$$

dove  $f$  è una funzione arbitraria delle coordinate e del tempo, determinano gli stessi campi fisici, come è immediato verificare. Ciò implica che le equazioni (8) sono invarianti rispetto a queste trasformazioni, dette trasformazioni di *gauge* (o di ricalibratura). L'indeterminatezza dei potenziali può essere utilizzata per imporre delle condizioni aggiuntive, scegliendo opportunamente la funzione arbitraria  $f$  nelle trasformazioni di *gauge*. Una scelta comune è quella d'annullare la quantità tra parentesi a primo membro delle equazioni (8).

Fatta tale scelta<sup>5</sup>, i potenziali soddisfano le equazioni

$$\begin{cases} \epsilon_0 \mu_0 \frac{\partial^2 \varphi}{\partial t^2} - \nabla^2 \varphi = \frac{\rho}{\epsilon_0}, \\ \epsilon_0 \mu_0 \frac{\partial^2 \mathbf{A}}{\partial t^2} - \nabla^2 \mathbf{A} = \mu_0 \mathbf{j}, \end{cases}$$

la cui soluzione, nel caso del campo generato da una carica in moto, è determinata univocamente in termini dei cosiddetti potenziali ritardati. Non mi soffermerò su ciò, perché il mio obiettivo è la quantizzazione del campo elettromagnetico libero.

### C. Decomposizione del campo libero in oscillatori

In assenza di sorgenti,  $\rho = 0$  e  $\mathbf{j} = 0$ , i campi elettrici e magnetici soddisfano equazioni lineari omogenee del primo ordine

$$\begin{cases} \text{rot } \mathbf{E} = -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t}, & \text{div } \mathbf{E} = 0, \\ \text{rot } \mathbf{B} = \epsilon_0 \mu_0 \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t}, & \text{div } \mathbf{B} = 0. \end{cases} \quad (9)$$

Prendendo il rotore della prima e della terza equazione e facendo le sostituzioni opportune, s'ottengono le equazioni lineari omogenee del secondo ordine

$$\begin{cases} \frac{\partial^2 \mathbf{E}}{\partial t^2} - c^2 \nabla^2 \mathbf{E} = 0, \\ \frac{\partial^2 \mathbf{B}}{\partial t^2} - c^2 \nabla^2 \mathbf{B} = 0, \end{cases}$$

<sup>5</sup> Questa scelta di *gauge* è "naturale", perché la quantità in questione è invariante relativistica, per cui se essa è nulla in un sistema di riferimento inerziale, è automaticamente nulla in tutti i sistemi di riferimento inerziali.

dove  $c = 1/\sqrt{\epsilon_0\mu_0} = 2.997 \times 10^8$  m/s. Queste equazioni ammettono soluzioni non nulle, sotto forma d'onde elettromagnetiche che si propagano nello spazio vuoto con velocità  $c$ . Naturalmente, benché sia stato possibile ricavare equazioni del secondo ordine per i campi fisici, non si deve dimenticare che i campi fisici soddisfano anche le equazioni del primo ordine (9). In particolare, la seconda e la quarta delle equazioni (9) implicano che i campi elettrici e magnetici dell'onda elettromagnetica sono trasversali. Poiché la parte longitudinale del campo elettrico è legata al potenziale scalare, in assenza di sorgenti è sempre possibile fare la scelta di *gauge*  $\varphi = 0$ . La parte longitudinale di  $\mathbf{A}$  deve essere allora indipendente dal tempo ed è quindi possibile fare la scelta di *gauge*  $\text{div } \mathbf{A} = 0$ .

Fatta tale scelta, la seconda delle equazioni (8) mostra che in assenza di sorgenti anche il potenziale vettore soddisfa l'equazione delle onde

$$\frac{\partial^2 \mathbf{A}}{\partial t^2} - c^2 \nabla^2 \mathbf{A} = 0 \quad (10)$$

e la condizione di trasversalità,  $\text{div } \mathbf{A} = 0$ .

Nel seguito immaginerò che il campo sia confinato in una regione grande ma finita dello spazio, per esempio un parallelepipedo di lati  $L_x, L_y, L_z$  e volume  $V = L_x L_y L_z$ . Imporrò condizioni periodiche al bordo della scatola<sup>6</sup>.

Cercherò la soluzione dell'Eq. (10) sotto forma di sovrapposizione d'onde piane in rappresentazione complessa, con ampiezze dipendenti dal tempo,

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{\sqrt{V}} \sum_{\mathbf{q}} \vec{\mathcal{A}}_{\mathbf{q}}(t) e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}},$$

dove le ampiezze delle onde piane sono tali che  $\vec{\mathcal{A}}_{\mathbf{q}} = \vec{\mathcal{A}}_{-\mathbf{q}}^*$ , dal momento che il potenziale vettore è reale. I vettori d'onda permessi dalle condizioni periodiche al bordo della scatola sono  $q_\alpha = 2\pi n_\alpha/L_\alpha$ , con  $\alpha = x, y, z$  e  $n_\alpha = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$ . La condizione di trasversalità implica che l'ampiezza di ciascuna onda sia ortogonale al vettore d'onda corrispondente,  $\mathbf{q} \cdot \vec{\mathcal{A}}_{\mathbf{q}} = 0$ . Affinché la decomposizione in onde piane soddisfi l'Eq. (10), ogni ampiezza deve soddisfare l'equazione differenziale ordinaria

$$\ddot{\vec{\mathcal{A}}}_{\mathbf{q}} + c^2 q^2 \vec{\mathcal{A}}_{\mathbf{q}} = 0,$$

che è l'equazione d'un oscillatore armonico di pulsazione  $\omega_q = cq$ , dove  $q = |\mathbf{q}|$ . Ho quindi decomposto il potenziale vettore in oscillatori indipendenti (modi normali). Il fatto che la pulsazione dei modi normali dipenda solo dal modulo del vettore d'onda è legato all'isotropia dello spazio vuoto.

I campi fisici sono dati da

$$\begin{cases} \mathbf{E} = -\frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t} = -\frac{1}{\sqrt{V}} \sum_{\mathbf{q}} \dot{\vec{\mathcal{A}}}_{\mathbf{q}}(t) e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}}, \\ \mathbf{B} = \text{rot } \mathbf{A} = \frac{i}{\sqrt{V}} \sum_{\mathbf{q}} \mathbf{q} \times \vec{\mathcal{A}}_{\mathbf{q}}(t) e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}}. \end{cases} \quad (11)$$

L'energia del campo è l'integrale esteso al volume  $V$  della densità d'energia  $\mathcal{W}$ ,

$$\mathcal{E} = \int \mathcal{W} dV = \frac{1}{2} \int \left( \epsilon_0 E^2 + \frac{1}{\mu_0} B^2 \right) dV = \frac{\epsilon_0}{2} \int (E^2 + c^2 B^2) dV.$$

Sostituendo le espressioni (11) e sfruttando l'ortogonalità tra  $\mathbf{q}$  e  $\vec{\mathcal{A}}_{\mathbf{q}}$  ed il fatto che  $\int e^{i(\mathbf{q}-\mathbf{k})\cdot\mathbf{r}} dV = V \delta_{\mathbf{q}\mathbf{k}}$ , si trova

$$\mathcal{E} = \frac{\epsilon_0}{2} \sum_{\mathbf{q}} \left( \dot{\vec{\mathcal{A}}}_{\mathbf{q}} \cdot \dot{\vec{\mathcal{A}}}_{-\mathbf{q}} + \omega_q^2 \vec{\mathcal{A}}_{\mathbf{q}} \cdot \vec{\mathcal{A}}_{-\mathbf{q}} \right),$$

che può essere interpretata come energia meccanica d'un sistema d'oscillatori di massa  $\epsilon_0$ . Le quantità  $\vec{\mathcal{A}}_{\mathbf{q}}$  e  $\vec{\Pi}_{\mathbf{q}} = \epsilon_0 \dot{\vec{\mathcal{A}}}_{-\mathbf{q}}$  fungono da coordinate ed impulsi complessi dei modi normali del campo elettromagnetico.

<sup>6</sup> Benché queste condizioni non siano propriamente fisiche, esse non hanno influenza sulla forma della soluzione lontano dal bordo e determinano soltanto la natura dei modi normali del sistema, che in questo caso sono onde viaggianti, mentre nel caso, per esempio, di condizioni fisse al bordo, sono onde stazionarie. Tornerò su questo aspetto nel Cap. III, quando discuterò le oscillazioni del reticolo cristallino nei cristalli covalenti ed esaminerò la natura dei modi normali per i due tipi di condizioni al contorno.

Esplicito ora nell'ampiezza dell'onda la componente progressiva e la componente regressiva,  $\vec{\mathcal{A}}_{\mathbf{q}} = \vec{\mathcal{C}}_{\mathbf{q}}e^{-i\omega_q t} + \vec{\mathcal{C}}_{-\mathbf{q}}^*e^{i\omega_q t}$ , dove i coefficienti sono tali da rispettare la condizione di realtà del potenziale vettore. Trovo allora  $\dot{\vec{\mathcal{A}}}_{\mathbf{q}} = -i\omega_q(\vec{\mathcal{C}}_{\mathbf{q}}e^{-i\omega_q t} - \vec{\mathcal{C}}_{-\mathbf{q}}^*e^{i\omega_q t})$ . Nel calcolo dell'energia del campo, i termini esplicitamente dipendenti dal tempo s'elidono e si trova  $\mathcal{E} = 2\epsilon_0 \sum_{\mathbf{q}} \omega_q^2 \vec{\mathcal{C}}_{\mathbf{q}}^* \cdot \vec{\mathcal{C}}_{\mathbf{q}}$ , correttamente indipendente dal tempo.

Evidentemente, è possibile dare una rappresentazione del campo in cui le coordinate e gli impulsi dei modi normali siano reali. Infatti, poiché  $\mathbf{A} = V^{-1/2} \sum_{\mathbf{q}} (\vec{\mathcal{C}}_{\mathbf{q}}e^{-i\omega_q t} + \vec{\mathcal{C}}_{-\mathbf{q}}^*e^{i\omega_q t}) [\cos(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}) + i \sin(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r})]$ , cambiando l'indice muto di somma  $\mathbf{q} \rightarrow -\mathbf{q}$  nei termini in cui appare  $\vec{\mathcal{C}}_{-\mathbf{q}}^*$ , si trova

$$\mathbf{A} = \frac{1}{\sqrt{V}} \sum_{\mathbf{q}} \left[ \left( \vec{\mathcal{C}}_{\mathbf{q}}e^{-i\omega_q t} + \vec{\mathcal{C}}_{\mathbf{q}}^*e^{i\omega_q t} \right) \cos(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}) + i \left( \vec{\mathcal{C}}_{\mathbf{q}}e^{-i\omega_q t} - \vec{\mathcal{C}}_{\mathbf{q}}^*e^{i\omega_q t} \right) \sin(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}) \right]$$

e definendo le quantità vettoriali reali  $\mathbf{Q}_{\mathbf{q}}(t) = \vec{\mathcal{C}}_{\mathbf{q}}e^{-i\omega_q t} + \vec{\mathcal{C}}_{\mathbf{q}}^*e^{i\omega_q t}$  e  $\mathbf{P}_{\mathbf{q}}(t) = \epsilon_0 \dot{\mathbf{Q}}_{\mathbf{q}} = -i\omega_q \epsilon_0 (\vec{\mathcal{C}}_{\mathbf{q}}e^{-i\omega_q t} - \vec{\mathcal{C}}_{\mathbf{q}}^*e^{i\omega_q t})$ , s'ottiene l'espressione reale a vista

$$\mathbf{A} = \frac{1}{\sqrt{V}} \sum_{\mathbf{q}} \left[ \mathbf{Q}_{\mathbf{q}}(t) \cos(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}) - \frac{1}{\epsilon_0 \omega_q} \mathbf{P}_{\mathbf{q}}(t) \sin(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}) \right].$$

I nuovi coefficienti, che rappresentano le ampiezze delle onde di tipo coseno e di tipo seno, svolgono il ruolo di coordinate ed impulsi reali del campo. Utilizzando la relazione  $\vec{\mathcal{C}}_{\mathbf{q}} = \frac{1}{2\omega_q \epsilon_0} (\omega_q \epsilon_0 \mathbf{Q}_{\mathbf{q}} + i \mathbf{P}_{\mathbf{q}}) e^{i\omega_q t}$  e la sua complessa coniugata, è infatti immediato verificare che l'energia del campo si scrive

$$\mathcal{E} = \sum_{\mathbf{q}} \left( \frac{P_{\mathbf{q}}^2}{2\epsilon_0} + \frac{\epsilon_0 \omega_q^2 Q_{\mathbf{q}}^2}{2} \right), \quad (12)$$

dove  $P_{\mathbf{q}}^2 = |\mathbf{P}_{\mathbf{q}}|^2$  e  $Q_{\mathbf{q}}^2 = |\mathbf{Q}_{\mathbf{q}}|^2$ . I vettori  $\mathbf{Q}_{\mathbf{q}}$  e  $\mathbf{P}_{\mathbf{q}}$ , dovendo essere ortogonali al vettore  $\mathbf{q}$ , hanno solo due componenti indipendenti,  $Q_{\mathbf{q},s}$  e  $P_{\mathbf{q},s}$ , con  $s = 1, 2$ . Ciò corrisponde al fatto che il campo dell'onda elettromagnetica è puramente trasversale, manca cioè del grado di libertà longitudinale. Quindi,  $Q_{\mathbf{q}}^2 = \sum_{s=1,2} Q_{\mathbf{q},s}^2$  e  $P_{\mathbf{q}}^2 = \sum_{s=1,2} P_{\mathbf{q},s}^2$ .

#### D. Quantizzazione del campo elettromagnetico

La decomposizione in oscillatori rende immediata la quantizzazione del campo elettromagnetico libero. Sostituendo nella (12) coordinate ed impulsi del campo con i rispettivi operatori, si trova l'operatore hamiltoniano del campo

$$\hat{\mathcal{H}} = \sum_{\mathbf{q},s} \left( \frac{\hat{P}_{\mathbf{q},s}^2}{2\epsilon_0} + \frac{\epsilon_0 \omega_q^2 \hat{Q}_{\mathbf{q},s}^2}{2} \right).$$

Gli operatori soddisfano la regola di quantizzazione canonica  $[\hat{Q}_{\mathbf{q},s}, \hat{P}_{\mathbf{k},r}] = i\hbar \delta_{\mathbf{qk}} \delta_{sr}$ .

La seconda quantizzazione del campo è allora del tutto analoga a quella dell'oscillatore armonico. Introducendo gli operatori di distruzione e di creazione

$$\begin{cases} \hat{a}_{\mathbf{q},s} = \frac{1}{\sqrt{2\hbar\omega_q\epsilon_0}} \left( \omega_q \epsilon_0 \hat{Q}_{\mathbf{q},s} + i \hat{P}_{\mathbf{q},s} \right) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left( \frac{\hat{Q}_{\mathbf{q},s}}{Q_q^0} + \frac{i Q_q^0 \hat{P}_{\mathbf{q},s}}{\hbar} \right), \\ \hat{a}_{\mathbf{q},s}^\dagger = \frac{1}{\sqrt{2\hbar\omega_q\epsilon_0}} \left( \omega_q \epsilon_0 \hat{Q}_{\mathbf{q},s} - i \hat{P}_{\mathbf{q},s} \right) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left( \frac{\hat{Q}_{\mathbf{q},s}}{Q_q^0} - \frac{i Q_q^0 \hat{P}_{\mathbf{q},s}}{\hbar} \right), \end{cases}$$

dove  $Q_q^0 = \sqrt{\hbar/\epsilon_0\omega_q}$ , l'operatore hamiltoniano diventa

$$\hat{\mathcal{H}} = \sum_{\mathbf{q},s} \hbar\omega_q \left( \hat{a}_{\mathbf{q},s}^\dagger \hat{a}_{\mathbf{q},s} + \frac{1}{2} \right). \quad (13)$$

Posso ora trovare la forma operatoriale del potenziale vettore. Le ampiezze delle onde progressive e regressive sono, infatti,

$$\begin{aligned}\vec{\mathcal{C}}_{\mathbf{q}}e^{-i\omega_{\mathbf{q}}t} &= \frac{1}{2} \left( \mathbf{Q}_{\mathbf{q}} + i \frac{\mathbf{P}_{\mathbf{q}}}{\epsilon_0\omega_{\mathbf{q}}} \right) = \frac{1}{2} \sum_s \mathbf{e}_{\mathbf{q},s} \left( Q_{\mathbf{q},s} + i \frac{P_{\mathbf{q},s}}{\epsilon_0\omega_{\mathbf{q}}} \right) \rightarrow \sqrt{\frac{\hbar}{2\epsilon_0\omega_{\mathbf{q}}}} \sum_s \mathbf{e}_{\mathbf{q},s} \hat{a}_{\mathbf{q},s}, \\ \vec{\mathcal{C}}_{\mathbf{q}}^*e^{i\omega_{\mathbf{q}}t} &= \frac{1}{2} \left( \mathbf{Q}_{\mathbf{q}} - i \frac{\mathbf{P}_{\mathbf{q}}}{\epsilon_0\omega_{\mathbf{q}}} \right) = \frac{1}{2} \sum_s \mathbf{e}_{\mathbf{q},s}^* \left( Q_{\mathbf{q},s} - i \frac{P_{\mathbf{q},s}}{\epsilon_0\omega_{\mathbf{q}}} \right) \rightarrow \sqrt{\frac{\hbar}{2\epsilon_0\omega_{\mathbf{q}}}} \sum_s \mathbf{e}_{\mathbf{q},s}^* \hat{a}_{\mathbf{q},s}^\dagger,\end{aligned}$$

dove  $\mathbf{e}_{\mathbf{q},s}$  è un opportuno versore complesso ortogonale al vettore  $\mathbf{q}$  (versore di polarizzazione), che è sempre possibile scegliere in modo che  $\mathbf{e}_{\mathbf{q},s} = \mathbf{e}_{-\mathbf{q},s}^*$  (perché?). Allora il potenziale vettore diventa un operatore

$$\begin{aligned}\mathbf{A} &= \frac{1}{\sqrt{V}} \sum_{\mathbf{q}} \left[ \vec{\mathcal{C}}_{\mathbf{q}} e^{i(\mathbf{q}\cdot\mathbf{r} - \omega_{\mathbf{q}}t)} + \vec{\mathcal{C}}_{\mathbf{q}}^* e^{-i(\mathbf{q}\cdot\mathbf{r} - \omega_{\mathbf{q}}t)} \right] \rightarrow \\ \hat{\mathbf{A}} &= \sum_{\mathbf{q},s} \sqrt{\frac{\hbar}{2V\epsilon_0\omega_{\mathbf{q}}}} \left[ \mathbf{e}_{\mathbf{q},s} \hat{a}_{\mathbf{q},s} e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} + \mathbf{e}_{\mathbf{q},s}^* \hat{a}_{\mathbf{q},s}^\dagger e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} \right] = \sum_{\mathbf{q},s} \sqrt{\frac{\hbar}{2V\epsilon_0\omega_{\mathbf{q}}}} \mathbf{e}_{\mathbf{q},s} \left( \hat{a}_{\mathbf{q},s} + \hat{a}_{-\mathbf{q},s}^\dagger \right) e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}},\end{aligned}\quad (14)$$

e gli operatori di creazione e distruzione, nella rappresentazione di Heisenberg qui adottata, dipendono dal tempo secondo la legge  $\hat{a}_{\mathbf{q},s}^\dagger \sim e^{i\omega_{\mathbf{q}}t}$ ,  $\hat{a}_{\mathbf{q},s} \sim e^{-i\omega_{\mathbf{q}}t}$ .

Dalla (14) e dalle (11) si ricavano immediatamente le espressioni operatoriali per i campi fisici

$$\begin{aligned}\hat{\mathbf{E}} &= i \sum_{\mathbf{q},s} \sqrt{\frac{\hbar\omega_{\mathbf{q}}}{2V\epsilon_0}} \mathbf{e}_{\mathbf{q},s} \left( \hat{a}_{\mathbf{q},s} - \hat{a}_{-\mathbf{q},s}^\dagger \right) e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}}, \\ \hat{\mathbf{B}} &= i \sum_{\mathbf{q},s} \sqrt{\frac{\hbar}{2V\epsilon_0\omega_{\mathbf{q}}}} \mathbf{q} \times \mathbf{e}_{\mathbf{q},s} \left( \hat{a}_{\mathbf{q},s} + \hat{a}_{-\mathbf{q},s}^\dagger \right) e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}}.\end{aligned}$$

La quantità di moto del campo,  $\mathbf{K}$ , s'ottiene integrando in tutto il volume  $V$  la densità d'impulso<sup>7</sup>  $\vec{\mathcal{P}} = \epsilon_0(\mathbf{E} \times \mathbf{B})$ . Ne dò direttamente l'espressione operatoriale

$$\hat{\mathbf{K}} = \sum_{\mathbf{q},s} \hbar\mathbf{q} \left( \hat{a}_{\mathbf{q},s}^\dagger \hat{a}_{\mathbf{q},s} + \frac{1}{2} \right).\quad (15)$$

L'interpretazione delle (13) e (15) è immediata, se si ricorda che l'operatore  $\hat{n}_{\mathbf{q},s} \equiv \hat{a}_{\mathbf{q},s}^\dagger \hat{a}_{\mathbf{q},s}$  ha autovalori interi  $n_{\mathbf{q},s} \geq 0$ . Gli stati eccitati del campo elettromagnetico libero possono essere interpretati come un insieme di particelle con energia  $\hbar\omega_{\mathbf{q}}$ , quantità di moto  $\hbar\mathbf{q}$  e polarizzazione  $s$ , che possono occupare ciascuno degli stati etichettati dai numeri quantici  $\mathbf{q}, s$  in numero arbitrario. I quanti del campo elettromagnetico libero sono quindi bosoni e sono detti fotoni. L'energia e la quantità di moto del campo elettromagnetico, riferite ai valori dello stato fondamentale, s'ottengono moltiplicando le energie e le quantità di moto di ciascuno stato per il numero di fotoni in quello stato e sommando su tutti gli stati. I fotoni hanno due soli possibili stati di polarizzazione, perché il campo elettromagnetico è puramente trasversale.

Concludo questo capitolo osservando che lo stato di vuoto del campo elettromagnetico libero (stato fondamentale) ha un'energia  $E_0 = \frac{\hbar}{2} \sum_{\mathbf{q},s} \omega_{\mathbf{q}}$  che è infinita, perché anche in una scatola di volume finito  $V$  non esiste un limite superiore al valore del modulo del vettore d'onda  $q = |\mathbf{q}|$ . Questa quantità infinita, tuttavia, non si manifesta in nessun processo fisico. La quantità di moto dello stato di vuoto,  $\mathbf{K}_0 = \frac{\hbar}{2} \sum_{\mathbf{q},s} \mathbf{q}$ , s'annulla invece per parità, consistentemente con il fatto che nel vuoto non esistono direzioni privilegiate.

<sup>7</sup> La densità d'impulso è proporzionale al vettore di Poynting  $\mathbf{S} = (\mathbf{E} \times \mathbf{B})/\mu_0$ , che rappresenta il flusso d'energia del campo per unità di superficie e di tempo: si ha  $\vec{\mathcal{P}} = \mathbf{S}/c^2$ .

### III. FONONI NEI CRISTALLI COVALENTI

In questo capitolo, dopo aver richiamato rapidamente il problema delle piccole oscillazioni d'un sistema meccanico, discuterò le oscillazioni dei reticoli cristallini in cui i costituenti elementari siano atomi neutri. Farò l'approssimazione di cristallo armonico, determinando la configurazione d'equilibrio del cristallo e le piccole oscillazioni rispetto alla configurazione d'equilibrio, e discutendo le equazioni del moto, il limite del continuo, il ruolo delle condizioni al bordo, la natura dei modi normali d'oscillazione e la legge di dispersione della pulsazione delle oscillazioni. Studierò dapprima il caso di cristalli unidimensionali, per i quali i calcoli intermedi sono più semplici. Analizzerò il caso delle oscillazioni in un reticolo di Bravais dove esistono solo i modi acustici, ed il caso del reticolo con base, in cui esistono modi acustici e modi ottici. Concluderò il capitolo con la formulazione generale della teoria delle oscillazioni armoniche nei cristalli covalenti.

#### A. Il problema delle piccole oscillazioni

Si supponga di voler studiare il comportamento d'un sistema meccanico con  $f$  gradi di libertà in prossimità d'una posizione d'equilibrio stabile. La lagrangiana del sistema è

$$\mathcal{L} = \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^f a_{ij}(\{q_\ell\}) \dot{q}_i \dot{q}_j - \mathcal{U}(\{q_\ell\})$$

dove le  $q_i$  sono le coordinate generalizzate, le  $\dot{q}_i$  sono le velocità generalizzate, il primo termine a secondo membro è l'energia cinetica, che è definita positiva e dipende quadraticamente dalle velocità generalizzate (con coefficienti  $a_{ij}$  che, in generale, dipendono dalle coordinate generalizzate), e  $\mathcal{U}$  è l'energia potenziale, funzione delle coordinate generalizzate. Vicino ad una posizione d'equilibrio stabile,  $q_i = \bar{q}_i$ , l'energia potenziale è minima: le derivate prime s'annullano,

$$\left. \frac{\partial \mathcal{U}}{\partial q_i} \right|_{\{q_\ell\}=\{\bar{q}_\ell\}} = 0,$$

mentre lo hessiano è definito positivo. Considero i moti che avvengono vicino alla posizione d'equilibrio stabile, prendendo le coordinate generalizzate  $q_i = \bar{q}_i + u_i$  e sviluppando l'energia cinetica e l'energia potenziale fino al secondo ordine nelle deviazioni dalle posizioni d'equilibrio  $u_i$  (approssimazione armonica). L'energia cinetica è esplicitamente quadratica nelle velocità  $\dot{u}_i$ , cosicché i coefficienti  $a_{ij}(\{q_\ell\})$  possono essere sostituiti da costanti,  $M_{ij} = a_{ij}(\{\bar{q}_\ell\})$ . L'energia potenziale è una forma quadratica definita positiva delle coordinate  $u_i$ , i cui coefficienti  $\Lambda_{ij}$  formano lo hessiano calcolato nel punto d'equilibrio. La lagrangiana del sistema diventa quindi

$$\mathcal{L} = \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^f M_{ij} \dot{u}_i \dot{u}_j - \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^f \Lambda_{ij} u_i u_j,$$

avendo scelto la costante arbitraria nell'energia potenziale in maniera tale che  $\mathcal{U}(\{\bar{q}_\ell\}) = 0$ . I coefficienti  $M_{ij}$  e  $\Lambda_{ij}$  definiscono due forme quadratiche reali, simmetriche e definite positive. Il problema delle piccole oscillazioni consiste nella riduzione a forma diagonale di queste due forme quadratiche.

Come è noto, una forma quadratica reale simmetrica è posta in forma diagonale da una certa trasformazione unitaria  $U$  reale, cioè tale che  $\sum_k U_{ik} U_{kj}^T = \sum_k U_{ik}^T U_{kj} = \delta_{ij}$ , dove  $U^T$  è la matrice trasposta, ma non è in generale possibile porre in forma diagonale due forme quadratiche reali simmetriche con un'unica trasformazione unitaria (perché?). Tuttavia, è possibile operare una trasformazione non unitaria che diagonalizzi le due forme. Nel seguito illustrerò un procedimento che raggiunge l'obiettivo in tre tappe.

Diagonalizzo inizialmente la forma quadratica associata all'energia cinetica, con una trasformazione unitaria tale che  $\sum_{kq} U_{ik} M_{kq} U_{qj}^T = m_i \delta_{ij}$ , dove  $m_i$  sono gli autovalori (positivi!) della matrice  $M_{ij}$ , definendo nuove coordinate  $w_i = \sum_k U_{ik} u_k$ . La lagrangiana del sistema diventa

$$\mathcal{L} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^f m_i \dot{w}_i^2 - \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^f \Xi_{ij} w_i w_j,$$

dove le  $m_i$  possono essere interpretate come masse di particelle<sup>8</sup> identificate dalle coordinate generalizzate  $w_i$  e i coefficienti  $\Xi_{ij} = \sum_{kq} U_{ik} \Lambda_{kq} U_{qj}^T$  definiscono una nuova forma quadratica reale simmetrica, definita positiva (perché?). Opero quindi una seconda trasformazione (non unitaria!) delle coordinate  $z_i = \sqrt{m_i} w_i$ . Allora la lagrangiana diventa

$$\mathcal{L} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^f \dot{z}_i^2 - \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^f K_{ij} z_i z_j,$$

dove i coefficienti  $K_{ij} = \Xi_{ij} / \sqrt{m_i m_j}$  definiscono una nuova forma quadratica reale simmetrica definita positiva, mentre la matrice associata all'energia cinetica nelle nuove coordinate è la matrice identità  $\delta_{ij}$ . A questo punto è evidente che la trasformazione unitaria che pone la forma quadratica definita dai coefficienti  $K_{ij}$  in forma diagonale preserva la forma dell'energia cinetica. Sia dunque  $\sum_{kq} W_{ik} K_{kq} W_{qj}^T = k_i \delta_{ij}$ , dove  $k_i$  sono gli autovalori (positivi!) della matrice  $K_{ij}$ . Definendo nuove coordinate  $x_i = \sum_k W_{ik} z_k$ , la lagrangiana del sistema diventa

$$\mathcal{L} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^f \dot{x}_i^2 - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^f k_i x_i^2,$$

che può essere interpretata come la lagrangiana d'un sistema di  $f$  oscillatori armonici indipendenti, di "massa" unitaria e di "costante elastica" di richiamo<sup>9</sup>  $k_i$ . Ciascun oscillatore compie un moto armonico di pulsazione  $\omega_i = \sqrt{k_i}$ , e rappresenta un modo normale del sistema. I modi normali sono moti collettivi delle particelle originarie del sistema, perché la coordinata di ciascun modo normale  $x_i$  è una combinazione lineare delle coordinate  $u_i$  delle singole particelle<sup>10</sup>. Tuttavia, mentre eccitando una singola particella, il moto si trasferisce alle altre particelle del sistema (l'energia meccanica di ciascuna particella non è una quantità conservata nel tempo!), eccitando un singolo modo normale non si ha trasferimento d'energia meccanica agli altri modi normali (l'energia di ciascun modo normale è conservata).

## B. Quantizzazione dei modi normali

Poiché ho dimostrato che la lagrangiana d'un sistema meccanico con  $f$  gradi di libertà che compie piccole oscillazioni intorno ad una posizione d'equilibrio si riconduce alla lagrangiana di  $f$  oscillatori armonici indipendenti, posso immediatamente affrontare il problema della quantizzazione d'un tale sistema, in completa analogia con quanto discusso per l'oscillatore armonico nel Cap. I. La quantità di moto generalizzata dell' $i$ -esimo modo normale è

$$p_i = \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{x}_i} = \dot{x}_i$$

e la hamiltoniana del sistema è

$$\mathcal{H} = \sum_{i=1}^f \left( \frac{p_i^2}{2} + \frac{k_i x_i^2}{2} \right).$$

Il sistema si quantizza sostituendo alle quantità di moto e alle coordinate dei modi normali i rispettivi operatori  $\hat{x}_i$  e  $\hat{p}_i$ , che soddisfano le regole di quantizzazione canonica<sup>11</sup>  $[\hat{x}_i, \hat{x}_j] = [\hat{p}_i, \hat{p}_j] = 0$  e  $[\hat{x}_i, \hat{p}_j] = i\hbar \delta_{ij}$ .

A questo punto, posso associare ad ogni modo normale i corrispondenti operatori di creazione e distruzione,  $\hat{a}_i^\dagger = (2\hbar\omega_i)^{-1/2}(\omega_i \hat{x}_i - i\hat{p}_i)$  e  $\hat{a}_i = (2\hbar\omega_i)^{-1/2}(\omega_i \hat{x}_i + i\hat{p}_i)$ , con  $[\hat{a}_i, \hat{a}_j^\dagger] = \delta_{ij}$ , di modo che la hamiltoniana del sistema diventa un operatore

$$\hat{\mathcal{H}} = \sum_i \hbar\omega_i \left( \hat{a}_i^\dagger \hat{a}_i + \frac{1}{2} \right),$$

<sup>8</sup> Tuttavia, poiché le coordinate generalizzate possono non avere le unità di misura d'una lunghezza, le  $m_i$  possono non avere le unità di misura d'una massa.

<sup>9</sup> S'osservi che, poiché le coordinate generalizzate  $x_i$  non hanno le unità di misura d'una lunghezza (perché?), le "costanti elastiche" hanno in realtà le unità di misura d'una pulsazione al quadrato.

<sup>10</sup> Raggruppando le trasformazioni eseguite s'ottiene  $x_i = \sum_q C_{iq} u_q$ , dove  $C_{iq} = \sum_k W_{ik} \sqrt{m_k} U_{kq}$ .

<sup>11</sup> Quantità di moto e coordinate riferite a modi normali diversi commutano. Perché il prodotto  $p_i x_i$  ha le dimensioni dell'azione benché  $p_i$  e  $x_i$  non abbiano le dimensioni d'una quantità di moto e d'una coordinata?

i cui autovalori sono  $E_{\{n_i\}} = \sum_i \hbar\omega_i(n_i + \frac{1}{2})$ , dove gli  $n_i \geq 0$ , sono gli autovalori interi degli operatori  $\hat{n}_i \equiv \hat{a}_i^\dagger \hat{a}_i$ . Posso quindi interpretare il risultato ottenendo dicendo che l'eccitazione o diseccitazione d'un sistema meccanico con  $f$  gradi di libertà che compie piccole oscillazioni intorno ad una posizione d'equilibrio stabile avviene per creazione o distruzione di quanti d'energia  $\hbar\omega_i$ . Il sistema si comporta come un gas di particelle con  $f$  livelli energetici  $\hbar\omega_i$ , ciascuno dei quali può essere occupato da un numero arbitrario di particelle (quanti d'eccitazione), di modo che l'energia del sistema, riferita all'energia dello stato fondamentale  $E_0 = \frac{\hbar}{2} \sum_i \omega_i$ , è uguale alla somma delle energie dei vari livelli, ciascuna moltiplicata per il numero di particelle  $n_i$  che occupano quel livello. Poiché ogni livello può essere occupato da un numero arbitrario di particelle fittizie, queste devono essere bosoni. Infatti, le regole di quantizzazione per gli operatori  $\hat{a}_i^\dagger$  e  $\hat{a}_i$  corrispondono, nel formalismo di seconda quantizzazione, alle regole di commutazione per la quantizzazione d'un sistema di particelle identiche che soddisfano la statistica di Bose-Einstein.

I quanti d'eccitazione del sistema si comportano come particelle libere finché si trascurano nello sviluppo della lagrangiana del sistema i termini d'ordine superiore al secondo nelle  $u_i$  (approssimazione armonica). I termini successivi dello sviluppo (termini anarmonici) rappresentano termini d'interazione tra i quanti e possono essere trattati, per esempio, in teoria delle perturbazioni.

### C. La catena d'oscillatori

Un cristallo ideale è realizzato dalla ripetizione infinita, senza sovrapposizioni o buchi, di un'unità fondamentale, detta cella elementare. Un tale sistema gode dell'invarianza per traslazione, cioè si sovrappone a se stesso se viene opportunamente traslato fino a far coincidere una cella elementare con un'altra cella elementare<sup>12</sup>.

La cella elementare può contenere uno o più atomi, ioni, o molecole, che interagiscono tra loro e con gli atomi, ioni, o molecole delle altre celle elementari. L'esistenza e la stabilità della fase solida cristallina della materia (in opportune condizioni esterne di temperatura e pressione) implicano che alla disposizione regolare ed ordinata dei costituenti del cristallo nello spazio corrisponda un minimo dell'energia potenziale della loro interazione. A temperature non troppo elevate, quando l'energia cinetica dei costituenti del cristallo è piccola, questi compiono piccole oscillazioni attorno alle posizioni d'equilibrio. Nell'approssimazione armonica, la lagrangiana dei gradi di libertà oscillatori è sviluppata fino al secondo ordine nelle deviazioni dalle posizioni d'equilibrio.

Un cristallo reale ha un volume finito ed è delimitato dalla sua superficie. La presenza d'una superficie libera viola l'invarianza per traslazione del cristallo. Tuttavia è evidente che ciò non può modificare le proprietà fisiche d'un cristallo macroscopico in maniera significativa. È quindi consuetudine adottare, nella descrizione dei cristalli reali, condizioni al contorno fittizie che ripristinino l'invarianza traslazionale. Queste condizioni sono le condizioni periodiche di Born-von Karman.

In questo paragrafo studierò il più semplice modello di cristallo, la catena unidimensionale di  $N + 1$  atomi di massa  $m$ . Inoltre, per semplificare ulteriormente la trattazione, immaginerò che gli atomi possano muoversi solo lungo la catena e non in direzione perpendicolare ad essa, trascurando quindi per il momento le onde trasversali. Poiché il mio obiettivo è quello di sviluppare la teoria armonica, prescindereò dalla natura concreta delle interazioni tra i singoli atomi del cristallo, che saranno sostituite da molle perfettamente elastiche [si veda la Fig. 1 (a)]. Considererò dapprima il sistema in cui le molle, di costante elastica  $K$ , accoppino solo gli atomi primi vicini. Le condizioni periodiche al contorno saranno realizzate fisicamente da una molla che accoppia il primo e l'ultimo atomo della catena. Indicherò con  $L$  la lunghezza della catena.

Sia  $x_n$  ( $n = 0, \dots, N$ ) la posizione dell'atomo  $(n + 1)$ -esimo lungo la catena. L'energia potenziale del cristallo è

$$U = \frac{K}{2} [(x_0 - x_1)^2 + (x_1 - x_2)^2 + \dots + (x_{N-1} - x_N)^2 + (x_N - L - a - x_0)^2],$$

dove  $a \equiv L/N$  è la distanza media tra due atomi vicini<sup>13</sup> ed il termine costante  $-(L + a)$  nell'ultimo accoppiamento non ha un significato fisico reale e serve solo a traslare il punto  $x_N$  in modo da trasformarlo nel punto che precede idealmente il punto  $x_0$  lungo la catena e realizzare le condizioni periodiche al bordo. Le condizioni d'equilibrio del

<sup>12</sup> Nella traslazione, nessun punto del cristallo resta fisso. Esistono trasformazioni dei reticoli cristallini che portano il cristallo a sovrapporsi con se stesso lasciando fisso almeno un punto del cristallo (rotazioni, riflessioni, ...). Tali trasformazioni costituiscono il gruppo puntuale di simmetria del cristallo e caratterizzano le diverse classi cristalline (singonie).

<sup>13</sup> Nel modello di cristallo che sto studiando ho assunto per semplicità che le molle avessero lunghezza di riposo nulla. Per evitare il collasso del sistema, devo allora fissare la lunghezza  $L = Na$  della catena. In alternativa, per simulare le forze repulsive a corto raggio tra gli atomi, si può assumere che le molle abbiano una lunghezza di riposo finita  $a$ . Le due procedure sono equivalenti per ciò che riguarda la determinazione dei modi normali d'oscillazione della catena, benché la seconda sia più fisica.

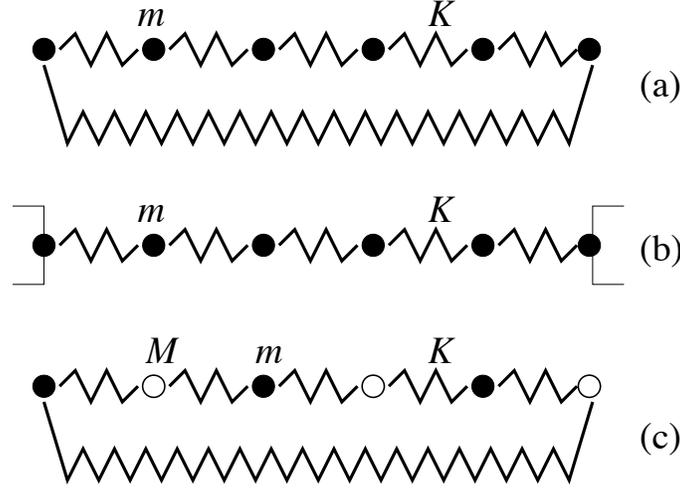


FIG. 1. (a) Catena unidimensionale d'atomi dello stesso tipo, di massa  $m$ . Gli atomi primi vicini sono accoppiati da molle di costante elastica  $K$ : le condizioni periodiche al contorno sono realizzate da una molla che accoppia il primo e l'ultimo atomo della catena. (b) Catena unidimensionale con condizioni fisse al bordo: il primo e l'ultimo atomo sono fissati e non possono muoversi. (c) Esempio di reticolo con base: la catena è composta da due tipi d'atomi diversi, di massa  $M$  e  $m$ , alternati in modo che ogni atomo d'un tipo abbia per primi vicini atomi dell'altro tipo. Le molle sono tutte uguali, e la molla che accoppia il primo e l'ultimo atomo realizza le condizioni periodiche al bordo.

cristallo sono  $\partial\mathcal{U}/\partial x_n = 0$  ( $n = 0, \dots, N$ ) e conducono al sistema d'equazioni

$$\begin{aligned}
 2x_0 - x_N - x_1 + L + a &= 0 \\
 \dots & \\
 2x_n - x_{n-1} - x_{n+1} &= 0 \quad (n = 1, \dots, N-1) \\
 \dots & \\
 2x_N - x_{N-1} - x_0 - L - a &= 0.
 \end{aligned}$$

Questo sistema è evidentemente indeterminato (perché?), dal momento che sul cristallo non agiscono forze esterne, per cui il centro di massa è libero di muoversi di moto rettilineo uniforme. Per eliminare questa indeterminatezza bisogna fissare un punto del cristallo, scegliendo l'origine delle coordinate, per esempio  $x_0 = 0$ . Ottengo quindi le equazioni  $x_1 = (N+1)a - x_N$ ,  $x_n = nx_1$  ( $n = 2, \dots, N-1$ ),  $x_N = \frac{1}{2}[(N-1)x_1 + (N+1)a]$ , dove ho usato la relazione  $L = Na$ . Mettendo a sistema la prima e l'ultima equazione, che accoppiano  $x_1$  e  $x_N$ , si trova  $x_1 = a$ ,  $x_N = Na$ , e quindi  $x_n = na$ : la posizione d'equilibrio del cristallo è realizzata dalla disposizione regolare degli atomi lungo la catena.

Per studiare le piccole oscillazioni del sistema, scrivo adesso la posizione dell'atomo  $(n+1)$ -esimo come  $x_n = na + u_n$  e sviluppo l'energia potenziale<sup>14</sup> fino al secondo ordine nelle deviazioni dalle posizioni d'equilibrio

$$\mathcal{U} \approx \frac{1}{2}(N+1)Ka^2 + \frac{K}{2} [(u_0 - u_1)^2 + (u_1 - u_2)^2 + \dots + (u_{N-1} - u_N)^2 + (u_N - u_0)^2].$$

Il primo termine è una costante che rappresenta l'energia del cristallo nella configurazione d'equilibrio<sup>15</sup>, e può essere ignorato nello studio della dinamica del sistema. Il termine lineare è ovviamente assente, ed il secondo termine rappresenta il contributo armonico. Faccio osservare che nel termine che accoppia il primo e l'ultimo atomo della catena, realizzando le condizioni periodiche al contorno, è scomparso il termine non fisico  $-(L+a)$ . L'energia cinetica del sistema è  $\mathcal{K} = \frac{m}{2} \sum_n \dot{x}_n^2 = \frac{m}{2} \sum_n \dot{u}_n^2$ , e le equazioni del moto sono  $m\ddot{u}_n = -K(2u_n - u_{n-1} - u_{n+1})$  ( $n = 0, \dots, N$ ), con  $u_{N+1} = u_0$  e  $u_{-1} = u_N$ . Le condizioni periodiche suggeriscono di cercare la soluzione sotto forma d'onde viaggianti

<sup>14</sup> Per il modello di cristallo con interazioni realizzate da molle, lo sviluppo dell'energia potenziale fino ai termini quadratici nelle piccole oscillazioni è naturalmente esatto, mentre è solo approssimato in un cristallo reale.

<sup>15</sup> Nel sistema, all'equilibrio, ci sono  $N+1$  molle di lunghezza  $a$ .

$u_n = Ae^{i(qna - \omega t)}$ , dove i vettori d'onda  $q$  devono essere tali che  $u_{N+1} = u_0$  (o, equivalentemente,  $u_{-1} = u_N$ ) cioè  $e^{iq(N+1)a} = 1$  e quindi  $q = 2\pi\ell/[(N+1)a]$ , dove per  $N$  pari i valori non equivalenti di  $q$  sono dati da  $\ell = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm \frac{N}{2}$  e per  $N$  dispari da  $\ell = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm \frac{N-1}{2}, \frac{N+1}{2}$  (perché?). In entrambi i casi, i vettori d'onda permessi sono contenuti nella prima zona di Brillouin del cristallo ed il loro numero corrisponde al numero di gradi di libertà del sistema,  $N + 1$ .

Sostituendo l'espressione di  $u_n$  nelle equazioni del moto e sfruttando le formule trigonometriche d'addizione e sottrazione e di bisezione, si trova che il sistema omogeneo ammette soluzioni non nulle solo se la pulsazione dell'onda è legata al vettore d'onda dalla relazione  $\omega^2 = \frac{4K}{m} \sin^2\left(\frac{qa}{2}\right)$ . Per piccoli vettori d'onda, la relazione tra pulsazione e vettore d'onda è lineare,  $\omega = \sqrt{Ka^2/m}q$ , e corrisponde alla propagazione d'onde elastiche ordinarie nel cristallo (onde sonore) con velocità  $c_s = \sqrt{Ka^2/m}$ . Questo risultato non è sorprendente. Nel limite di grande lunghezza d'onda (limite del continuo) la funzione  $u_n(t)$  varia lentamente rispetto all'indice  $n$ , e può essere interpolata da una funzione continua liscia  $u(x, t)$ , la cui derivata seconda può essere approssimata come

$$\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} \approx \frac{u_{n+1} - 2u_n + u_{n-1}}{a^2},$$

(perché?) per cui le equazioni del moto del cristallo possono essere sostituite dall'equazione differenziale

$$\frac{\partial^2 u}{\partial t^2} = \frac{Ka^2}{m} \frac{\partial^2 u}{\partial x^2},$$

che è proprio l'equazione di propagazione delle onde sonore con velocità  $c_s$ . La teoria microscopica delle oscillazioni elastiche d'un cristallo, descritto come un sistema discreto, contiene come caso limite la teoria macroscopica dell'elasticità, in cui il cristallo è descritto come un mezzo continuo. La prima teoria ha un carattere più generale della seconda, ma ovviamente per le onde elastiche di grande lunghezza d'onda la natura discreta del cristallo è irrilevante e le due teorie si raccordano. Naturalmente, la teoria microscopica permette d'esprimere i parametri fenomenologici della teoria macroscopica (velocità del suono, moduli d'elasticità, ...) per mezzo di parametri che caratterizzano la dinamica microscopica del moto dei singoli atomi.

Discuto adesso le condizioni d'equilibrio e le equazioni del moto per le piccole oscillazioni della catena nel caso di condizioni fisse al bordo [si veda la Fig. 1 (b)]. L'energia potenziale del cristallo è

$$\mathcal{U} = \frac{K}{2} [(x_0 - x_1)^2 + (x_1 - x_2)^2 + \dots + (x_{N-2} - x_{N-1})^2 + (x_{N-1} - x_N)^2],$$

ma adesso i punti estremi della catena sono fissati,  $x_0 = 0$  e  $x_N = L \equiv Na$  (si veda la nota 13). Le condizioni d'equilibrio sono  $\partial\mathcal{U}/\partial x_n = 0$  ( $n = 1, \dots, N-1$ ) e conducono al sistema d'equazioni<sup>16</sup>  $2x_n - x_{n-1} - x_{n+1} = 0$  ( $n = 1, \dots, N-1$ ), le cui soluzioni sono  $x_n = na$  come nel caso del cristallo con condizioni periodiche.

Per studiare le piccole oscillazioni del sistema, scrivo adesso la posizione dell' $(n+1)$ -esimo atomo come  $x_n = na + u_n$ , dove  $u_0 = u_N = 0$ , e sviluppo l'energia potenziale fino al secondo ordine nelle deviazioni dalle posizioni d'equilibrio

$$\mathcal{U} \approx \frac{1}{2}NKa^2 + \frac{K}{2} [u_1^2 + (u_1 - u_2)^2 + \dots + (u_{N-2} - u_{N-1})^2 + u_{N-1}^2].$$

Anche in questo caso il primo termine è una costante che rappresenta l'energia del cristallo nella configurazione d'equilibrio<sup>17</sup>, e può essere ignorato nello studio della dinamica del sistema, ed il termine lineare è assente. Il secondo termine rappresenta il contributo armonico. L'energia cinetica del cristallo è  $\mathcal{K} = \frac{m}{2} \sum_{n=1}^{N-1} \dot{x}_n^2 = \frac{m}{2} \sum_{n=1}^{N-1} \dot{u}_n^2$ , e le equazioni del moto sono  $m\ddot{u}_n = -K(2u_n - u_{n-1} - u_{n+1})$  ( $n = 1, \dots, N-1$ ), con  $u_N = u_0 = 0$ . Le condizioni fisse al bordo suggeriscono di cercare la soluzione sotto forma d'onde stazionarie  $u_n = Ae^{-i\omega t} \sin(qna)$ . La condizione per  $n = 0$  è automaticamente soddisfatta ed i vettori d'onda  $q$  devono essere tali che  $u_N = 0$  cioè  $\sin(qNa) = 0$  e quindi  $q = \pi\ell/(Na)$ , dove i valori non equivalenti di  $q$  sono dati da  $\ell = 1, \dots, N-1$ , ed il loro numero corrisponde al numero di gradi di libertà del sistema,  $N-1$ . In questo caso il sistema non è periodico e non esiste reticolo reciproco.

Con un procedimento analogo a quello usato nel caso di condizioni periodiche al bordo, si trova che le equazioni del moto ammettono soluzioni non nulle solo se la pulsazione dell'onda stazionaria è legata al vettore d'onda dalla relazione  $\omega^2 = \frac{4K}{m} \sin^2\left(\frac{qa}{2}\right)$ . Anche in questo caso, nel limite del continuo si ritrova la teoria macroscopica dell'elasticità,

<sup>16</sup> Nel caso di condizioni fisse al bordo il sistema è vincolato ed il centro di massa non è libero di muoversi. Di conseguenza, le equazioni d'equilibrio sono determinate.

<sup>17</sup> Nel sistema, all'equilibrio, ci sono  $N$  molle di lunghezza  $a$ .

Confrontando i due casi di condizioni periodiche e fisse al bordo, si nota che la legge di dispersione è formalmente la stessa e che l'unica differenza è nei valori dei vettori d'onda permessi: nel caso di condizioni fisse al bordo i vettori d'onda sono distribuiti con densità circa doppia, ma sono solo positivi, di modo che due valori vicini del vettore d'onda per l'onda stazionaria corrispondono a due valori uguali in modulo ed opposti in segno per il vettore d'onda dell'onda viaggiante. Tuttavia, per un sistema macroscopico, i valori permessi dei vettori d'onda s'addensano a formare un quasi-continuo e la differenza tra i due casi diventa irrilevante dal punto di vista fisico. Si può affermare che per un atomo lontano dal bordo del cristallo l'oscillazione provocata dal passaggio di un'onda viaggiante periodica, che esce da un'estremità del cristallo e rientra dall'altra, è indistinguibile dall'oscillazione prodotta da un'onda stazionaria.

Per concludere questo paragrafo, esaminerò il caso del reticolo con base mostrato in Fig. 1 (c). Il problema della determinazione delle posizioni d'equilibrio del cristallo è del tutto equivalente al caso della catena mostrata in Fig. 1 (a), perché le condizioni d'equilibrio coinvolgono le interazioni tra atomi ma non le loro masse<sup>18</sup>. Le posizioni d'equilibrio sono determinate da  $x_n = na$  e  $y_{n+1/2} = (n + \frac{1}{2})a$  ( $n = 0, \dots, N$ ) per gli atomi dei due tipi (rispettivamente, di massa  $m$  e  $M$ ), dove ho indicato con  $a$  la distanza minima tra due atomi equivalenti (passo reticolare) e ci sono  $N + 1$  atomi di ciascun tipo. Per studiare la dinamica del sistema scrivo  $x_n = na + u_n$  e  $y_{n+1/2} = (n + \frac{1}{2})a + w_{n+1/2}$ .

Nel caso di condizioni periodiche al bordo, la lagrangiana delle piccole oscillazioni è

$$\mathcal{L} = \frac{m}{2} \sum_{n=0}^N \dot{u}_n^2 + \frac{M}{2} \sum_{n=0}^N \dot{w}_{n+1/2}^2 - \frac{K}{2} \sum_{n=0}^N \left[ (u_n - w_{n-1/2})^2 + (u_n - w_{n+1/2})^2 \right],$$

dove  $w_{-1/2} = w_{N+1/2}$ . Le equazioni del moto sono  $m\ddot{u}_n = -K(2u_n - w_{n-1/2} - w_{n+1/2})$  e  $M\ddot{w}_{n+1/2} = -K(2w_{n+1/2} - u_n - u_{n+1})$ , con  $u_{N+1} = u_0$ . Cerco la soluzione sotto forma d'onde viaggianti  $u_n = Ae^{i(qna - \omega t)}$  e  $w_{n+1/2} = Be^{i[q(n+1/2)a - \omega t]}$ , dove i vettori d'onda  $q$  permessi sono gli stessi che nel caso della catena con atomi identici. Trovo il sistema lineare omogeneo

$$\begin{cases} (m\omega^2 - 2K)A + 2K \cos\left(\frac{qa}{2}\right)B = 0 \\ 2K \cos\left(\frac{qa}{2}\right)A + (M\omega^2 - 2K)B = 0 \end{cases}$$

che ammette soluzioni non nulle per le ampiezze delle onde  $A$  e  $B$  solo se il determinante costruito sui coefficienti s'annulla, cioè se la pulsazione dell'onda è legata al vettore d'onda dalla relazione

$$\omega^2 = \frac{K}{mM} \left[ m + M \pm \sqrt{(m - M)^2 + 4mM \cos^2\left(\frac{qa}{2}\right)} \right].$$

Le soluzioni sono evidentemente reali e positive (perché?) e determinano due pulsazioni  $\omega_{q,\pm}$ . Per ogni vettore d'onda, esistono nel cristallo due modi normali indipendenti. Al variare di  $q$  nella prima zona di Brillouin del reticolo, le due curve  $\omega_{q,+}$  e  $\omega_{q,-}$  descrivono i due rami dello spettro delle oscillazioni del reticolo. La distanza minima tra i due rami si raggiunge al bordo della zona di Brillouin, per  $q = \pm\pi/a$ . Se assumo, senza perdita di generalità, che  $M \geq m$ , la distanza minima tra le due bande vale  $\sqrt{2K/m} - \sqrt{2K/M}$ .

Per piccoli vettori d'onda il ramo inferiore dello spettro tende a zero come  $\omega_{q,-} \approx \sqrt{Ka^2/2M}q$ , dove  $\mathcal{M} = M + m$  è la massa totale dei due atomi, ed il ramo superiore dello spettro tende ad un valore finito  $\omega_{q,+} \approx \sqrt{K/\mu}$ , dove  $\mu = Mm/\mathcal{M}$  è la massa ridotta dei due atomi. Il primo modo corrisponde alla propagazione del suono nel cristallo (modo acustico), con velocità del suono  $c_s = \sqrt{Ka^2/2M}$ , ed è associato, nel limite classico, ad un'oscillazione longitudinale<sup>19</sup> di densità di grande lunghezza d'onda: i due atomi nella cella elementare oscillano in fase, di maniera tale che per  $q \rightarrow 0$  le molle non sono compresse e l'energia del modo acustico tende a zero. Il secondo modo corrisponde ad un'oscillazione dei due atomi in opposizione di fase, in maniera tale che la molla tra due atomi sia compressa nel limite di grande lunghezza d'onda. Per questo motivo, l'energia di questo modo resta finita per  $q \rightarrow 0$ . Questo modo è detto ottico perché in un cristallo ionico, comporta la comparsa di un momento di dipolo oscillante nella cella elementare, il quale può accoppiarsi al campo dell'onda elettromagnetica (si veda il Cap. IV).

Se  $m = M$ , il *gap* tra il modo ottico ed il modo acustico al bordo della zona di Brillouin si chiude. In questo caso, il sistema cambia periodicità ed il passo reticolare diventa  $\bar{a} = \frac{a}{2}$ . Lo spettro diventa

$$\omega_{q,\pm}^2 = \frac{2K}{m} \left[ 1 \pm \cos\left(\frac{qa}{2}\right) \right]$$

<sup>18</sup> Più interessante è il caso in cui lungo la catena sono alternate due molle diverse, di costante elastica  $K$  e  $G$ . In questo caso nella catena s'alternano all'equilibrio distanze interatomiche più corte, in corrispondenza delle molle più rigide, e più lunghe, in corrispondenza delle molle meno rigide.

<sup>19</sup> Si rammenti che in questo paragrafo sto assumendo che gli atomi possano muoversi solo lungo la catena.

ma la presenza di due rami è fittizia, ed è dovuta al fatto che la prima zona di Brillouin del reticolo di partenza corrisponde allo schema a zona ripiegata per il nuovo reticolo. Nella zona estesa,  $-\pi/\bar{a} \leq q \leq \pi/\bar{a}$ , c'è un unico ramo (acustico) dello spettro  $\omega_q = \sqrt{4K/m} \sin(q\bar{a}/2)$  e ritrovo il caso della catena d'atomi identici.

#### D. Quantizzazione delle oscillazioni della catena

Nel paragrafo precedente ho determinato i modi normali d'oscillazione della catena per condizioni periodiche e fisse al bordo, e del reticolo con base nel caso di condizioni periodiche al bordo, risolvendo direttamente le equazioni del moto classiche. Il risultato della quantizzazione dei modi normali è ovvio, in base a quanto discusso nel par. III B: l'operatore hamiltoniano del sistema sarà la somma d'operatori hamiltoniani d'oscillatori armonici quantistici di pulsazione uguale alla pulsazione dei modi normali.

In questo paragrafo, ignorerò la soluzione delle equazioni del moto, e procederò alla quantizzazione canonica del campo di deformazione elastica della catena unidimensionale nell'approssimazione armonica. Nel caso di condizioni periodiche al bordo, diversamente da quanto fatto nel Cap. II per il campo elettromagnetico libero, dove ho quantizzato le coordinate e le quantità di moto reali del campo, mostrerò ora come si può procedere direttamente alla quantizzazione delle coordinate e delle quantità di moto complesse. Discuterò quindi il caso di condizioni fisse al bordo, in cui il campo di deformazione elastica è descritto in maniera naturale per mezzo di coordinate e quantità di moto reali.

Comincio dal caso della catena con condizioni periodiche al bordo. La lagrangiana del sistema per le piccole oscillazioni  $u_n$  è

$$\mathcal{L} = \frac{m}{2} \sum_{n=0}^N \dot{u}_n^2 - \frac{K}{2} \sum_{n=0}^N (u_n - u_{n+1})^2,$$

con  $u_{N+1} = u_0$ . L'invarianza per traslazioni suggerisce di scrivere la coordinata  $u_n$  come sovrapposizione d'onde piane

$$u_n = \frac{1}{\sqrt{N+1}} \sum_q A_q e^{iqna},$$

dove i vettori d'onda  $q$  sono quelli permessi dalle condizioni periodiche al bordo e le ampiezze complesse  $A_q$  dipendono dal tempo e sono tali che  $A_q = A_{-q}^*$ , poiché  $u_n$  è reale. Sostituendo nella lagrangiana ed utilizzando la relazione  $\sum_n e^{i(q-k)na} = (N+1)\delta_{qk}$ , trovo

$$\mathcal{L} = \frac{m}{2} \sum_q \dot{A}_q \dot{A}_{-q} - \frac{m}{2} \sum_q \omega_q^2 A_q A_{-q},$$

dove  $\omega_q^2 = \frac{4K}{m} \sin^2\left(\frac{qa}{2}\right)$ . Le quantità di moto complesse del campo di deformazione elastica della catena sono  $\Pi_q = \partial\mathcal{L}/\partial\dot{A}_q = m\dot{A}_{-q}$  e la hamiltoniana del sistema è

$$\mathcal{H} = \frac{1}{2m} \sum_q \Pi_q \Pi_{-q} + \frac{m}{2} \sum_q \omega_q^2 A_q A_{-q}.$$

Quantizzerò il sistema utilizzando la regola di quantizzazione  $[\hat{A}_q, \hat{\Pi}_k] = i\hbar\delta_{qk}$  per gli operatori corrispondenti, con  $\hat{A}_q = \hat{A}_{-q}^\dagger$  e  $\hat{\Pi}_q = \hat{\Pi}_{-q}^\dagger$ . Introduco gli operatori  $\hat{b}_q$  e  $\hat{b}_q^\dagger$  tali che

$$\hat{A}_q = \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega_q}} (\hat{b}_{-q}^\dagger + \hat{b}_q), \quad \hat{\Pi}_q = i\sqrt{\frac{\hbar m\omega_q}{2}} (\hat{b}_q^\dagger - \hat{b}_{-q}),$$

con  $\hat{b}_q = (m\omega_q \hat{A}_q + i\hat{\Pi}_{-q})/\sqrt{2\hbar m\omega_q}$ ,  $\hat{b}_q^\dagger = (m\omega_q \hat{A}_{-q} - i\hat{\Pi}_q)/\sqrt{2\hbar m\omega_q}$  e  $[\hat{b}_q, \hat{b}_k^\dagger] = \delta_{qk}$ . Utilizzando le regole di commutazione per gli operatori  $\hat{b}_q$  e  $\hat{b}_q^\dagger$  e sfruttando il fatto che la pulsazione  $\omega_q$  non dipende dal segno di  $q$ , trovo l'operatore hamiltoniano della catena nella forma

$$\hat{\mathcal{H}} = \sum_q \hbar\omega_q \left( \hat{b}_q^\dagger \hat{b}_q + \frac{1}{2} \right), \quad (16)$$

che è evidentemente la somma d'oscillatori armonici indipendenti. I quanti del campo di deformazione elastica d'un cristallo sono detti fononi, cioè quanti di suono, perché nel limite di grande lunghezza d'onda esiste sempre un ramo dello spettro delle eccitazioni che nel limite classico corrisponde alla propagazione d'onde elastiche ordinarie nel cristallo.

L'operatore associato al campo di deformazione elastica può essere rappresentato direttamente attraverso gli operatori di creazione e distruzione dei fononi

$$\hat{u}_n = \frac{1}{\sqrt{N+1}} \sum_q \hat{A}_q e^{iqna} = \sum_q \sqrt{\frac{\hbar}{2(N+1)m\omega_q}} (\hat{b}_q + \hat{b}_{-q}^\dagger) e^{iqna}.$$

È facile verificare che l'operatore della quantità di moto coniugata alla coordinata  $u_n$ ,  $p_n = m\dot{u}_n$ , soddisfa la regola di commutazione canonica,  $[\hat{u}_n, \hat{p}_j] = i\hbar\delta_{nj}$ .

Passo adesso a descrivere la quantizzazione della catena nel caso di condizioni fisse al bordo. La lagrangiana è

$$\mathcal{L} = \frac{m}{2} \sum_{n=1}^{N-1} \dot{u}_n^2 - \frac{K}{2} \sum_{n=0}^{N-1} (u_n - u_{n+1})^2,$$

con  $u_0 = u_N = 0$ . La condizione al bordo suggerisce d'esprimere la coordinata  $u_n$  come sovrapposizione d'onde stazionarie

$$u_n = \sqrt{\frac{2}{N}} \sum_q X_q \sin(qna),$$

dove i vettori d'onda  $q$  sono quelli permessi dalle condizioni fisse al bordo e le ampiezze  $X_q$  sono reali e dipendono dal tempo. Sostituendo nella lagrangiana, utilizzando la relazione  $\sum_n \sin(qna)\sin(kna) = \frac{N}{2}\delta_{qk}$  ed identità trigonometriche elementari, trovo

$$\mathcal{L} = \frac{m}{2} \sum_q \dot{X}_q^2 - \frac{m}{2} \sum_q \omega_q^2 X_q^2,$$

dove  $\omega_q^2 = \frac{4K}{m} \sin^2\left(\frac{qa}{2}\right)$ . Le quantità di moto reali del campo di deformazione elastica della catena con condizioni fisse al bordo sono  $P_q = \partial\mathcal{L}/\partial\dot{X}_q = m\dot{X}_q$  e la hamiltoniana del sistema è evidentemente la somma d'oscillatori armonici indipendenti,

$$\mathcal{H} = \frac{1}{2m} \sum_q P_q^2 + \frac{m}{2} \sum_q \omega_q^2 X_q^2.$$

La quantizzazione è immediata. Gli operatori posizione e quantità di moto soddisfano la regola di commutazione canonica  $[\hat{X}_q, \hat{P}_k] = \delta_{pk}$ . Introducendo l'operatore  $\hat{b}_q = (\omega_q m \hat{X}_q + i\hat{P}_q)/\sqrt{2\hbar\omega_q m}$  e l'operatore hermitiano coniugato  $\hat{b}_q^\dagger$ , ottengo l'operatore hamiltoniano  $\hat{\mathcal{H}}$  nella forma usuale (16).

L'operatore associato al campo di deformazione elastica è

$$\hat{u}_n = \sqrt{\frac{2}{N}} \sum_q \hat{X}_q \sin(qna) = \sum_q \sqrt{\frac{\hbar}{Nm\omega_q}} (\hat{b}_q + \hat{b}_q^\dagger) \sin(qna).$$

Anche in questo caso è immediato verificare che l'operatore della quantità di moto coniugata alla coordinata  $u_n$ ,  $p_n = m\dot{u}_n$ , soddisfa la regola di commutazione canonica,  $[\hat{u}_n, \hat{p}_j] = i\hbar\delta_{nj}$ . Ribadisco che i fononi in un cristallo con condizioni fisse al bordo corrispondono, nel limite classico, ad onde stazionarie e non ad onde viaggianti.

Prima di passare alla discussione dell'approssimazione armonica per i cristalli tridimensionali, voglio commentare sulla generalizzazione dei risultati ottenuti per la catena con interazione a primi vicini, nel caso d'interazioni a secondi, terzi, ... vicini. È evidente che un termine armonico generico dell'energia potenziale d'interazione ha la forma  $\frac{1}{2}K_\ell \sum_n (u_n - u_{n+\ell})^2$  ( $\ell = 1, 2, \dots$ ), dove, se s'adottano per esempio condizioni periodiche al contorno, si ha  $u_{N+\ell} = u_{\ell-1}$ . Il passaggio alla rappresentazione mediante onde viaggianti (oppure onde stazionarie, nel caso di condizioni fisse al bordo), conduce alla legge di dispersione  $\omega_q^2 = \sum_\ell \frac{4K_\ell}{m} \sin^2\left(\frac{q\ell a}{2}\right)$  (perché?). La convergenza della serie è garantita dal fatto che le costanti elastiche  $K_\ell$  decrescono molto rapidamente con la distanza  $\ell a$ . La velocità del suono è  $c_s = [a^2(\sum_\ell \ell^2 K_\ell)/m]^{1/2}$ .

### E. Cristalli tridimensionali

Formalizzerò in questo paragrafo la descrizione generale delle oscillazioni elastiche d'un cristallo covalente tridimensionale. Assumerò condizioni periodiche al contorno. Indicherò con  $N$  il numero di celle elementari del cristallo e con  $\nu$  il numero d'atomi contenuti in una cella elementare. La lagrangiana classica delle piccole oscillazioni nell'approssimazione armonica è

$$\mathcal{L} = \frac{1}{2} \sum_n \sum_\ell \sum_\alpha m_\ell (\dot{u}_{n,\ell}^\alpha)^2 - \frac{1}{2} \sum_{n,n'} \sum_{\ell,\ell'} \sum_{\alpha,\alpha'} \Lambda_{\ell,\ell'}^{\alpha,\alpha'}(n,n') u_{n,\ell}^\alpha u_{n',\ell'}^{\alpha'},$$

dove la somma su  $n$  (e  $n'$ ) corre sui siti del reticolo di Bravais identificato dai vettori posizione  $\mathbf{R}_n$ , la somma su  $\ell$  (e  $\ell'$ ) corre sui vettori della base che identificano la posizione dei diversi atomi all'interno d'ogni cella elementare,  $\mathbf{g}_\ell$ , di modo che la posizione d'equilibrio d'un atomo è identificata dal vettore  $\mathbf{R}_n + \mathbf{g}_\ell$  (si veda la Fig. 2 per un esempio di reticolo di Bravais bidimensionale con base), il vettore  $\mathbf{u}_{n,\ell}$  indica la deviazione dalla posizione d'equilibrio dell'atomo<sup>20</sup> e l'indice  $\alpha = x, y, z$  indica le componenti cartesiane del vettore. Le masse dei diversi atomi nella cella sono indicate con  $m_\ell$  e per la costante elastica d'accoppiamento s'è usata la notazione compatta  $\Lambda_{\ell,\ell'}^{\alpha,\alpha'}(n,n') = \Lambda^{\alpha,\alpha'}(\mathbf{R}_n + \mathbf{g}_\ell - \mathbf{R}_{n'} - \mathbf{g}_{\ell'})$ . In particolare, sfrutterò il fatto che, a causa dell'invarianza per traslazione, l'interazione tra due atomi dipende solo dalla posizione relativa delle due celle elementari  $\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_{n'}$ . Data la simmetria della forma quadratica associata all'energia potenziale, si ha evidentemente  $\Lambda_{\ell,\ell'}^{\alpha,\alpha'}(n,n') = \Lambda_{\ell',\ell}^{\alpha',\alpha}(n',n)$ .

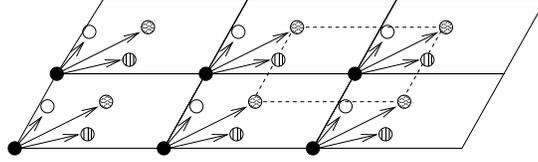


FIG. 2. Esempio di reticolo di Bravais bidimensionale con base: ogni atomo d'uno stesso tipo realizza un reticolo di Bravais, per cui un reticolo di Bravais con base può essere visto come l'insieme di più reticoli di Bravais dello stesso tipo, traslati rispetto ad un punto, assunto come origine del reticolo di riferimento, d'un vettore della base.

L'invarianza per traslazione suggerisce di rappresentare gli spostamenti dei singoli atomi come sovrapposizione d'onde piane

$$u_{n,\ell}^\alpha = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{q}} A_{\mathbf{q},\ell}^\alpha e^{i\mathbf{q}\cdot(\mathbf{R}_n + \mathbf{g}_\ell)},$$

dove  $N$  è il numero di celle elementari, ed i vettori d'onda  $\mathbf{q}$  sono quelli permessi, per esempio, da condizioni periodiche al bordo. Sostituendo nella lagrangiana ed utilizzando la relazione  $\sum_n e^{i(\mathbf{q}-\mathbf{k})\cdot\mathbf{R}_n} = N\delta_{\mathbf{qk}}$ , trovo

$$\mathcal{L} = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{q}} \sum_\ell \sum_\alpha m_\ell \dot{A}_{\mathbf{q},\ell}^\alpha \dot{A}_{-\mathbf{q},\ell}^\alpha - \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{q}} \sum_{\ell,\ell'} \sum_{\alpha,\alpha'} \tilde{K}_{\ell,\ell'}^{\alpha,\alpha'}(\mathbf{q}) A_{\mathbf{q},\ell}^\alpha A_{-\mathbf{q},\ell'}^{\alpha'},$$

dove  $\tilde{K}_{\ell,\ell'}^{\alpha,\alpha'}(\mathbf{q}) = \sum_n \Lambda^{\alpha,\alpha'}(\mathbf{R}_n + \mathbf{g}_\ell - \mathbf{g}_{\ell'}) e^{i\mathbf{q}\cdot(\mathbf{R}_n + \mathbf{g}_\ell - \mathbf{g}_{\ell'})}$  e ho utilizzato il fatto che la differenza di due vettori del reticolo di Bravais è ancora un vettore del reticolo di Bravais.

La trasformata di Fourier ha posto la lagrangiana in forma diagonale rispetto al vettore d'onda. Il problema della determinazione dei modi normali è stato ricondotto da un problema inavvicinabile  $3N\nu \times 3N\nu$  ad un problema trattabile (per lo meno se gli atomi nella cella elementare non sono tanti)  $3\nu \times 3\nu$ . Introducendo le nuove coordinate<sup>21</sup>  $\mathcal{A}_{\mathbf{q},\ell}^\alpha = \sqrt{m_\ell/m} A_{\mathbf{q},\ell}^\alpha$ , dove  $m = \sum_\ell m_\ell$  è la massa totale della cella elementare, trovo

$$\mathcal{L} = \frac{m}{2} \sum_{\mathbf{q}} \sum_\ell \sum_\alpha \dot{\mathcal{A}}_{\mathbf{q},\ell}^\alpha \dot{\mathcal{A}}_{-\mathbf{q},\ell}^\alpha - \frac{m}{2} \sum_{\mathbf{q}} \sum_{\ell,\ell'} \sum_{\alpha,\alpha'} K_{\ell,\ell'}^{\alpha,\alpha'}(\mathbf{q}) \mathcal{A}_{\mathbf{q},\ell}^\alpha \mathcal{A}_{-\mathbf{q},\ell'}^{\alpha'},$$

<sup>20</sup> La posizione istantanea d'un atomo è dunque  $\mathbf{R}_n + \mathbf{g}_\ell + \mathbf{u}_{n,\ell}(t)$ .

<sup>21</sup> Sto ripercorrendo le tappe descritte nel par. III A, specializzandole al caso qui considerato. S'osservi che la scelta di normalizzare i modi normali con la massa totale della cella elementare è arbitraria, ed ha solo lo scopo di mantenere le unità di misura di lunghezza per le coordinate dei modi normali.

dove  $K_{\ell,\ell'}^{\alpha,\alpha'}(\mathbf{q}) = \tilde{K}_{\ell,\ell'}^{\alpha,\alpha'}(\mathbf{q})/\sqrt{m_\ell m_{\ell'}}$  è tale che  $K_{\ell',\ell}^{\alpha',\alpha}(\mathbf{q}) = K_{\ell,\ell'}^{\alpha,\alpha'}(-\mathbf{q}) = [K_{\ell,\ell'}^{\alpha,\alpha'}(\mathbf{q})]^*$  (perché?). La matrice associata è dunque hermitiana rispetto agli indici  $\alpha\ell, \alpha'\ell'$  e definita positiva, e può essere diagonalizzata da una trasformazione unitaria, che pone la lagrangiana nella forma

$$\mathcal{L} = \frac{m}{2} \sum_{\mathbf{q}} \sum_{s=1}^{3\nu} \dot{Q}_{\mathbf{q},s} \dot{Q}_{-\mathbf{q},s} - \frac{m}{2} \sum_{\mathbf{q}} \sum_{s=1}^{3\nu} \omega_{\mathbf{q},s}^2 Q_{\mathbf{q},s} Q_{-\mathbf{q},s},$$

dove  $\omega_{\mathbf{q},s}^2$  sono gli autovalori reali positivi della matrice hermitiana definita positiva  $K_{\ell,\ell'}^{\alpha,\alpha'}(\mathbf{q})$  (per ogni  $\mathbf{q}$  fissato!). In un cristallo tridimensionale con condizioni periodiche al bordo i modi normali sono caratterizzati dal vettore d'onda  $\mathbf{q}$  e dall'indice di branca (o di ramo)  $s$  che assume  $3\nu$  valori. Tra le diverse branche dello spettro d'oscillazione ce ne sono tre che nel limite di grande lunghezza d'onda corrispondono alle onde elastiche ordinarie, la cui frequenza s'annulla per  $\mathbf{q} \rightarrow 0$  (modi acustici). I restanti  $3(\nu - 1)$  modi hanno frequenze che tendono ad un limite finito per  $\mathbf{q} \rightarrow 0$  (modi ottici).

A questo punto la quantizzazione del sistema è immediata, perché la lagrangiana è scritta come somma d'oscillatori (complessi) indipendenti, e si può usare per ciascun modo normale la rappresentazione utilizzata nel par. IID (si veda anche il par. IID, nel quale un procedimento analogo è stato applicato per quantizzare il campo elettromagnetico libero).

Ripercorrendo a ritroso le trasformazioni eseguite posso quindi esprimere

$$\hat{\mathbf{u}}_{n,\ell} = \sum_{\mathbf{q}} \sum_{s=1}^{3\nu} \sqrt{\frac{\hbar}{2Nm\omega_{\mathbf{q},s}}} \mathbf{e}_{\mathbf{q},s}^\ell \left( \hat{b}_{\mathbf{q},s} + \hat{b}_{-\mathbf{q},s}^\dagger \right) e^{i\mathbf{q}\cdot(\mathbf{R}_n + \mathbf{g}_\ell)},$$

dove  $\mathbf{e}_{\mathbf{q},s}^\ell$  è il versore di polarizzazione dell'onda<sup>22</sup>, che può essere scelto tale che  $[\mathbf{e}_{\mathbf{q},s}^\ell]^* = \mathbf{e}_{-\mathbf{q},s}^\ell$ . Gli operatori  $\hat{b}_{\mathbf{q},s}$  e  $\hat{b}_{\mathbf{q},s}^\dagger$  distruggono e creano quanti d'oscillazione (fononi) con vettore d'onda  $\mathbf{q}$  ed indice di branca  $s$  e soddisfano le regole di commutazione di Bose-Einstein  $[\hat{b}_{\mathbf{q},s}, \hat{b}_{\mathbf{k},r}^\dagger] = \delta_{\mathbf{q}\mathbf{k}}\delta_{sr}$ . L'operatore hamiltoniano del cristallo è ovviamente

$$\hat{\mathcal{H}} = \sum_{\mathbf{q},s} \hbar\omega_s(\mathbf{q}) \left( \hat{b}_{\mathbf{q},s}^\dagger \hat{b}_{\mathbf{q},s} + \frac{1}{2} \right).$$

Da quanto ho esposto sopra, è evidente che per determinare lo spettro dei fononi è sempre sufficiente ricavare la legge di dispersione classica. Si consideri, per esempio, il caso d'un reticolo cubico di passo reticolare  $a$  con interazioni elastiche tra primi vicini, caratterizzate da una costante elastica  $K$ . Sui nodi del reticolo di Bravais sono posti atomi uguali di massa  $m$ . Descriverò il sistema per mezzo della lagrangiana classica

$$\mathcal{L} = \frac{m}{2} \sum_n \dot{\mathbf{u}}_n^2 - \frac{K}{2} \sum_{\langle n,n' \rangle} (\mathbf{u}_n - \mathbf{u}_{n'})^2,$$

dove il simbolo  $\langle n, n' \rangle$  indica che la somma su  $n$  corre sui siti del reticolo di Bravais individuati dal raggio vettore  $\mathbf{R}_n$  e la somma su  $n'$  corre sulla metà dei primi vicini (per esempio quelli nelle posizioni  $\mathbf{R}_n + a\hat{\mathbf{x}}$ ,  $\mathbf{R}_n + a\hat{\mathbf{y}}$ ,  $\mathbf{R}_n + a\hat{\mathbf{z}}$ , dove  $\hat{\mathbf{x}}$ ,  $\hat{\mathbf{y}}$  e  $\hat{\mathbf{z}}$  sono i versori degli assi corrispondenti) per evitare un conteggio doppio delle interazioni.

Passando allo spazio dei vettori d'onda trovo

$$\mathcal{L} = \frac{m}{2} \sum_{\mathbf{q},\alpha} \dot{A}_{\mathbf{q}}^\alpha \dot{A}_{-\mathbf{q}}^\alpha - K \sum_{\mathbf{q},\alpha} [3 - \cos(q_x a) - \cos(q_y a) - \cos(q_z a)] A_{\mathbf{q}}^\alpha A_{-\mathbf{q}}^\alpha,$$

per cui lo spettro fononico è

$$\omega_{\mathbf{q}} = \sqrt{\frac{4K}{m} \left[ \sin^2\left(\frac{q_x a}{2}\right) + \sin^2\left(\frac{q_y a}{2}\right) + \sin^2\left(\frac{q_z a}{2}\right) \right]}.$$

Nel modello che ho considerato, le tre branche acustiche del reticolo sono degeneri per simmetria (cioè, non dipendono dall'indice  $\alpha$  della componente del vettore  $\mathbf{u}_n$ ). La velocità del suono s'ottiene sviluppando lo spettro per piccoli vettori d'onda, dove  $\omega_{\mathbf{q}} \approx c_s q$ , con  $c_s = \sqrt{Ka^2/m}$  sia per le onde longitudinali che per quelle trasversali.

<sup>22</sup> Il fattore di fase  $e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{g}_\ell}$  può essere attribuito al versore di polarizzazione.

Avendo determinato lo spettro dei fononi nei cristalli covalenti, potrei discutere la termodinamica di questi sistemi. Come è noto, la teoria quantistica del calore specifico dei cristalli, dovuta ad Einstein e Debye, rappresenta uno dei primi grandi successi dell'applicazione della meccanica quantistica ai sistemi a molti corpi. Per questo motivo, l'argomento è sviluppato abbastanza dettagliatamente ed approfonditamente in altri corsi. Dovendo sacrificare qualche argomento per contenere il volume di questa trattazione, rinvio la discussione della termodinamica d'un gas di quasi-particelle al caso dei ferromagnoni, trattato nel Cap. V.

Nella trattazione sin qui esposta ho adottato l'approssimazione armonica. In questa approssimazione, i fononi non interagiscono tra loro, e gli stati con numeri d'occupazione dei fononi assegnati sono stati rigorosamente stazionari dell'operatore hamiltoniano del cristallo. In realtà, gli stati di singolo fonone hanno una vita media finita per effetto dei termini anarmonici, che descrivono processi in base ai quali, per esempio, un fonone può decadere in due o più fononi. Finché i termini anarmonici sono piccoli, è possibile trattarli in teoria delle perturbazioni e determinare il loro effetto sulle diverse quantità fisiche (energia del cristallo, calore specifico, ...). In genere si tratta di piccole correzioni. Esistono tuttavia notevoli eccezioni. Per esempio, la conducibilità termica d'un cristallo perfettamente armonico è infinita, e quindi la resistività termica è nulla, perché in un cristallo armonico non esistono processi che degradano un flusso d'energia. I termini anarmonici, per quanto piccoli, contribuiscono con un termine finito alla resistività termica del cristallo. Poiché questo è il primo contributo non nullo a questa grandezza, non è mai una piccola correzione trascurabile.

#### IV. FONONI NEI CRISTALLI IONICI

Le oscillazioni acustiche del reticolo nei cristalli ionici non comportano la comparsa d'un momento di dipolo nella cella elementare, perché i diversi ioni oscillano in fase nel limite di grande lunghezza d'onda, e sono quindi analoghe alle oscillazioni acustiche del reticolo nei cristalli covalenti. Le oscillazioni ottiche del reticolo nei cristalli ionici, invece, sono accompagnate dalla comparsa di campi elettromagnetici che interagiscono con le oscillazioni stesse. Il problema richiede quindi uno studio a parte, che è l'oggetto di questo capitolo. Per analizzare il comportamento del sistema rinuncerò alla pretesa d'una descrizione totalmente microscopica, optando per una descrizione "mista": meccanica microscopica per le forze elastiche a corto raggio ed elettrodinamica macroscopica per i campi elettromagnetici. Questa descrizione è ragionevole soltanto per le oscillazioni di lunghezza d'onda grande rispetto al passo reticolare, in modo che i campi elettromagnetici risultanti varino lentamente all'interno della cella elementare del sistema. Discuterò in seguito il limite di validità delle assunzioni fatte.

Nella teoria fenomenologica che svilupperò, compare esplicitamente la costante dielettrica relativa del mezzo considerato<sup>23</sup>, che, per effetto dello schermo ionico, dipende dalla frequenza del campo elettromagnetico. In particolare, giocano un ruolo importante nella fenomenologia dei cristalli ionici le costanti dielettriche di bassa e d'alta frequenza, per le quali sono comunemente adottate le notazioni  $\epsilon_0$  e  $\epsilon_\infty$ . La prima non va assolutamente confusa con la costante dielettrica del vuoto, che è una costante universale dimensionale<sup>24</sup>. Per non appesantire le notazioni, in questo capitolo farò uso del sistema cgs, in modo che la costante dielettrica del vuoto non compaia esplicitamente.

##### A. Formulazione classica

Nel seguito, per semplificare la descrizione del sistema, mi riferirò soltanto a cristalli ionici di simmetria cubica con due ioni (di carica opposta) per cella elementare, come ad esempio NaCl o ZnS. Indicando con  $m_+$  la massa dello ione positivo, con  $m_-$  la massa dello ione negativo, e con  $\mathbf{R}_+$  e  $\mathbf{R}_-$  le deviazioni dalle rispettive posizioni d'equilibrio nella cella elementare, assumerò che, nel limite di grande lunghezza d'onda, siano importanti le oscillazioni all'interno di ciascuna cella, per cui il grado di libertà rilevante è la coordinata relativa  $\mathbf{R}_+ - \mathbf{R}_-$ . Introduco la massa ridotta  $\mu = m_+m_-/(m_+ + m_-)$ , la densità di massa ridotta per cella elementare  $\rho = \mu/v$ , dove  $v$  è il volume della cella elementare, e la coordinata relativa ridotta  $\mathbf{u} = (\mathbf{R}_+ - \mathbf{R}_-)\sqrt{\rho}$ . L'energia cinetica e l'energia potenziale elastica per cella elementare sono allora, rispettivamente,  $\mathcal{K} = \frac{1}{2}\dot{\mathbf{u}}^2$  e  $\mathcal{U}_{el} = \frac{1}{2}\Omega^2\mathbf{u}^2$ , dove il parametro fenomenologico  $\Omega$  è un'opportuna pulsazione il cui significato fisico sarà chiarito in seguito.

La polarizzazione del mezzo è in generale la somma di due contributi, uno dovuto al momento di dipolo associato alla deformazione del cristallo, e l'altro dovuto all'effetto del campo elettrico (macroscopico o esterno) che polarizza le nubi elettroniche intorno agli ioni:  $\mathbf{P} = \beta\mathbf{u} + \gamma\mathbf{E}$ , dove  $\beta$  e  $\gamma$  sono due parametri fenomenologici che saranno determinati successivamente. L'energia di polarizzazione è

$$\mathcal{U}_{pol} = - \int_0^{\mathbf{E}} \mathbf{P} \cdot d\mathbf{E} = -\beta\mathbf{u} \cdot \mathbf{E} - \frac{1}{2}\gamma\mathbf{E}^2,$$

per cui l'energia potenziale totale è  $\mathcal{U} = \mathcal{U}_{el} + \mathcal{U}_{pol} = \frac{1}{2}(\Omega^2\mathbf{u}^2 - 2\beta\mathbf{u} \cdot \mathbf{E} - \gamma\mathbf{E}^2)$  e l'equazione del moto è  $\ddot{\mathbf{u}} = -\Omega^2\mathbf{u} + \beta\mathbf{E}$ : la forza agente sul sistema è la somma della forza elastica dovuta alle interazioni a corto raggio e della forza esercitata dal campo elettrico macroscopico.

In presenza d'un campo elettrico d'alta frequenza<sup>25</sup> gli ioni non riescono a seguire le oscillazioni del campo e sono essenzialmente fermi ( $\mathbf{u}_\infty = 0$ ) di modo che la polarizzazione del sistema è quella intrinseca, dovuta alla deformazione delle nubi elettroniche dei singoli ioni,  $\mathbf{P}_\infty = \gamma\mathbf{E}$ . Ma, per definizione,  $\mathbf{P}_\infty = (\epsilon_\infty - 1)\mathbf{E}/4\pi$ , dove  $\epsilon_\infty$  è la costante dielettrica d'alta frequenza del cristallo, dovuta al solo schermo elettronico. Posso quindi identificare il primo parametro fenomenologico,  $\gamma = (\epsilon_\infty - 1)/4\pi$ .

In un campo elettrico statico, la deformazione indotta dal campo è data dalla soluzione indipendente dal tempo dell'equazione del moto (si veda oltre, la nota 28),  $\mathbf{u}_0 = \beta\mathbf{E}/\Omega^2$  e la polarizzazione statica vale  $\mathbf{P}_0 = (\Omega^{-2}\beta^2 + \gamma)\mathbf{E}$ . Ma, per definizione,  $\mathbf{P}_0 = (\epsilon_0 - 1)\mathbf{E}/4\pi$ , dove  $\epsilon_0$  è la costante dielettrica di bassa frequenza del cristallo, alla quale contribuiscono sia gli elettroni che gli ioni. Posso quindi identificare il secondo parametro fenomenologico,  $\beta = \Omega\sqrt{(\epsilon_0 - \epsilon_\infty)/4\pi}$ , dove evidentemente  $\epsilon_0 > \epsilon_\infty$ , perché allo schermo d'alta frequenza contribuiscono solo gli elettroni.

<sup>23</sup> Si ricordi che la costante dielettrica relativa d'un mezzo materiale è un numero puro adimensionale.

<sup>24</sup> Le unità di misura della costante dielettrica del vuoto nel SI sono F/m.

<sup>25</sup> Si tratta di pulsazioni molto maggiori di quelle ioniche, ma molto minori di quelle elettroniche:  $\omega_i \sim 10^{13} \text{ s}^{-1} \ll \omega \ll \omega_e \sim 10^{15} \text{ s}^{-1}$ .

## B. Oscillazioni proprie del sistema

Considero ora le oscillazioni proprie del sistema in esame, cioè le oscillazioni in assenza di campi esterni. Trascurerò inizialmente il campo elettrico trasversale associato alla variazione del campo magnetico prodotto dalle cariche oscillanti<sup>26</sup>,  $\mathbf{E}_t \simeq 0$ . Allora, per le oscillazioni trasversali (cioè ortogonali al vettore d'onda), l'equazione del moto diventa  $\ddot{\mathbf{u}}_t + \Omega^2 \mathbf{u}_t = 0$ , per cui posso identificare il parametro fenomenologico  $\Omega$  con la pulsazione propria delle oscillazioni trasversali<sup>27</sup>,  $\Omega_t$ .

Per le oscillazioni longitudinali, trovo  $\ddot{\mathbf{u}}_\ell + \Omega_\ell^2 \mathbf{u}_\ell - \beta \mathbf{E}_\ell = 0$ , dove s'è utilizzata l'identificazione  $\Omega = \Omega_t$ . La polarizzazione longitudinale è  $\mathbf{P}_\ell = \beta \mathbf{u}_\ell + \gamma \mathbf{E}_\ell$ , ma in assenza di cariche esterne nel sistema la divergenza del vettore d'induzione dielettrica è nulla,  $\text{div } \mathbf{D} = 0$ , e poiché  $\mathbf{D} = \mathbf{E} + 4\pi \mathbf{P}$ , si ha  $\mathbf{E}_\ell + 4\pi \mathbf{P}_\ell = 0$ , per cui il campo elettrico longitudinale è proporzionale alla deformazione elastica,  $(1 + 4\pi\gamma)\mathbf{E}_\ell = -4\pi\beta \mathbf{u}_\ell$ . L'equazione per le oscillazioni proprie longitudinali diventa quindi  $\ddot{\mathbf{u}}_\ell + \Omega_\ell^2 \mathbf{u}_\ell = 0$ , dove la pulsazione propria delle oscillazioni longitudinali è  $\Omega_\ell = \Omega_t \sqrt{\epsilon_0/\epsilon_\infty}$ . La relazione che lega la pulsazione dei modi propri longitudinali alla pulsazione dei modi propri trasversali è detta relazione di Lyddane-Sachs-Teller. Si ha evidentemente  $\Omega_\ell > \Omega_t$ . Riporto di seguito i valori dei parametri per due cristalli ionici

	$\Omega_t$	$\epsilon_0$	$\epsilon_\infty$
NaCl	3	6	2
ZnS	6	8	5

dove le pulsazioni delle modi propri trasversali sono riportate in unità di  $10^{13} \text{ s}^{-1}$ .

## C. Oscillazioni forzate

Studio ora le oscillazioni forzate del sistema in presenza d'un campo elettrico esterno variabile  $\mathbf{E}(t)$ . L'equazione del moto è  $\ddot{\mathbf{u}} + \Omega_t^2 \mathbf{u} = \beta \mathbf{E}(t)$ . Esamino in particolare la risposta del sistema ad un campo oscillante  $\mathbf{E} = \mathbf{E}_\omega e^{-i\omega t}$ , cercando una soluzione dell'equazione del moto che oscilli con la stessa pulsazione<sup>28</sup>,  $\mathbf{u} = \mathbf{u}_\omega e^{-i\omega t}$ . Sostituendo nell'equazione del moto trovo  $\mathbf{u}_\omega = \beta \mathbf{E}_\omega / (\Omega_t^2 - \omega^2)$  e quindi  $\mathbf{P}_\omega = [\beta^2 (\Omega_t^2 - \omega^2)^{-2} + \gamma] \mathbf{E}_\omega$ . La quantità tra parentesi quadre è, per definizione,  $[\epsilon(\omega) - 1]/4\pi$ , dove  $\epsilon(\omega)$  è la costante dielettrica del sistema per pulsazione  $\omega$ . Sostituendo le espressioni precedentemente trovate per i parametri fenomenologici ottengo

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_\infty \frac{\Omega_\ell^2 - \omega^2}{\Omega_t^2 - \omega^2}. \quad (17)$$

Per effetto dello schermo degli ioni, la costante dielettrica nel cristallo ionico dipende dalla pulsazione [Fig. 3 (a)]. Essa tende ai limiti corretti  $\epsilon_\infty$  per  $\omega \rightarrow \infty$  e  $\epsilon_0$  per  $\omega \rightarrow 0$  (come si vede facilmente, ricordando la relazione di Lyddane-Sachs-Teller). Partendo da  $\omega = 0$  ed aumentando la pulsazione, la costante dielettrica cresce, fino a divergere per  $\omega = \Omega_t$ . Alla pulsazione propria dei modi trasversali, infatti, il sistema ha oscillazioni proprie in assenza di campi elettrici trasversali, cosicché la polarizzazione trasversale del sistema è diversa da zero a campo elettrico nullo, il che si traduce in una costante dielettrica infinita<sup>29</sup>. Per pulsazioni  $\Omega_t < \omega < \Omega_\ell$  la costante dielettrica è negativa e cresce all'aumentare della pulsazione, fino ad annullarsi per  $\omega = \Omega_\ell$ . Alla pulsazione propria dei modi longitudinali, infatti, si ha  $\mathbf{P}_\ell = -\mathbf{E}_\ell/4\pi$ . Per pulsazioni  $\omega > \Omega_\ell$ , la costante dielettrica continua a crescere avvicinandosi dal basso al suo valore asintotico d'alta frequenza.

<sup>26</sup> Nel par. IV D non farò questa assunzione e determinerò il suo limite di validità.

<sup>27</sup> Si ricordi che, nel limite di grande lunghezza d'onda, sto trascurando la dipendenza dal vettore d'onda della pulsazione dei modi longitudinali e trasversali.

<sup>28</sup> È importante osservare che sto trascurando ogni processo dissipativo. D'altronde, è noto che solo in presenza d'un termine dissipativo nell'equazione del moto la soluzione dell'equazione omogenea s'annulla per  $t \rightarrow +\infty$ , di modo che per tempi lunghi sopravvive solo la soluzione che oscilla con la pulsazione del campo esterno, cosa che ho implicitamente assunto in tutta la trattazione.

<sup>29</sup> Ribadisco, tuttavia, che questo risultato è valido soltanto in assenza di dissipazione. In presenza di dissipazione la costante dielettrica s'annulla per  $\omega = \Omega_t$  ed ha una dispersione anomala (cioè decresce al crescere della frequenza) in una regione attorno a  $\Omega_t$  la cui larghezza è proporzionale al coefficiente di dissipazione.

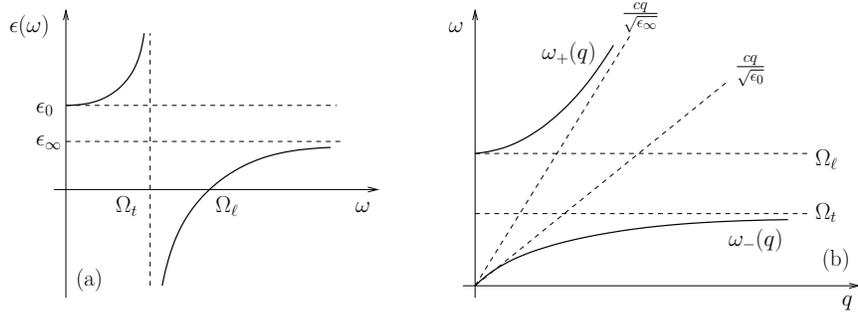


FIG. 3. (a) Variazione della costante dielettrica in funzione della pulsazione in un cristallo ionico. Le pulsazioni sono comunque minori delle pulsazioni elettroniche caratteristiche  $\omega_e$ . (b) Rami della legge di dispersione dei polaritoni nel cristallo ionico.

#### D. Teoria macroscopica dei polaritoni

Studio ora l'effetto del campo elettrico trasversale indotto, sulle oscillazioni trasversali degli ioni, che è stato trascurato nel par. IV B. A tal fine, sarà necessario risolvere l'equazione del moto  $\ddot{\mathbf{u}}_t + \Omega_t^2 \mathbf{u}_t = \beta \mathbf{E}_t$  insieme alle equazioni di Maxwell nel mezzo<sup>30</sup>

$$\begin{cases} \text{rot } \mathbf{E}_t = -\frac{1}{c} \dot{\mathbf{B}}, & \text{div } (\mathbf{E}_t + 4\pi \mathbf{P}_t) = 0, \\ \text{rot } \mathbf{B} = \frac{1}{c} (\dot{\mathbf{E}}_t + 4\pi \dot{\mathbf{P}}_t), & \text{div } \mathbf{B} = 0, \end{cases}$$

tenendo conto della relazione  $\mathbf{P}_t = \beta \mathbf{u}_t + \gamma \mathbf{E}_t$ . Senza perdita di generalità, cercherò la soluzione delle equazioni accoppiate sotto forma di un'onda piana polarizzata lungo l'asse  $x$  che si propaga lungo l'asse  $z$ ,

$$\frac{E_x}{E_x^0} = \frac{P_x}{P_x^0} = \frac{u_x}{u_x^0} = \frac{B_y}{B_y^0} = e^{i(qz - \omega t)}.$$

Data l'isotropia del problema in esame, la legge di dispersione che troverò non dipende né dalla direzione di propagazione né dalla direzione di polarizzazione dell'onda. Due equazioni di Maxwell, quelle relative alla divergenza dei campi, sono automaticamente soddisfatte per i campi trasversali, e ottengo il sistema lineare omogeneo di quattro equazioni in quattro incognite

$$\begin{cases} (\Omega_t^2 - \omega^2)u_x - \beta E_x = 0 \\ \beta u_x + \gamma E_x - P_x = 0 \\ qcE_x - \omega B_y = 0 \\ \omega E_x + 4\pi\omega P_x - cqB_y = 0. \end{cases}$$

La condizione d'esistenza di soluzioni non nulle del sistema è l'annullamento del determinante costruito sui coefficienti, e conduce all'equazione  $c^2 q^2 = \omega^2 \epsilon(\omega)$ , dove  $\epsilon(\omega)$  è proprio la funzione dielettrica<sup>31</sup> (17). Quando questa condizione è verificata, le onde del tipo considerato si propagano liberamente nel cristallo.

Risolvendo l'equazione ottenuta rispetto ad  $\omega^2$  s'ottiene la relazione che lega la pulsazione dei modi propri del sistema al vettore d'onda (legge di dispersione)

$$\omega_{\pm}^2(q) = \frac{1}{2\epsilon_{\infty}} \left[ \epsilon_{\infty} \Omega_{\ell}^2 + c^2 q^2 \pm \sqrt{(\epsilon_{\infty} \Omega_{\ell}^2 + c^2 q^2)^2 - 4\epsilon_{\infty} c^2 q^2 \Omega_t^2} \right].$$

<sup>30</sup> Si ricordi che in questo capitolo utilizzo le unità del sistema cgs. Inoltre, s'osservi che nei cristalli in esame la permeabilità magnetica relativa è assai prossima ad uno cosicché la differenza tra campo magnetico  $\mathbf{H}$  e induzione magnetica  $\mathbf{B}$  può essere ignorata.

<sup>31</sup> Questo risultato ha un'interpretazione semplice: poiché i modi propri del sistema sono accompagnati dall'emissione d'onde elettromagnetiche nel mezzo, l'eccitazione d'un modo proprio con una certa pulsazione caratteristica  $\omega$  è possibile solo se la velocità dell'onda elettromagnetica è proprio  $c/\sqrt{\epsilon(\omega)}$ .

Poiché la quantità sotto radice è positiva (perché?), ma la radice è sempre minore di  $\epsilon_\infty \Omega_\ell^2 + c^2 q^2$ ,  $\omega^2$  è sempre reale e positivo: ad ogni valore del vettore d'onda corrispondono due modi normali del sistema di pulsazione  $\omega_+(q)$  e  $\omega_-(q)$ . Al variare del vettore d'onda le due funzioni descrivono i due rami dello spettro dei modi normali [Fig. 3 (b)].

Per piccoli vettori d'onda,  $q \rightarrow 0$ , ottengo due modi propri del sistema, di pulsazione  $\omega_- \simeq cq/\sqrt{\epsilon_0}$  e  $\omega_+ \simeq \Omega_\ell$ , che corrispondono, rispettivamente, a onde elettromagnetiche che si propagano nel mezzo con velocità  $c_0 = c/\sqrt{\epsilon_0}$ , e onde elastiche trasversali<sup>32</sup>. Per grandi vettori d'onda<sup>33</sup>,  $q \rightarrow \infty$ , i due modi sono  $\omega_- \simeq \Omega_t$  e  $\omega_+ \simeq cq/\sqrt{\epsilon_\infty}$ , che corrispondono, rispettivamente, a onde elastiche e onde elettromagnetiche che si propagano nel mezzo con velocità  $c_\infty = c/\sqrt{\epsilon_\infty}$ . Per valori intermedi del vettore d'onda, i due modi costituiscono ciascuno una miscela d'onde elastiche trasversali e onde elettromagnetiche, e sono detti polaritoni.

Si vede quindi che la teoria approssimata per i modi normali trasversali, sviluppata nel par. IV A, è corretta nel limite di grandi vettori d'onda (ma sempre  $q \ll 1/a!$  Si veda la nota 33). In questo caso limite, il campo elettrico trasversale associato alle onde elettromagnetiche emesse dagli ioni oscillanti è così debole da non influenzare il moto degli ioni: le onde elettromagnetiche e le oscillazioni elastiche sono disaccoppiate; le prime si propagano nel cristallo soggette al solo schermo delle nubi elettroniche con velocità  $c_\infty$ , mentre le seconde hanno una pulsazione  $\Omega_t$ .

### E. Teoria quantistica dei polaritoni

È evidente che i due rami dello spettro dei polaritoni trovati nel paragrafo precedente realizzano i modi normali del sistema, di modo che la quantizzazione della teoria può essere effettuata associando a ciascun oscillatore i corrispondenti operatori di creazione e distruzione.

In questo paragrafo, tuttavia, seguirò una derivazione alternativa che presenta interesse metodologico. Partirò dall'assunzione che il campo elettromagnetico libero ed il campo elastico siano stati quantizzati separatamente: il primo è descritto per mezzo di fotoni ed il secondo per mezzo di fononi. Scriverò quindi l'operatore hamiltoniano d'interazione tra i due campi in seconda quantizzazione e troverò i modi normali del campo quantistico diagonalizzando l'operatore hamiltoniano totale del sistema. Il risultato sarà ovviamente equivalente a quello che s'otterrebbe quantizzando i modi normali.

Assumo dunque che il campo elettromagnetico libero sia descritto da un operatore hamiltoniano che ha un'espressione analoga alla (13),

$$\hat{\mathcal{H}}_{em} = \sum_{\mathbf{q},s} \hbar \omega_q \left( \hat{a}_{\mathbf{q},s}^\dagger \hat{a}_{\mathbf{q},s} + \frac{1}{2} \right),$$

dove  $\omega_q = cq/\sqrt{\epsilon_\infty}$ , dal momento che il campo elettromagnetico "libero" deve includere l'effetto dello schermo elettronico, perché i gradi di libertà elettronici non compaiono esplicitamente nella teoria fenomenologica, ma non l'effetto dello schermo ionico, che risulterà dall'interazione con il campo elastico. Il potenziale vettore del campo elettromagnetico<sup>34</sup> ha un'espressione operatoriale analoga alla (14)

$$\hat{\mathbf{A}} = \frac{1}{\sqrt{V}} \sum_{\mathbf{q},s} \Delta_q \mathbf{e}_{\mathbf{q},s} \left( \hat{a}_{\mathbf{q},s} + \hat{a}_{-\mathbf{q},s}^\dagger \right) e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}},$$

dove  $\Delta_q \equiv \sqrt{2\pi\hbar c^2/\epsilon_\infty \omega_q}$ .

Analagamente, l'operatore hamiltoniano del campo di deformazione elastica libero è

$$\hat{\mathcal{H}}_{el} = \sum_{\mathbf{q},s} \hbar \Omega_\ell \left( \hat{b}_{\mathbf{q},s}^\dagger \hat{b}_{\mathbf{q},s} + \frac{1}{2} \right),$$

dove s'è tenuto conto del fatto che in assenza d'accoppiamento con il campo elettromagnetico trasversale dell'onda elettromagnetica, la pulsazione dei modi trasversali è uguale a quella dei modi longitudinali (che sono "naturalmente"

<sup>32</sup> Per  $q \rightarrow 0$  ho trovato che la pulsazione dei modi trasversali coincide con la pulsazione dei modi longitudinali. Perché?

<sup>33</sup> Si ricordi, tuttavia, che nella teoria macroscopica che sto considerando, la lunghezza d'onda deve essere molto più grande del passo reticolare, per cui la condizione di grande vettore d'onda è  $\sqrt{\epsilon_0} \Omega_t/c \sim 10^6 \text{ m}^{-1} \ll q \ll a^{-1} \sim 10^{10} \text{ m}^{-1}$ . Che la teoria qui discussa sia insoddisfacente per  $q \sim 1/a$  è evidente già per il fatto che lo spettro delle eccitazioni polaritoniche che ho determinato non ha la periodicità del reticolo reciproco che compete ad un'eccitazione collettiva in un reticolo cristallino.

<sup>34</sup> Si rammenti che in questo capitolo utilizzo le unità del sistema cgs. Inoltre, il campo elettromagnetico "libero" è in realtà il campo nel mezzo in cui lo schermo elettronico produce una costante dielettrica relativa  $\epsilon_\infty$ .

disaccoppiati dalle onde elettromagnetiche a causa della loro longitudinalità). L'operatore associato al campo di deformazione elastica è

$$\hat{\mathbf{u}} = \frac{1}{\sqrt{V}} \sum_{\mathbf{q},s} Z_q \mathbf{e}_{\mathbf{q},s} \left( \hat{b}_{\mathbf{q},s} + \hat{b}_{-\mathbf{q},s}^\dagger \right) e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}},$$

dove  $Z_q \equiv \sqrt{\hbar/2\Omega_\ell}$  è indipendente da  $q$  se si trascura la dispersione dei modi longitudinali ottici, come è ragionevole a grandi lunghezze d'onda, cioè per vettori d'onda  $q \ll 1/a$ .

L'accoppiamento tra il campo elettromagnetico ed il campo elastico è dovuto all'interazione tra la polarizzazione associata alla deformazione elastica,  $\hat{\mathbf{P}}_{el} = \beta \hat{\mathbf{u}}$ , ed il campo elettrico dell'onda elettromagnetica, ed è descritto dall'operatore hamiltoniano

$$\hat{\mathcal{H}}_{int} = -\beta \int \hat{\mathbf{u}} \cdot \hat{\mathbf{E}} dV = \frac{\beta}{c} \int \hat{\mathbf{u}} \cdot \frac{\partial \hat{\mathbf{A}}}{\partial t} dV = -i\hbar \sum_{\mathbf{q},s} \Gamma_q \left( \hat{b}_{\mathbf{q},s} + \hat{b}_{-\mathbf{q},s}^\dagger \right) \left( \hat{a}_{-\mathbf{q},s} - \hat{a}_{\mathbf{q},s}^\dagger \right),$$

dove  $\Gamma_q \equiv \beta \omega_q \Delta_q Z_q / c\hbar = \sqrt{(\epsilon_0 - \epsilon_\infty) \omega_q \Omega_\ell / 4\epsilon_0}$  è la costante d'accoppiamento fonone-fotone, e s'è sfruttata l'ortogonalità dei vettori di polarizzazione per stati di polarizzazione differenti. Negli sviluppi ulteriori, gioca un ruolo cruciale l'osservazione che l'operatore fononico  $\hat{b}_{\mathbf{q},s}$  è accoppiato solo agli operatori fotonici  $\hat{a}_{-\mathbf{q},s}$  e  $\hat{a}_{\mathbf{q},s}^\dagger$ , e l'operatore fononico  $\hat{b}_{\mathbf{q},s}^\dagger$  è accoppiato solo agli operatori fotonici  $\hat{a}_{\mathbf{q},s}$  e  $\hat{a}_{-\mathbf{q},s}^\dagger$ . Esistono due tipi d'accoppiamento. Nel primo tipo d'accoppiamento (che dirò *normale*) compaiono un operatore di creazione ed un operatore di distruzione con lo stesso vettore d'onda (perché?); nel secondo tipo d'accoppiamento (che dirò *anomalo*) compaiono due operatori di distruzione (o di creazione) con vettori d'onda opposti (perché?). È allora conveniente dividere lo spazio dei vettori d'onda  $\mathcal{S}$  in due semispazi  $\mathcal{S}_+$  e  $\mathcal{S}_-$ , con intersezione nulla ed unione uguale a  $\mathcal{S}$ , e tali che per ogni vettore d'onda  $\mathbf{q}_+ \in \mathcal{S}_+$  esiste un vettore d'onda  $\mathbf{q}_- \in \mathcal{S}_-$ , tale che<sup>35</sup>  $\mathbf{q}_- = -\mathbf{q}_+$ . Nel seguito, per brevità di notazione, ignorerò l'indice di polarizzazione  $s$ , rispetto al quale l'operatore hamiltoniano è già diagonale. Lo recupererò alla fine del calcolo.

Ricordando che  $\omega_q$  e  $\Gamma_q$  dipendono solo dal modulo del vettore d'onda, posso riscrivere l'operatore hamiltoniano del sistema,  $\hat{\mathcal{H}} = \hat{\mathcal{H}}_{em} + \hat{\mathcal{H}}_{el} + \hat{\mathcal{H}}_{int}$ , nella forma

$$\begin{aligned} \hat{\mathcal{H}} = & \sum_{\mathbf{q} \in \mathcal{S}_+} \left[ \hbar \omega_q \left( \hat{a}_{\mathbf{q}}^\dagger \hat{a}_{\mathbf{q}} + \hat{a}_{-\mathbf{q}}^\dagger \hat{a}_{-\mathbf{q}} + 1 \right) + \hbar \Omega_\ell \left( \hat{b}_{\mathbf{q}}^\dagger \hat{b}_{\mathbf{q}} + \hat{b}_{-\mathbf{q}}^\dagger \hat{b}_{-\mathbf{q}} + 1 \right) \right. \\ & \left. - i\hbar \Gamma_q \left( \hat{b}_{\mathbf{q}} + \hat{b}_{-\mathbf{q}}^\dagger \right) \left( \hat{a}_{-\mathbf{q}} - \hat{a}_{\mathbf{q}}^\dagger \right) - i\hbar \Gamma_q \left( \hat{b}_{-\mathbf{q}} + \hat{b}_{\mathbf{q}}^\dagger \right) \left( \hat{a}_{\mathbf{q}} - \hat{a}_{-\mathbf{q}}^\dagger \right) \right], \end{aligned}$$

la quale, utilizzando le regole di commutazione per gli operatori bosonici, può essere scritta nella forma matriciale

$$\hat{\mathcal{H}} = \hbar \sum_{\mathbf{q} \in \mathcal{S}_+} \begin{pmatrix} \hat{a}_{\mathbf{q}}^\dagger & & \hat{b}_{\mathbf{q}}^\dagger & & \\ & -\hat{a}_{-\mathbf{q}} & & & \\ & & \hat{b}_{\mathbf{q}} & & \\ & & & -\hat{b}_{-\mathbf{q}} & \\ & & & & \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \omega_q & 0 & i\Gamma_q & i\Gamma_q \\ 0 & -\omega_q & i\Gamma_q & i\Gamma_q \\ -i\Gamma_q & i\Gamma_q & \Omega_\ell & 0 \\ i\Gamma_q & -i\Gamma_q & 0 & -\Omega_\ell \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \hat{a}_{\mathbf{q}} \\ \hat{a}_{-\mathbf{q}}^\dagger \\ \hat{b}_{\mathbf{q}} \\ \hat{b}_{-\mathbf{q}}^\dagger \end{pmatrix}. \quad (18)$$

A prima vista, la rappresentazione scelta può apparire bizzarra, perché il vettore riga ed il vettore colonna costruiti sugli operatori bosonici non sono l'uno lo hermitiano coniugato dell'altro, e perché la matrice non è hermitiana. Tuttavia, è innanzitutto evidente che l'operatore hamiltoniano è hermitiano. Inoltre, il cambiamento di segno davanti agli operatori di distruzione che compaiono nel vettore riga è consistente con le regole di commutazione bosoniche. Infatti, definendo un campo bosonico a quattro componenti  $\hat{\Phi}_{\mathbf{q},\alpha}$  ( $\alpha = 1, \dots, 4$ ) che corrisponde al vettore colonna nella (18) e l'operatore coniugato corrispondente al vettore riga nella (18),  $\hat{\hat{\Phi}}_{\mathbf{q},\alpha} \equiv \sum_{\beta} \Phi_{\mathbf{q},\beta}^\dagger \hat{G}_{\beta,\alpha}$ , dove  $\hat{G} = \text{diag}(1, -1, 1, -1)$  ha elementi non nulli solo sulla diagonale, trovo che vale la regola di commutazione  $[\hat{\Phi}_{\mathbf{q},\alpha}, \hat{\hat{\Phi}}_{\mathbf{k},\beta}] = \delta_{\mathbf{qk}} \delta_{\alpha\beta}$ , cosicché l'operatore  $\hat{\hat{\Phi}}_{\mathbf{q},\alpha}$  costituisce il "giusto" compagno bosonico dell'operatore  $\hat{\Phi}_{\mathbf{q},\alpha}$ . Per determinare gli autostati del sistema posso diagonalizzare la matrice che compare nella (18) (con una trasformazione non unitaria! Perché?).

<sup>35</sup> Se, come accade per condizioni periodiche al bordo del cristallo, il vettore  $\mathbf{q} = 0$  è uno dei vettori permessi, questa divisione non è possibile. Tuttavia, posso escludere il vettore  $\mathbf{q} = 0$  dallo spazio  $\mathcal{S}$ , perché  $\Gamma_{q=0} = 0$ , per cui il fonone ed il fotone si disaccoppiano per  $\mathbf{q} \rightarrow 0$ . Siccome questa procedura di partizione dello spazio dei vettori d'onda interviene solo nei passi intermedi del calcolo, ed alla fine l'integrità dello spazio  $\mathcal{S}$  viene ripristinata, questo dettaglio è inessenziale.

L'equazione che impone la nullità del determinante è  $(\omega^2 - \omega_q^2)(\omega^2 - \Omega_\ell^2) - 4\Gamma_q^2 \omega_q \Omega_\ell = 0$ , che in base alla definizione di  $\Gamma_q$  coincide con l'equazione che determina i modi normali nella teoria classica dei polaritoni. L'equazione biquadratica ha quindi le quattro soluzioni già note,  $\pm\omega_\pm(q)$ . Trasformando gli operatori nella nuova base, ottengo l'operatore hamiltoniano nella forma matriciale

$$\hat{\mathcal{H}} = \hbar \sum_{\mathbf{q} \in \mathcal{S}_+} \begin{pmatrix} \hat{\alpha}_{\mathbf{q}}^\dagger & & & \\ & -\hat{\alpha}_{-\mathbf{q}} & & \\ & & \hat{\beta}_{\mathbf{q}}^\dagger & \\ & & & -\hat{\beta}_{-\mathbf{q}} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \omega_+(q) & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -\omega_+(q) & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \omega_-(q) & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -\omega_-(q) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \hat{\alpha}_{\mathbf{q}} \\ \hat{\alpha}_{-\mathbf{q}}^\dagger \\ \hat{\beta}_{\mathbf{q}} \\ \hat{\beta}_{-\mathbf{q}}^\dagger \end{pmatrix},$$

dove gli  $\hat{\alpha}_{\mathbf{q}}$  e  $\hat{\beta}_{\mathbf{q}}$  sono certi nuovi operatori che s'esprimono linearmente attraverso i vecchi operatori di creazione e distruzione<sup>36</sup>. Ricordando le regole di commutazione bosoniche posso riscrivere l'operatore hamiltoniano nella forma

$$\hat{\mathcal{H}} = \sum_{\mathbf{q} \in \mathcal{S}_+} \left[ \hbar\omega_+(q) \left( \hat{\alpha}_{\mathbf{q}}^\dagger \hat{\alpha}_{\mathbf{q}} + \hat{\alpha}_{-\mathbf{q}}^\dagger \hat{\alpha}_{-\mathbf{q}} + 1 \right) + \hbar\omega_-(q) \left( \hat{\beta}_{\mathbf{q}}^\dagger \hat{\beta}_{\mathbf{q}} + \hat{\beta}_{-\mathbf{q}}^\dagger \hat{\beta}_{-\mathbf{q}} + 1 \right) \right]$$

e ripristinando la somma su tutto lo spazio  $\mathcal{S}$  (e l'indice di polarizzazione  $s$ ) trovo infine

$$\hat{\mathcal{H}} = \sum_{\mathbf{q}, s} \left[ \hbar\omega_+(q) \left( \hat{\alpha}_{\mathbf{q}, s}^\dagger \hat{\alpha}_{\mathbf{q}, s} + \frac{1}{2} \right) + \hbar\omega_-(q) \left( \hat{\beta}_{\mathbf{q}, s}^\dagger \hat{\beta}_{\mathbf{q}, s} + \frac{1}{2} \right) \right],$$

dove ho usato il fatto che  $\omega_\pm(q)$  dipendono solo dal modulo del vettore d'onda. Le quasi-particelle dei due tipi sono quindi i quanti dei due rami dello spettro polaritonico trovati in precedenza. Ciascun operatore di creazione o di distruzione delle quasi-particelle è una miscela d'operatori di creazione e distruzione dei fotoni e dei fononi. Nel limite  $q \rightarrow 0$  le quasi-particelle del ramo superiore diventano fononi trasversali con energia  $\hbar\Omega_\ell$  e le quasi-particelle del ramo inferiore diventano fotoni con energia  $\hbar cq/\sqrt{\epsilon_0}$ . Per  $q \rightarrow \infty$  le quasi-particelle del ramo superiore diventano fotoni con energia  $\hbar cq/\sqrt{\epsilon_\infty}$  e le quasi-particelle del ramo inferiore diventano fononi trasversali con energia  $\hbar\Omega_t$ . La teoria classica corrisponde al limite di grandi numeri d'occupazione dei due campi.

---

<sup>36</sup> Non scriverò qui la relazione tra i vecchi ed i nuovi operatori. La procedura di diagonalizzazione d'un operatore hamiltoniano bosonico in presenza d'accoppiamenti normali ed anormali verrà illustrata dettagliatamente nel Cap. VI.

## V. FERROMAGNONI

In questo capitolo introdurrò il concetto d'interazione di scambio e formulerò il modello di Heisenberg. Passerò quindi a discutere il ferromagnetismo. Dopo aver introdotto le trasformazioni di Holstein-Primakov, che esprimono esattamente gli operatori di spin per mezzo d'operatori bosonici con un vincolo sui numeri d'occupazione, discuterò le approssimazioni che permettono di descrivere le eccitazioni di bassa energia d'un ferromagnete di scambio come una collezione di particelle libere (modi normali) ed il limite di validità di queste approssimazioni. Il capitolo si conclude con la discussione dell'effetto delle fluttuazioni termiche delle eccitazioni elementari nei ferromagneti di scambio.

### A. L'interazione di scambio

In un sistema d'elettroni interagenti i livelli energetici dipendono dallo spin delle particelle già nell'approssimazione non relativistica, benché l'operatore hamiltoniano del sistema non dipenda esplicitamente dallo spin. L'effetto, apparentemente paradossale, è di natura statistica ed è legato al principio di Pauli. La funzione d'onda d'un sistema di fermioni deve infatti essere globalmente antisimmetrica rispetto allo scambio di due particelle identiche. Nell'approssimazione non relativistica la funzione d'onda spaziale e quella di spin sono fattorizzate, cosicché ad una funzione d'onda spaziale simmetrica/antisimmetrica deve essere associata una funzione d'onda di spin antisimmetrica/simmetrica. L'energia coulombiana del sistema, nell'approssimazione di Hartree-Fock, consta di due contributi: il contributo *diretto* rappresenta l'interazione coulombiana tra due nubi elettroniche la cui carica è distribuita secondo la densità di probabilità associata alla funzione d'onda di ciascun elettrone ed ha un analogo classico; il contributo di *scambio*, che non ha analogo classico, ed ha un segno che dipende dalla simmetria della parte spaziale della funzione d'onda dei due elettroni che interagiscono. È proprio il termine di scambio a determinare la differenza d'energia tra lo stato con funzione d'onda spaziale simmetrica e quello con funzione d'onda spaziale antisimmetrica per lo scambio di due elettroni.

Si consideri un sistema di due elettroni. Alla funzione d'onda spaziale simmetrica corrisponde la funzione d'onda di spin antisimmetrica  $X_{0,0} = [\chi_1(\uparrow)\chi_2(\downarrow) - \chi_1(\downarrow)\chi_2(\uparrow)]/\sqrt{2}$  (stato di singoletto, con spin totale  $S = 0$  e proiezione  $S_z = 0$ ) dove gli indici 1 e 2 si riferiscono ai due elettroni. Alla funzione d'onda spaziale antisimmetrica corrispondono le funzioni d'onda di spin simmetriche  $X_{1,1} = \chi_1(\uparrow)\chi_2(\uparrow)$ ,  $X_{1,0} = [\chi_1(\uparrow)\chi_2(\downarrow) + \chi_1(\downarrow)\chi_2(\uparrow)]/\sqrt{2}$ ,  $X_{1,-1} = \chi_1(\downarrow)\chi_2(\downarrow)$  (stato di tripletto, con spin totale  $S = 1$  e proiezione, rispettivamente,  $S_z = 1, 0, -1$ , in unità di  $\hbar$ ).

Sia  $E_t$  l'energia dello stato di tripletto e  $E_s$  l'energia dello stato di singoletto, che, come s'è detto, differiscono per effetto dell'interazione coulombiana tra i due elettroni. L'operatore  $\hat{\mathbf{S}}_1 \cdot \hat{\mathbf{S}}_2 = \frac{1}{2}[(\hat{\mathbf{S}}_1 + \hat{\mathbf{S}}_2)^2 - \hat{\mathbf{S}}_1^2 - \hat{\mathbf{S}}_2^2] = \frac{1}{2}[\hat{\mathbf{S}}^2 - \frac{3\hbar^2}{2}]$ , dove  $\hat{\mathbf{S}} = \hat{\mathbf{S}}_1 + \hat{\mathbf{S}}_2$  è lo spin totale, ha autovalori  $\hbar^2/4$  nello stato di tripletto e  $-3\hbar^2/4$  nello stato di singoletto, cosicché l'operatore hamiltoniano

$$\hat{\mathcal{H}} = \frac{E_t - E_s}{\hbar^2} \hat{\mathbf{S}}_1 \cdot \hat{\mathbf{S}}_2 + \frac{3E_t + E_s}{4}$$

ha autovalori  $E_t$  nello stato di tripletto e  $E_s$  nello stato di singoletto e può essere utilizzato come operatore hamiltoniano efficace per descrivere gli stati di bassa energia del sistema. Trascurando la costante additiva inessenziale  $(3E_t + E_s)/4$ , che fissa lo zero dell'energia, posso scrivere l'operatore hamiltoniano efficace nella forma  $\hat{\mathcal{H}} = -J\hat{\mathbf{S}}_1 \cdot \hat{\mathbf{S}}_2$  dove  $J \equiv (E_s - E_t)/\hbar^2$  è detto integrale di scambio e misura direttamente la differenza in energia tra lo stato di singoletto e lo stato di tripletto. Se il tripletto è favorito, come accade tipicamente quando nel bilancio energetico conta l'interazione coulombiana tra gli elettroni, si ha  $J > 0$ . Se invece è favorito il singoletto, come può accadere quando nel bilancio energetico contano anche altri gradi di libertà (si pensi, per esempio, allo stato fondamentale della molecola  $\text{H}_2$ , in cui conta anche la repulsione coulombiana tra i nuclei), si ha  $J < 0$ .

L'interazione di scambio gioca un ruolo fondamentale nel determinare la struttura magnetica dei cristalli, come per esempio la comparsa d'un ordinamento ferromagnetico per temperature più basse della temperatura di Curie  $T_C$  nei ferromagneti, o la comparsa d'un ordinamento antiferromagnetico per temperature più basse della temperatura di Néel  $T_N$  negli antiferromagneti. Un indizio in favore di questa affermazione è fornito dall'ordine di grandezza delle temperature caratteristiche per la comparsa dell'ordinamento magnetico, che è compatibile con scale d'energia coulombiane nel cristallo.

In questo capitolo e nel prossimo m'occuperò di cristalli con struttura magnetica nei quali gli spin siano localizzati sui siti del reticolo cristallino (isolanti con struttura magnetica) e le interazioni tra di essi siano soltanto le interazioni di scambio. Per tali sistemi, posso introdurre un modello fenomenologico, detto modello di Heisenberg, che è descritto dall'operatore hamiltoniano

$$\hat{\mathcal{H}} = -\frac{1}{2} \sum_{n,m} J_{n,m} \hat{\mathbf{S}}_n \cdot \hat{\mathbf{S}}_m - \mu_B \sum_n \mathbf{H} \cdot \hat{\mathbf{S}}_n,$$

dove ho usato le notazioni compatte  $\hat{\mathbf{S}}_n \equiv \hat{\mathbf{S}}(\mathbf{R}_n)$  per l'operatore di spin localizzato sul sito del reticolo  $\mathbf{R}_n$ , di componenti  $(\hat{S}_n^x, \hat{S}_n^y, \hat{S}_n^z)$  e  $J_{n,m} \equiv J(\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_m)$  per gli integrali di scambio che accoppiano gli spin localizzati sui rispettivi siti<sup>37</sup>. Gli integrali di scambio, che sono legati alla sovrapposizione delle funzioni d'onda corrispondenti, decrescono molto rapidamente con la distanza. Il campo magnetico esterno  $\mathbf{H}$  è accoppiato al momento magnetico associato allo spin  $\hat{\mathbf{m}}_n = \mu_B \hat{\mathbf{S}}_n$ , dove  $\mu_B$  è il magnetone di Bohr.

Gli operatori di spin soddisfano la regola di commutazione  $[\hat{S}_n^\alpha, \hat{S}_m^\beta] = i\hbar \varepsilon_{\alpha\beta\gamma} \hat{S}_n^\gamma \delta_{nm}$ , dove  $\varepsilon_{\alpha\beta\gamma}$  è il tensore unità completamente antisimmetrico. Al posto delle componenti  $x$  e  $y$  del vettore di spin si introducono comunemente gli operatori d'innalzamento e abbassamento dello spin  $\hat{S}_n^\pm = \hat{S}_n^x \pm i\hat{S}_n^y$ , che soddisfano le regole di commutazione  $[\hat{S}_n^z, \hat{S}_m^\pm] = \pm\hbar \hat{S}_n^\pm \delta_{nm}$  e  $[\hat{S}_n^+, \hat{S}_m^-] = 2\hbar \hat{S}_n^z \delta_{nm}$ , in base alle quali è immediato dimostrare che se lo stato  $|\sigma\rangle$  è autostato di  $\hat{S}^z$  con autovalore  $\hbar\sigma$  ( $-S < \sigma < S$ ), allora gli stati  $\hat{S}^\pm|\sigma\rangle$  sono autostati di  $\hat{S}^z$  con autovalori  $\hbar(\sigma \pm 1)$ , proprietà dalla quale deriva il nome d'operatori d'innalzamento e abbassamento. Evidentemente  $\hat{S}^+|S\rangle = \hat{S}^-|-S\rangle = 0$ . In termini di questi operatori l'operatore hamiltoniano di Heisenberg si scrive

$$\hat{\mathcal{H}} = -\frac{1}{2} \sum_{n,m} J_{n,m} \left[ \hat{S}_n^z \hat{S}_m^z + \frac{1}{2} \left( \hat{S}_n^+ \hat{S}_m^- + \hat{S}_n^- \hat{S}_m^+ \right) \right] - \mu_B H \sum_n \hat{S}_n^z, \quad (19)$$

dove ho assunto che il campo magnetico esterno sia diretto lungo l'asse  $z$ ,  $\mathbf{H} = (0, 0, H)$ .

## B. Ferromagnetismo

Nel resto del capitolo supporrò che gli integrali di scambio siano positivi  $J_{n,m} > 0$ . Come ho mostrato, questa condizione favorisce l'allineamento parallelo degli spin. A temperature sufficientemente basse, quando l'interazione di scambio prevale sull'agitazione termica, il sistema in questione sarà magneticamente ordinato e manifesterà proprietà ferromagnetiche come la comparsa d'una magnetizzazione spontanea.

Due osservazioni sono necessarie prima di proseguire. La prima è che la maggior parte delle sostanze ferromagnetiche note in natura sono metalliche, ed il ferromagnetismo è dovuto alla polarizzazione dello spin degli elettroni di conduzione, che non sono affatto localizzati sui siti del reticolo. È chiaro che il modello di Heisenberg (19) non è adatto a descrivere questo tipo di ferromagnetismo. Nel Cap. VII tornerò sulla questione, mostrando come si descrive il ferromagnetismo nei sistemi metallici. La seconda osservazione riguarda la natura dell'interazione tra gli spin. L'interazione di scambio dipende dall'orientazione relativa degli spin e non dalla loro orientazione assoluta, cosicché lo stato fondamentale del ferromagnete di scambio (a campo esterno nullo) è caratterizzato soltanto dal autovalore massimo dello spin totale  $\hat{\mathbf{S}} = \sum_n \hat{\mathbf{S}}_n$ , che vale  $NS$  ( $N$  è il numero totale di siti) in unità di  $\hbar$ , mentre la sua proiezione lungo l'asse  $z$  non è fissata e può assumere qualunque valore tra  $-NS\hbar$  e  $NS\hbar$ . Questa enorme degenerazione è rimossa da interazioni assai più deboli dell'interazione di scambio, che tuttavia dipendono dall'orientazione relativa degli spin. Per esempio, già le interazioni dirette dipolo-dipolo dipendono oltre che dalla distanza tra i due dipoli anche dalla loro orientazione rispetto alla retta che li congiunge. Un cristallo, poi, è un sistema spazialmente anisotropo, nel quale compaiono naturalmente delle direzioni (o dei piani) lungo i quali s'orienta la magnetizzazione del sistema (assi o piani di facile magnetizzazione). Tali fenomeni possono essere descritti fenomenologicamente introducendo un'anisotropia nel modello di Heisenberg (19). Nel seguito, ignorerò l'anisotropia di spin e mi limiterò ad indicarne gli effetti più importanti sui risultati ottenuti nell'approssimazione di scambio, che adotterò nel resto del capitolo. La direzione della magnetizzazione spontanea sarà selezionata da un campo magnetico infinitesimo diretto lungo l'asse  $z$  che favorisce lo stato con proiezione massima di  $\hat{S}^z$  tra tutti gli stati possibili, per cui la funzione d'onda dello stato fondamentale è  $\Phi_0 = \prod_m \chi_m(S, S_z = S)$ .

Si noti che lo stato fondamentale del modello di Heisenberg ferromagnetico coincide con lo stato fondamentale classico. I termini d'innalzamento e abbassamento dello spin, che appaiono tra parentesi tonde nella (19) e costituiscono il contributo *quantistico*, non agiscono su questo stato, perché  $\hat{S}_m^\pm \chi_m(S, S_z = S) = 0$ . Come mostrerò nel Cap. VII, i termini d'innalzamento e abbassamento dello spin giocano invece un ruolo essenziale nella fisica dell'antiferromagnete di scambio e fanno in modo che lo stato fondamentale classico non sia autostato dell'operatore hamiltoniano di Heisenberg quantistico.

<sup>37</sup> In genere si esclude l'autointerazione tra gli spin, assumendo  $J_{n,n} = 0$ .

### C. Eccitazioni elementari nei ferromagneti di scambio

La difficoltà di trattare il modello di Heisenberg (19) risiede nella natura degli operatori di spin, che non soddisfano regole di commutazione di tipo bosonico o fermionico. Da un punto di vista semiclassico la difficoltà è evidentemente legata al fatto che lo spin non ha analogo classico, cosicché, a differenza del campo elettromagnetico o del campo di deformazione elastica, non esiste un limite classico per il campo di spin. D'altronde la descrizione d'un campo quantizzato per mezzo di quasi-particelle che soddisfano le regole di commutazione di Bose implica l'esistenza del limite classico, perché i numeri d'occupazione degli stati di quasi-particella possono essere arbitrariamente grandi. Quindi, la descrizione del sistema di spin mediante quasi-particelle bosoniche (magnoni) è necessariamente approssimata.

Il problema della descrizione formale degli operatori di spin per mezzo d'operatori bosonici  $\hat{\mu}_n^\dagger$  e  $\hat{\mu}_n$  fu risolto da Holstein e Primakov, che proposero la trasformazioni  $\hat{S}_n^z = \hbar(S - \hat{\mu}_n^\dagger \hat{\mu}_n)$ ,  $\hat{S}_n^+ = \hbar\sqrt{2S - \hat{\mu}_n^\dagger \hat{\mu}_n} \hat{\mu}_n$ ,  $\hat{S}_n^- = \hbar\hat{\mu}_n^\dagger \sqrt{2S - \hat{\mu}_n^\dagger \hat{\mu}_n}$ . È immediato dimostrare che se  $[\hat{\mu}_n, \hat{\mu}_m^\dagger] = \delta_{nm}$  e  $[\hat{\mu}_n, \hat{\mu}_m] = [\hat{\mu}_n^\dagger, \hat{\mu}_m^\dagger] = 0$ , gli operatori così definiti soddisfano le usuali regole di commutazione degli operatori di spin.

Dal punto di vista formale, l'operatore  $\hat{\mu}_n^\dagger \hat{\mu}_n$  conta il numero di quanti (magnoni) associati ai nuovi operatori e misura la deviazione del valore di  $\hat{S}_n^z$  dal suo valore massimo  $\hbar S$  (che è realizzato nello stato fondamentale). L'operatore d'innalzamento dello spin avvicina il valore dello spin al valore nello stato fondamentale, ed è quindi proporzionale all'operatore di distruzione d'un quanto d'eccitazione (magnone), mentre l'operatore d'abbassamento dello spin allontana il valore dello spin dal valore nello stato fondamentale, ed è quindi proporzionale all'operatore di creazione d'un quanto d'eccitazione.

Le trasformazioni di Holstein e Primakov sono non analitiche. L'assenza d'un limite classico per lo spin si rispecchia nel fatto che i numeri d'occupazione dei magnoni sono limitati dalla condizione  $0 \leq \hat{\mu}_n^\dagger \hat{\mu}_n \leq 2S$  nello spazio degli stati fisici. In altre parole, gli stati dello spazio di Hilbert sul sito  $n$ , che corrispondono ai  $2S + 1$  valori possibili di  $\hat{S}_n^z$ , sono realizzati da magnoni il cui numero totale non può eccedere  $2S$ , di modo che il numero totale di stati resti  $2S + 1$ . È evidente che se fossi interessato alla dinamica del sistema *tout-court*, avrei semplicemente spostato il problema dalla descrizione degli operatori di spin alla descrizione d'uno spazio di Hilbert di bosoni con vincolo, che è altrettanto complicato da trattare.

Tuttavia, il mio scopo è solo quello di descrivere gli stati di bassa energia del sistema, nei quali i valori medi dei numeri d'occupazione delle eccitazioni elementari sono piccoli,  $\langle \hat{\mu}_n^\dagger \hat{\mu}_n \rangle \ll 2S$ . Se questa condizione è verificata, il vincolo sul numero d'occupazione dei magnoni è inessenziale e può essere ignorato. Le trasformazioni di Holstein e Primakov possono essere approssimativamente scritte  $\hat{S}_n^z = \hbar(S - \hat{\mu}_n^\dagger \hat{\mu}_n)$ ,  $\hat{S}_n^+ \approx \hbar\sqrt{2S} \hat{\mu}_n$ ,  $\hat{S}_n^- \approx \hbar\sqrt{2S} \hat{\mu}_n^\dagger$ , per cui gli operatori di innalzamento e abbassamento dello spin diventano essenzialmente gli operatori di creazione e distruzione dei magnoni.

Nel riscrivere l'operatore hamiltoniano del sistema in termini degli operatori dei magnoni, tengo solo i termini bilineari (il che equivale a trascurare l'interazione tra magnoni<sup>38</sup>), per cui trovo

$$\hat{H} \approx -\frac{\hbar^2 S^2}{2} \sum_{n,m} J_{n,m} - N\hbar\mu_B H S + \frac{\hbar^2 S}{2} \sum_{n,m} J_{n,m} [\hat{\mu}_n^\dagger \hat{\mu}_n + \hat{\mu}_m^\dagger \hat{\mu}_m - (\hat{\mu}_n \hat{\mu}_m^\dagger + \hat{\mu}_n^\dagger \hat{\mu}_m)] + \hbar\mu_B H \sum_n \hat{\mu}_n^\dagger \hat{\mu}_n,$$

dove  $N$  è il numero totale dei siti del sistema. I primi due termini, evidentemente negativi, corrispondono all'energia  $E_0$  dello stato fondamentale del sistema (si ricordi che lo stato fondamentale classico del sistema è anche autostato fondamentale quantistico del modello di Heisenberg ferromagnetico). I termini restanti rappresentano il contributo delle eccitazioni elementari. Sfruttando il fatto che  $J_{n,m} = J_{m,n}$ , con  $J_{n,n} = 0$ , ed osservando che gli operatori dei magnoni su siti diversi commutano, posso riscrivere l'operatore hamiltoniano nella forma

$$\hat{H} \approx E_0 + \hbar^2 S \sum_{n,m} J_{n,m} (\hat{\mu}_n^\dagger \hat{\mu}_n - \hat{\mu}_n^\dagger \hat{\mu}_m) + \hbar\mu_B H \sum_n \hat{\mu}_n^\dagger \hat{\mu}_n.$$

Quest'operatore hamiltoniano non è ancora in forma diagonale perché il secondo termine tra parentesi tonde descrive processi in cui un magnone viene distrutto sul sito  $m$  e creato sul sito  $n$ . Tuttavia, l'invarianza per traslazione dell'operatore hamiltoniano suggerisce di scrivere gli operatori dei magnoni come sovrapposizione d'onde piane

$$\hat{\mu}_n^\dagger = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{q}} \hat{\mu}_{\mathbf{q}}^\dagger e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{R}_n},$$

<sup>38</sup> Questa approssimazione è tanto più accurata quanto più grande è  $S$ . Tutta la teoria che sto sviluppando ha un carattere semiclassico, e diventa esatta nel limite  $S \rightarrow \infty$ .

dove i vettori d'onda  $\mathbf{q}$  sono quelli permessi, per esempio, da condizioni periodiche al contorno, e le ampiezze operatoriali delle onde piane soddisfano le regole di commutazione  $[\hat{\mu}_{\mathbf{q}}, \hat{\mu}_{\mathbf{k}}^\dagger] = \delta_{\mathbf{qk}}$ . Sostituendo nell'operatore hamiltoniano e sfruttando il fatto che  $\sum_n e^{i(\mathbf{q}-\mathbf{q}')\cdot\mathbf{R}_n} = N\delta_{\mathbf{q}\mathbf{q}'}$ , trovo

$$\hat{\mathcal{H}} \approx E_0 + \sum_{\mathbf{q}} \hbar\omega_{\mathbf{q}} \hat{\mu}_{\mathbf{q}}^\dagger \hat{\mu}_{\mathbf{q}}, \quad (20)$$

dove  $\omega_{\mathbf{q}} = \mu_B H + \hbar S \sum_n J(\mathbf{R}_n)(1 - e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{R}_n})$  è la legge di dispersione delle eccitazioni elementari<sup>39</sup> e ho sfruttato il fatto che la differenza di due vettori del reticolo è ancora un vettore del reticolo. L'operatore hamiltoniano (20) è diagonale nello spazio dei numeri d'occupazione  $\hat{\mu}_{\mathbf{q}}^\dagger \hat{\mu}_{\mathbf{q}}$ . Gli stati debolmente eccitati d'un ferromagnete s'ottengono applicando gli operatori di creazione dei ferromagnoni  $\hat{\mu}_{\mathbf{q}}^\dagger$  allo stato fondamentale del sistema. Ciascuno di questi stati diventa, nel limite semiclassico, un'onda di spin, cioè uno stato in cui una modulazione spaziale dello spin si propaga nel sistema. Avendo trascurato i termini d'interazione tra magnoni, le onde di spin si sovrappongono linearmente.

Per piccoli vettori d'onda la legge di dispersione dei ferromagnoni  $\omega_{\mathbf{q}} \simeq \mu_B H + \frac{1}{2}\hbar S \sum_n J(\mathbf{R}_n)(\mathbf{q}\cdot\mathbf{R}_n)^2$ , dal momento che il termine lineare nel vettore d'onda, inammissibile a priori perché immaginario puro, s'annulla per parità, essendo  $J(\mathbf{R}_n) = J(-\mathbf{R}_n)$ . Quindi, a campo magnetico nullo, l'energia dei ferromagnoni è quadratica nel vettore d'onda per piccoli vettori d'onda. Introducendo il tensore inverso delle masse efficaci,  $M_{\alpha\beta}^{-1} \equiv S \sum_n J(\mathbf{R}_n) R_{n,\alpha} R_{n,\beta}$ , dove gli indici  $\alpha$  e  $\beta$  corrono sulle componenti cartesiane  $x, y, z$  dei vettori  $\mathbf{R}_n$ , posso scrivere l'energia d'un magnone (a campo magnetico nullo) nella forma  $\frac{1}{2}\hbar^2 \sum_{\alpha\beta} M_{\alpha\beta}^{-1} q_\alpha q_\beta$ . Il tensore  $M_{\alpha\beta}^{-1}$  è evidentemente simmetrico, e gode di tutte le simmetrie del gruppo puntuale, di modo che la legge di dispersione dei ferromagnoni a piccolo vettore d'onda abbia tutte le giuste proprietà di simmetria puntuale nel reticolo reciproco. Come ogni tensore simmetrico del terzo ordine, il tensore inverso delle masse efficaci ha tre autovalori (in generale distinti) che hanno il significato d'inversi delle masse efficaci lungo i tre assi principali del cristallo.

Si consideri, per esempio, il caso d'un reticolo cubico di passo reticolare  $a$  con interazione a primi vicini. Gli unici integrali di scambio non nulli sono  $J(\pm a\hat{\mathbf{x}}) = J(\pm a\hat{\mathbf{y}}) = J(\pm a\hat{\mathbf{z}}) = J$ . Trovo allora (a campo magnetico nullo)

$$\omega_{\mathbf{q}} = \hbar S \sum_n J(\mathbf{R}_n) (1 - e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{R}_n}) = 2\hbar S J [3 - \cos(q_x a) - \cos(q_y a) - \cos(q_z a)].$$

Questa legge di dispersione è ovviamente periodica nel reticolo reciproco, e a piccoli vettori d'onda trovo  $\omega_{\mathbf{q}} \simeq \hbar S J a^2 q^2$ , dove  $q^2 = |\mathbf{q}|^2$ . Il fatto che la legge di dispersione dipenda solo dal modulo del vettore d'onda è legato all'alta simmetria del reticolo cubico. In questo caso, il tensore delle masse efficaci è diagonale,  $M_{\alpha\beta}^{-1} = \delta_{\alpha\beta}/m^*$ , dove  $m^* = (S J a^2)^{-1}$ . I ferromagnoni nel reticolo cubico hanno una legge di dispersione che si riduce a quella di particelle di massa  $m^*$  nel limite di piccolo vettore d'onda.

Il risultato trovato è facilmente generalizzabile al caso d'interazioni a secondi, terzi, ... vicini, e/o al caso d'una cella unitaria ortorombica, che ha la forma d'un parallelepipedo retto a base rettangolare, di spigoli  $a_x = a \leq a_y = b \leq a_z = c$ .

Concludo questo paragrafo con un'osservazione. Nel ferromagnete di scambio l'energia dei ferromagnoni tende a zero per  $q \rightarrow 0$ . L'anisotropia di spin, per quanto debole, ha come effetto quello di produrre un valore piccolo ma finito per l'energia dei magnoni a  $q = 0$ . Questo valore finito (detto *gap* d'anisotropia), così come la legge di dispersione quadratica a piccoli vettori d'onda, possono essere misurati con grande precisione in esperimenti di diffusione di neutroni.

#### D. Termodinamica dei ferromagnoni

Poiché lo stato fondamentale classico è autostato dell'operatore hamiltoniano quantistico, a temperatura nulla i numeri d'occupazione dei ferromagnoni sono nulli. A temperatura finita compaiono le eccitazioni elementari. Poiché l'energia dei ferromagnoni cresce al crescere del vettore d'onda, alle temperature sufficientemente basse sono eccitati solo i ferromagnoni di grande lunghezza d'onda. Sono questi stati eccitati di bassa energia a determinare le proprietà termodinamiche del cristallo alle basse temperature. Nel seguito, studierò il caso del reticolo cubico con interazione a primi vicini per il quale l'energia dei ferromagnoni di grande lunghezza d'onda coincide con l'energia di particelle di massa  $m^*$ ,  $\hbar\omega_{\mathbf{q}} \simeq \hbar^2 q^2 / 2m^*$ .

<sup>39</sup> S'osservi che nella (20) non appare un contributo di punto zero. Questo non deve stupire, dal momento che  $E_0$  è il valore esatto dell'energia dello stato fondamentale del ferromagnete di Heisenberg quantistico.

Comincio con il calcolare il valore medio della magnetizzazione (momento magnetico per unità di volume)  $M = \mu_B \langle S_z \rangle / V$ , dove  $V = Na^3$  è il volume del sistema. Trovo

$$\frac{a^3 M}{\mu_B \hbar} = \left\langle \frac{1}{N} \sum_n (S - \hat{\mu}_n^\dagger \hat{\mu}_n) \right\rangle = S \left( 1 - \frac{1}{NS} \sum_{\mathbf{q}} \langle \hat{\mu}_{\mathbf{q}}^\dagger \hat{\mu}_{\mathbf{q}} \rangle \right).$$

Il termine  $\langle \hat{\mu}_{\mathbf{q}}^\dagger \hat{\mu}_{\mathbf{q}} \rangle$  rappresenta il numero medio di ferromagnoni. Poiché i ferromagnoni sono bosoni, nello stato d'equilibrio termodinamico il loro numero medio è dato dalla funzione di distribuzione di Bose-Einstein  $\langle \hat{\mu}_{\mathbf{q}}^\dagger \hat{\mu}_{\mathbf{q}} \rangle = [e^{\beta \hbar \omega_{\mathbf{q}}} - 1]^{-1}$ , dove  $\beta = 1/k_B T$  ed il potenziale chimico è nullo perché il numero di ferromagnoni non è conservato<sup>40</sup>. In un sistema macroscopico i vettori d'onda permessi s'infittiscono, per cui le somme su  $\mathbf{q}$  possono essere trasformate in un integrale esteso alla prima zona di Brillouin  $v$ , secondo la regola  $N^{-1} \sum_{\mathbf{q}} = (a/2\pi)^d \int_{(v)} d^d \mathbf{q}$  (perché?) dove  $d$  rappresenta la dimensionalità dello spazio. Alle basse temperature contano solo i ferromagnoni di grande lunghezza d'onda, per cui la forma della prima zona di Brillouin è irrilevante. Per semplificare i passi intermedi del calcolo, rappresento la zona di Brillouin come una sfera di raggio  $q_{max} \sim 1/a$ . Mostrerò che il risultato finale, alle basse temperature, non dipende da  $q_{max}$ , il che giustifica a posteriori la procedura adottata. Trovo dunque

$$\frac{a^3 M}{\mu_B \hbar S} \approx 1 - \frac{a^d}{S(2\pi)^d} \int_{(v)} d^d \mathbf{q} \frac{1}{e^{\beta \hbar^2 q^2 / 2m^*} - 1} \approx 1 - \frac{a^d \Omega_d}{S(2\pi)^d} \int_0^{q_{max}} dq \frac{q^{d-1}}{e^{\beta \hbar^2 q^2 / 2m^*} - 1},$$

dove  $\Omega_d$  è l'angolo solido in  $d$  dimensioni. Passando alla variabile adimensionale  $z = q\sqrt{\beta \hbar^2 / 2m^*}$  trovo

$$\frac{a^3 M}{\mu_B \hbar S} \approx 1 - \frac{(\sqrt{2m^*}a)^d \Omega_d}{S(2\pi \hbar \sqrt{\beta})^d} \int_0^{z_{max}} dz \frac{z^{d-1}}{e^{z^2} - 1},$$

dove  $z_{max} = q_{max} \sqrt{\beta \hbar^2 / 2m^*} \rightarrow \infty$  per  $T \rightarrow 0$ . Allora l'integrale sulla variabile adimensionale diventa un numero<sup>41</sup>  $\lambda_d$  e sostituendo l'espressione per la massa efficace nel reticolo cubico trovo (per  $d > 2$ , si veda la nota 41)

$$\frac{a^3 M}{\mu_B \hbar S} = 1 - \frac{\Omega_d \lambda_d}{(\sqrt{2\pi})^d (\sqrt{S})^{d+2}} \left( \frac{k_B T}{\hbar^2 J} \right)^{d/2}.$$

Il secondo termine rappresenta la riduzione della magnetizzazione rispetto al valore nello stato fondamentale per effetto dell'eccitazione termica dei ferromagnoni. Per  $d = 3$ , la riduzione della magnetizzazione alle basse temperature ha un andamento proporzionale a  $T^{3/2}$  (legge di Bloch).

La teoria che ho sviluppata è valida fintanto che il contributo di riduzione termica dovuto ai ferromagnoni è molto minore di uno. Come si vede, la temperatura alla quale la condizione di validità della teoria è violata è  $k_B T \sim (\sqrt{S})^{d+2} \hbar^2 J$ . Ciò conferma l'affermazione che la teoria ha un carattere semiclassico ed è tanto più corretta quanto più  $S$  è grande. Per  $S \rightarrow \infty$  il contributo di riduzione termica dovuto ai ferromagnoni diventa trascurabile.

In maniera del tutto analoga si trova che il contributo dei ferromagnoni all'energia interna del ferromagnete alle basse temperature è

$$\mathcal{E}_{magn} = \sum_{\mathbf{q}} \hbar \omega_{\mathbf{q}} \langle \hat{\mu}_{\mathbf{q}}^\dagger \hat{\mu}_{\mathbf{q}} \rangle \approx \frac{N \hbar^2 a^d \Omega_d}{2m^* S (2\pi)^d} \int_0^{q_{max}} dq \frac{q^{d+1}}{e^{\beta \hbar^2 q^2 / 2m^*} - 1} = \frac{N (\sqrt{2m^*}a)^d \Omega_d}{S \beta (2\pi \hbar \sqrt{\beta})^d} \int_0^{z_{max}} dz \frac{z^{d+1}}{e^{z^2} - 1}.$$

Alle basse temperature, l'integrale sulla variabile adimensionale può essere esteso fino a  $+\infty$ , e diventa un numero<sup>42</sup>,  $\kappa_d$ . Il contributo dei ferromagnoni all'energia interna è  $\mathcal{E}_{magn} \sim T^{(d+2)/2}$  ed il contributo al calore specifico per cella elementare è  $c_{magn} = N^{-1} d\mathcal{E}_{magn}/dT \sim T^{d/2}$ . Per  $d = 3$  si ha  $\mathcal{E}_{magn} \sim T^{5/2}$  e  $c_{magn} \sim T^{3/2}$ . Questo contributo al calore specifico domina alle basse temperature sul contributo fonico  $c_{fon} \sim T^3$ , e può essere osservato sperimentalmente.

<sup>40</sup> Infatti, i ferromagnoni possono comparire o scomparire ed il loro numero è fissato solo dalle condizioni d'equilibrio termodinamico. In questi casi, l'energia libera (di Helmholtz)  $F$  deve essere minima rispetto al numero di ferromagnoni  $N_{magn}$  e si ha  $\partial F / \partial N_{magn} = 0$ . Ma la derivata dell'energia libera rispetto al numero di ferromagnoni è per definizione proprio il potenziale chimico dei ferromagnoni, per cui  $\mu_{magn} = 0$ .

<sup>41</sup> L'errore che si commette è una correzione esponenzialmente piccola nella temperatura (perché?). S'osservi, tuttavia, che questa procedura vale per  $d > 2$ . Per  $d \leq 2$ , l'integrale adimensionale diverge per piccoli valori di  $z$ , perché il denominatore della funzione integranda si comporta come  $z^2$ . Ciò vuol dire che la teoria che ho sviluppata, basata sull'ipotesi che esista un intervallo di temperature in cui il numero medio di magnoni sia piccolo, cessa d'essere valida. In presenza d'anisotropia di spin, l'energia dei magnoni tende ad un valore finito  $\Delta$  per  $q \rightarrow 0$  e l'integrale resta finito, ma dipende esplicitamente dalla temperatura come  $e^{-\beta \Delta}$ .

<sup>42</sup> In questo caso, l'integrale adimensionale converge a piccoli  $z$  per tutti i valori  $d > 0$ .

## VI. ANTIFERROMAGNONI

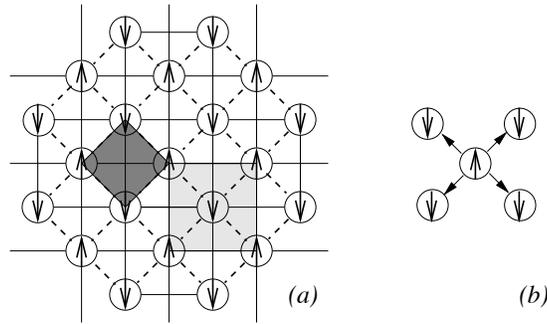
In un antiferromagnete l'integrale di scambio tra spin vicini è negativo e promuove un ordinamento antiparallelo degli spin. Gli antiferromagneti quantistici presentano due aspetti che li differenziano dai ferromagneti e che li rendono più complicati, ma anche più interessanti. Il primo aspetto sta nella peculiarità stessa dell'ordinamento antiferromagnetico ed esiste anche negli antiferromagneti classici: l'allineamento antiparallelo degli spin può essere *frustrato* dalla struttura del reticolo. Si pensi, per esempio, ad un reticolo triangolare. Se pongo su due vertici d'un triangolo due spin antiparalleli, lo spin sul terzo vertice non può essere contemporaneamente antiparallelo agli altri due e deve adottare una qualche forma di compromesso. Gli effetti di frustrazione sono assai interessanti, ma li ignorerò e mi limiterò a studiare gli antiferromagneti su reticoli bipartiti. Un reticolo si dice bipartito quando può essere diviso in due sottoreticoli tali che ciascun sito d'un sottoreticolo ha per primi vicini siti dell'altro sottoreticolo. Un reticolo bipartito non è evidentemente frustrato<sup>43</sup>: l'ordinamento antiferromagnetico corrisponde allo stato in cui gli spin di ciascun sottoreticolo sono paralleli tra loro, ed i due sottoreticoli hanno spin opposto (stato di Néel). Il secondo aspetto è invece di natura puramente quantistica. Mentre un antiferromagnete classico su un reticolo bipartito è equivalente ad un ferromagnete, poiché è sufficiente cambiare  $\mathbf{S}_n$  con  $-\mathbf{S}_n$  su uno dei due sottoreticoli, ciò non è vero per l'antiferromagnete quantistico (perché?). Per esempio, come mostrerò più in dettaglio nel seguito, contrariamente a quanto accade nel ferromagnete, lo stato fondamentale classico dell'antiferromagnete non è autostato del modello di Heisenberg antiferromagnetico quantistico. D'altronde, lo stato fondamentale vero dell'antiferromagnete quantistico non è noto<sup>44</sup> e quindi sarò obbligato ad assumere lo stato classico come autostato approssimato. L'effetto più rilevante di questa approssimazione sta nella comparsa di fluttuazioni quantistiche che si traducono in un moto di punto zero degli antiferromagnoni. A questo moto di punto zero è associata la riduzione dell'energia rispetto al valore classico, e la riduzione della magnetizzazione di ciascun sottoreticolo rispetto al suo valore massimo già a  $T = 0$ .

### A. Antiferromagneti di scambio

Nel seguito studierò gli antiferromagneti di scambio su reticoli bipartiti, descritti dall'operatore hamiltoniano di Heisenberg

$$\hat{\mathcal{H}} = -\frac{1}{2} \sum_{n,m} J_{n,m} \hat{\mathbf{S}}_n \cdot \hat{\mathbf{S}}_m - \mu_B \sum_n \mathbf{H}_n \cdot \hat{\mathbf{S}}_n,$$

dove, per evitare ogni effetto di frustrazione, posso assumere che gli integrali di scambio siano positivi se i siti  $n$  ed  $m$  appartengono allo stesso sottoreticolo e negativi se i siti  $n$  ed  $m$  appartengono a due sottoreticoli diversi. Anche il campo magnetico esterno infinitesimo  $\mathbf{H}_n$ , che seleziona uno stato fondamentale tra tutti quelli degeneri, ha segno opposto sui due sottoreticoli<sup>45</sup>.



<sup>43</sup> Sto naturalmente assumendo, com'è ragionevole, che l'interazione più forte sia quella tra primi vicini. In linea di principio, se l'interazione tra secondi vicini è scelta opportunamente, si può introdurre la frustrazione anche in un reticolo bipartito.

<sup>44</sup> Il modello di Heisenberg antiferromagnetico è stato risolto esattamente solo in una dimensione e per spin  $S = \frac{1}{2}$ . In questo caso si sa che lo stato fondamentale non è ordinato antiferromagneticamente neanche a  $T = 0$ , laddove il ferromagnete di scambio è ordinato a  $T = 0$  in ogni dimensione spaziale.

<sup>45</sup> Benché un tale campo non sia realizzabile sperimentalmente, esso mi serve solo come artificio per selezionare la direzione lungo la quale s'allinea la magnetizzazione su ciascun sottoreticolo, dopodiché considererò il limite di campo nullo.

FIG. 4. (a) Esempio di reticolo quadrato con struttura antiferromagnetica. Il reticolo originario ha una cella elementare rappresentata in grigio scuro. Per effetto della comparsa dell'ordinamento antiferromagnetico, la periodicità del reticolo cambia: il reticolo di Bravais diventa un reticolo con base, in cui i siti d'un sottoreticolo (per esempio quello con gli spin  $\uparrow$ ) diventano il nuovo reticolo di Bravais, e quelli dell'altro costituiscono la base. La cella unitaria nella fase antiferromagnetica ha un volume doppio ed è rappresentata in grigio chiaro. (b) I siti di ciascun sottoreticolo sono connessi ai primi vicini, che appartengono all'altro sottoreticolo, dai vettori  $\mathbf{r}_\ell$ .

Vale la pena osservare che la periodicità d'un reticolo con struttura antiferromagnetica è più grande della periodicità del reticolo nella fase paramagnetica, per cui la transizione alla fase antiferromagnetica è accompagnata da un cambiamento della periodicità del reticolo [si veda la Fig. 4 (a)]. Nel seguito indicherò con  $\mathcal{A}$  e  $\mathcal{B}$  i due sottoreticoli. Prendendo il campo esterno diretto lungo l'asse  $z$ ,  $\mathbf{H}_n = (0, 0, H_n)$ , dove  $H_n = \pm H$  ha segno opposto sui due sottoreticoli, e introducendo gli operatori d'innalzamento e abbassamento dello spin, scrivo l'operatore hamiltoniano nella forma

$$\hat{\mathcal{H}} = -\frac{1}{2} \sum_{n,m} J_{n,m} \left[ \hat{S}_n^z \hat{S}_m^z + \frac{1}{2} \left( \hat{S}_n^+ \hat{S}_m^- + \hat{S}_n^- \hat{S}_m^+ \right) \right] - \mu_B \sum_n H_n \hat{S}_n^z. \quad (21)$$

Supponendo che il campo esterno sia tale da favorire la magnetizzazione verso l'alto sul sottoreticolo  $\mathcal{A}$  e verso il basso sul sottoreticolo  $\mathcal{B}$ , sarei tentato d'assumere che l'autostato d'energia più bassa dell'operatore hamiltoniano (21) corrisponda allo stato fondamentale classico  $\Phi_0 = \prod_{n \in \mathcal{A}} \chi_n(S, S_z = S) \prod_{m \in \mathcal{B}} \chi_m(S, S_z = -S)$ . Tuttavia, a differenza del caso del ferromagnete, gli operatori d'innalzamento e abbassamento dello spin agiscono su questo stato, se per esempio  $S_m^+$  agisce su uno spin del sottoreticolo  $\mathcal{B}$  e  $S_n^-$  agisce su uno spin del sottoreticolo  $\mathcal{A}$ , trasformandolo in un altro stato. Giungo quindi alla conclusione che lo stato fondamentale classico dell'antiferromagnete non è autostato dell'operatore hamiltoniano (21). Nel seguito, supporrò che lo stato  $\Phi_0$  possa essere assunto come stato fondamentale approssimato e mi porrò il problema di descrivere gli stati debolmente eccitati del sistema.

Nel generalizzare le trasformazioni di Holstein e Primakov al caso dell'antiferromagnete devo tener conto del fatto che nello stato fondamentale (approssimato!) gli spin puntano verso l'alto sul sottoreticolo  $\mathcal{A}$  e verso il basso sul sottoreticolo  $\mathcal{B}$ . Introduurrò quindi due serie d'operatori bosonici. Sul sottoreticolo  $\mathcal{A}$  gli operatori di spin hanno un'espressione analoga a quella del caso del ferromagnete,

$$\hat{S}_n^z = \hbar(S - \hat{A}_n^\dagger \hat{A}_n), \quad \hat{S}_n^+ = \hbar \sqrt{2S - \hat{A}_n^\dagger \hat{A}_n} \hat{A}_n \approx \hbar \sqrt{2S} \hat{A}_n, \quad \hat{S}_n^- = \hbar \hat{A}_n^\dagger \sqrt{2S - \hat{A}_n^\dagger \hat{A}_n} \approx \hbar \sqrt{2S} \hat{A}_n^\dagger;$$

sul sottoreticolo  $\mathcal{B}$  gli operatori di spin hanno un'espressione in cui le eccitazioni si riferiscono allo stato con  $S_z = -S$ , per cui l'operatore d'innalzamento crea eccitazioni elementari e l'operatore d'abbassamento distrugge le eccitazioni elementari, e le trasformazioni di Holstein e Primakov si scrivono

$$\hat{S}_n^z = \hbar(-S + \hat{B}_n^\dagger \hat{B}_n), \quad \hat{S}_n^+ = \hbar \hat{B}_n^\dagger \sqrt{2S - \hat{B}_n^\dagger \hat{B}_n} \approx \hbar \sqrt{2S} \hat{B}_n^\dagger, \quad \hat{S}_n^- = \hbar \sqrt{2S - \hat{B}_n^\dagger \hat{B}_n} \hat{B}_n \approx \hbar \sqrt{2S} \hat{B}_n.$$

## B. Eccitazioni elementari negli antiferromagneti di scambio

Nel seguito, per semplificare i calcoli, mi concentrerò sul caso d'un reticolo cubico con integrale di scambio diverso da zero (e negativo) solo per spin primi vicini. I vettori  $\mathbf{R}_n$  ( $n = 1, \dots, N_{\mathcal{A}}$ ) individuano le posizioni dei siti del sottoreticolo  $\mathcal{A}$ , ed i vettori  $\mathbf{r}_\ell$  ( $\ell = 1, \dots, z$ ) indicano i vettori che individuano le posizioni dei siti del sottoreticolo  $\mathcal{B}$  che sono primi vicini d'un dato sito del sottoreticolo  $\mathcal{A}$  [si veda la Fig. 4 (b) per un esempio nel caso d'un reticolo quadrato]. Qui e nel seguito  $N_{\mathcal{A}} = \frac{1}{2}N$  rappresenta il numero di siti del sottoreticolo  $\mathcal{A}$  e  $z$  rappresenta il numero di primi vicini (o numero di coordinazione) ed è una proprietà del reticolo. Per un reticolo cubico semplice come quello che sto considerando  $z = 2d$  in  $d$  dimensioni spaziali.

Adotterò la notazione semplificata  $n + \ell$  per etichettare gli operatori che agiscono sul sito del sottoreticolo  $\mathcal{B}$  individuato dal vettore  $\mathbf{R}_n + \mathbf{r}_\ell$ . Sul reticolo cubico semplice con interazioni a primi vicini  $J_{n,n+\ell} = -J < 0$ . L'operatore hamiltoniano diventa allora

$$\hat{\mathcal{H}} = J \sum_{n \in \mathcal{A}, \ell} \left[ \hat{S}_n^z \hat{S}_{n+\ell}^z + \frac{1}{2} \left( \hat{S}_n^+ \hat{S}_{n+\ell}^- + \hat{S}_n^- \hat{S}_{n+\ell}^+ \right) \right] - \mu_B H \left( \sum_{n \in \mathcal{A}} \hat{S}_n^z - \sum_{m \in \mathcal{B}} \hat{S}_m^z \right),$$

e sostituendo agli operatori di spin le espressioni in termini degli operatori magnonici, trovo

$$\hat{\mathcal{H}} = E_{N_{\text{éel}}} + J\hbar^2 S \sum_{n \in \mathcal{A}, \ell} \left( \hat{A}_n^\dagger \hat{A}_n + \hat{B}_{n+\ell}^\dagger \hat{B}_{n+\ell} + \hat{A}_n \hat{B}_{n+\ell} + \hat{A}_n^\dagger \hat{B}_{n+\ell}^\dagger \right) + \mu_B \hbar H \left( \sum_{n \in \mathcal{A}} \hat{A}_n^\dagger \hat{A}_n + \sum_{m \in \mathcal{B}} \hat{B}_m^\dagger \hat{B}_m \right),$$

dove  $E_{N\acute{e}el} = -\frac{1}{2}J\hbar^2 S^2 Nz - \mu_B H\hbar SN$  è l'energia dello stato fondamentale classico. S'osservi che, a differenza che nel caso del ferromagnete, nell'antiferromagnete compaiono nell'operatore hamiltoniano termini *anomali* (secondo la terminologia adottata nel Cap. IV) in cui vengono creati o distrutti due magnoni. Ciò accade per i termini che coinvolgono operatori che agiscono su sottoreticoli diversi. I termini che coinvolgono operatori che agiscono sullo stesso sottoreticolo sono invece *normali*.

Passo alla rappresentazione nello spazio dei vettori d'onda

$$\hat{A}_n = \frac{1}{\sqrt{N_A}} \sum_{\mathbf{q}} \hat{A}_{\mathbf{q}} e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{R}_n}, \quad \hat{B}_{n+\ell} = \frac{1}{\sqrt{N_A}} \sum_{\mathbf{q}} \hat{B}_{\mathbf{q}} e^{i\mathbf{q}\cdot(\mathbf{R}_n+\mathbf{r}_\ell)},$$

dove i vettori d'onda  $\mathbf{q}$  sono quelli permessi, per esempio, da condizioni periodiche al contorno e si riferiscono al reticolo con base, cioè sono tali che  $\sum_n e^{i(\mathbf{q}-\mathbf{k})\cdot\mathbf{R}_n} = N_A \delta_{\mathbf{q}\mathbf{k}}$ .

Trovo allora l'operatore hamiltoniano nella forma

$$\hat{\mathcal{H}} = E_{N\acute{e}el} + \sum_{\mathbf{q}} \left[ D \left( \hat{A}_{\mathbf{q}}^\dagger \hat{A}_{\mathbf{q}} + \hat{B}_{\mathbf{q}}^\dagger \hat{B}_{\mathbf{q}} \right) + \gamma_{\mathbf{q}} \left( \hat{A}_{\mathbf{q}} \hat{B}_{-\mathbf{q}} + \hat{A}_{\mathbf{q}}^\dagger \hat{B}_{-\mathbf{q}}^\dagger \right) \right],$$

dove  $D = J\hbar^2 Sz + \mu_B \hbar H$  e  $\gamma_{\mathbf{q}} = J\hbar^2 S \sum_{\ell} e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}_\ell}$ . S'osservi che a piccoli vettori d'onda  $\gamma_{\mathbf{q}} \approx J\hbar^2 S [z - \frac{1}{2} \sum_{\ell} (\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}_\ell)^2] = J\hbar^2 S (z - a^2 q^2)$  nel reticolo cubico in  $d$  dimensioni<sup>46</sup> con passo reticolare  $a$ . Come è evidente, l'operatore hamiltoniano non è stato posto in forma diagonale dal passaggio allo spazio dei vettori d'onda. Come negli altri casi di reticolo con base, il problema è ricondotto a quello della diagonalizzazione d'una matrice di dimensione pari al numero di gradi di libertà nella cella elementare (in questo caso, una matrice  $2 \times 2$ ).

Usando le regole di commutazione bosoniche posso scrivere l'operatore hamiltoniano nella forma matriciale

$$\hat{\mathcal{H}} = E_{N\acute{e}el} - \sum_{\mathbf{q}} D + \sum_{\mathbf{q}} \begin{pmatrix} \hat{A}_{\mathbf{q}}^\dagger & -\hat{B}_{-\mathbf{q}} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} D & \gamma_{\mathbf{q}} \\ -\gamma_{\mathbf{q}} & -D \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \hat{A}_{\mathbf{q}} \\ \hat{B}_{-\mathbf{q}}^\dagger \end{pmatrix}, \quad (22)$$

dove, in analogia a quanto fatto nel Cap. IV, ho introdotto il campo bosonico a due componenti  $\hat{\Phi}_{\mathbf{q},\alpha}$  (con  $\alpha = 1, 2$ ), che corrisponde al vettore colonna nella (22), ed il campo coniugato  $\hat{\Phi}_{\mathbf{q},\alpha}^\dagger = \sum_{\beta} \hat{\Phi}_{\mathbf{q},\beta}^\dagger \hat{G}_{\beta,\alpha}$ , dove  $\hat{G} = \text{diag}(1, -1)$  è una matrice che ha elementi non nulli solo sulla diagonale, di modo che sia soddisfatta la corretta regola di commutazione bosonica  $[\hat{\Phi}_{\mathbf{q},\alpha}, \hat{\Phi}_{\mathbf{k},\beta}^\dagger] = \delta_{\mathbf{q}\mathbf{k}} \delta_{\alpha\beta}$ .

La matrice nella (22) può essere diagonalizzata da una trasformazione non unitaria. Gli autovalori della matrice sono  $\hbar\omega_{\mathbf{q},\pm} = \pm \sqrt{D^2 - \gamma_{\mathbf{q}}^2} \equiv \pm\omega_{\mathbf{q}}$ , e sono evidentemente reali, dal momento che  $|\gamma_{\mathbf{q}}| \leq J\hbar^2 Sz \leq D$ . Nel seguito analizzerò il caso di campo esterno nullo, per cui  $D = D_0 \equiv J\hbar^2 Sz$  e a piccoli vettori d'onda  $\gamma_{\mathbf{q}} \approx D_0(1 - a^2 q^2/z)$  e  $\gamma_{\mathbf{q}}^2 \approx D_0^2(1 - 2a^2 q^2/z)$ , per cui  $\omega_{\mathbf{q},\pm} \approx \pm c_a q$  dove  $c_a = J\hbar S a \sqrt{2z}$  è la velocità delle eccitazioni elementari. La linearità dello spettro a piccoli vettori d'onda è un'altra proprietà che distingue i ferromagnoni dagli antiferromagnoni<sup>47</sup>.

Le trasformazioni che diagonalizzano la matrice che compare nella (22) s'ottengono cercando gli autovettori della matrice nel modo usuale e definiscono i nuovi operatori di creazione degli antiferromagnoni

$$\hat{\mu}_{\mathbf{q}}^\dagger = u_{\mathbf{q}} \hat{A}_{\mathbf{q}}^\dagger - v_{\mathbf{q}} \hat{B}_{-\mathbf{q}}, \quad \hat{\nu}_{\mathbf{q}}^\dagger = -v_{\mathbf{q}} \hat{A}_{-\mathbf{q}} + u_{\mathbf{q}} \hat{B}_{\mathbf{q}}^\dagger,$$

dove  $u_{\mathbf{q}} = \gamma_{\mathbf{q}} / \sqrt{\gamma_{\mathbf{q}}^2 - p_{\mathbf{q}}^2}$ ,  $v_{\mathbf{q}} = -p_{\mathbf{q}} / \sqrt{\gamma_{\mathbf{q}}^2 - p_{\mathbf{q}}^2}$ ,  $p_{\mathbf{q}} \equiv D - \hbar\omega_{\mathbf{q}} > 0$ . Le trasformazioni che definiscono gli operatori di distruzione  $\hat{\mu}_{\mathbf{q}}$  e  $\hat{\nu}_{\mathbf{q}}$  sono le hermitiane coniugate di quelle riportate sopra. S'osservi che  $u_{\mathbf{q}} = u_{-\mathbf{q}}$ ,  $v_{\mathbf{q}} = v_{-\mathbf{q}}$  e  $p_{\mathbf{q}} = p_{-\mathbf{q}}$ .

<sup>46</sup> Il fatto che a piccoli vettori d'onda  $\gamma_{\mathbf{q}}$  dipenda solo da  $q^2$  è dovuto all'alta simmetria del reticolo cubico. In un reticolo generico  $\gamma_{\mathbf{q}}$  è una funzione quadratica delle componenti del vettore  $\mathbf{q}$  che ha le simmetrie del gruppo puntuale del reticolo considerato.

<sup>47</sup> La dipendenza dal solo modulo del vettore d'onda è una peculiarità del reticolo cubico. Nel caso generale, a piccoli vettori d'onda, la legge di dispersione degli antiferromagnoni è una funzione omogenea di grado 1 delle componenti del vettore  $\mathbf{q}$  che ha le simmetrie del gruppo puntuale del reticolo considerato. Sottolineo poi che, in presenza d'anisotropia magnetica, l'energia degli antiferromagnoni non s'annulla per  $q \rightarrow 0$  e nello spettro compare un *gap* come per i ferromagnoni.

La condizione  $u_{\mathbf{q}}^2 - v_{\mathbf{q}}^2 = 1$ , garantisce che gli operatori  $\hat{\mu}_{\mathbf{q}}$  e  $\hat{\nu}_{\mathbf{q}}$  sono operatori bosonici. Nella nuova base trovo

$$\begin{aligned}
\hat{\mathcal{H}} &= E_{N\acute{e}el} - \sum_{\mathbf{q}} D \\
&+ \sum_{\mathbf{q}} \left( \hat{A}_{\mathbf{q}}^\dagger, -\hat{B}_{-\mathbf{q}} \right) \begin{pmatrix} u_{\mathbf{q}} & v_{\mathbf{q}} \\ v_{\mathbf{q}} & u_{\mathbf{q}} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} u_{\mathbf{q}} & -v_{\mathbf{q}} \\ -v_{\mathbf{q}} & u_{\mathbf{q}} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} D & \gamma_{\mathbf{q}} \\ -\gamma_{\mathbf{q}} & -D \end{pmatrix} \begin{pmatrix} u_{\mathbf{q}} & v_{\mathbf{q}} \\ v_{\mathbf{q}} & u_{\mathbf{q}} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} u_{\mathbf{q}} & -v_{\mathbf{q}} \\ -v_{\mathbf{q}} & u_{\mathbf{q}} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \hat{A}_{\mathbf{q}} \\ \hat{B}_{-\mathbf{q}}^\dagger \end{pmatrix} \\
&= E_{N\acute{e}el} - \sum_{\mathbf{q}} D + \sum_{\mathbf{q}} \left( \hat{\mu}_{\mathbf{q}}^\dagger, -\hat{\nu}_{-\mathbf{q}} \right) \begin{pmatrix} \hbar\omega_{\mathbf{q}} & 0 \\ 0 & -\hbar\omega_{\mathbf{q}} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \hat{\mu}_{\mathbf{q}} \\ \hat{\nu}_{-\mathbf{q}}^\dagger \end{pmatrix} \\
&= E_{N\acute{e}el} - \sum_{\mathbf{q}} p_{\mathbf{q}} + \sum_{\mathbf{q}} \hbar\omega_{\mathbf{q}} (\hat{\mu}_{\mathbf{q}}^\dagger \hat{\mu}_{\mathbf{q}} + \hat{\nu}_{\mathbf{q}}^\dagger \hat{\nu}_{\mathbf{q}}).
\end{aligned}$$

Nell'ultimo passaggio ho utilizzato le regole di commutazione di Bose, ho cambiato l'indice muto di somma per gli operatori  $\hat{\nu}_{\mathbf{q}}$  da  $-\mathbf{q}$  a  $\mathbf{q}$ , ho sfruttato il fatto che  $\omega_{-\mathbf{q}} = \omega_{\mathbf{q}}$  e ho usato la definizione di  $p_{\mathbf{q}}$ .

Il termine tra parentesi nell'ultima riga è definito positivo e descrive il contributo delle eccitazioni elementari. Esistono due tipi d'antiferromagnoni, creati dagli operatori  $\hat{\mu}_{\mathbf{q}}^\dagger$  e  $\hat{\nu}_{\mathbf{q}}^\dagger$ , che hanno la stessa energia<sup>48</sup>. La quantità  $E_0 = E_{N\acute{e}el} - \sum_{\mathbf{q}} p_{\mathbf{q}} < E_{N\acute{e}el}$  deve essere interpretata quindi come energia dello stato fondamentale. Come avevo anticipato, essa non coincide con l'energia dello stato fondamentale classico,  $E_{N\acute{e}el}$ : il fatto che lo stato di Néel non sia autostato dell'operatore hamiltoniano quantistico di Heisenberg si manifesta in un moto di punto zero degli antiferromagnoni che contribuisce con una quantità  $-\sum_{\mathbf{q}} p_{\mathbf{q}} < 0$  all'energia dello stato fondamentale. Naturalmente, il valore di  $E_0$  ottenuto è maggiore del valore vero (perché?), la cui espressione analitica non è nota.

### C. Fluttuazioni quantistiche negli antiferromagneti

Data la linearità della legge di dispersione a piccoli vettori d'onda, la termodinamica degli antiferromagnoni è analoga alla termodinamica dei fononi acustici o dei fotoni (spettro di corpo nero), per cui non la discuterò.

In questo paragrafo mi occuperò, invece, d'un aspetto specifico degli antiferromagneti e cioè l'effetto delle fluttuazioni quantistiche a  $T = 0$ . Nel paragrafo precedente, ho già trovato che l'energia dello stato fondamentale è diminuita rispetto all'energia classica  $E_{N\acute{e}el}$  dal moto di punto zero degli antiferromagnoni.

Un'altra quantità rilevante che viene influenzata dal moto di punto zero degli antiferromagnoni è la magnetizzazione di sottoreticolo. Nello stato di Néel classico il momento magnetico su un sito del sottoreticolo  $\mathcal{A}$  a  $T = 0$  è quello massimo possibile  $\mathcal{M}_{\mathcal{A}} = \mu_B \hbar S$  (analogamente su un sito del sottoreticolo  $\mathcal{B}$  a  $T = 0$  si ha  $\mathcal{M}_{\mathcal{B}} = -\mu_B \hbar S$ ). Questo non è più vero nello stato fondamentale quantistico. Trovo infatti

$$\begin{aligned}
\mathcal{M}_{\mathcal{A}} &= \mu_B \langle S_{n \in \mathcal{A}}^z \rangle = \mu_B \hbar \left( S - \frac{1}{N_{\mathcal{A}}} \sum_n \langle \hat{A}_n^\dagger \hat{A}_n \rangle \right) = \mu_B \hbar \left( S - \frac{1}{N_{\mathcal{A}}} \sum_{\mathbf{q}} \langle \hat{A}_{\mathbf{q}}^\dagger \hat{A}_{\mathbf{q}} \rangle \right) \\
&= \mu_B \hbar \left[ S - \frac{1}{N_{\mathcal{A}}} \sum_{\mathbf{q}} \langle (u_{\mathbf{q}} \hat{\mu}_{\mathbf{q}}^\dagger + v_{\mathbf{q}} \hat{\nu}_{-\mathbf{q}}) (u_{\mathbf{q}} \hat{\mu}_{\mathbf{q}} + v_{\mathbf{q}} \hat{\nu}_{-\mathbf{q}}^\dagger) \rangle \right] \\
&= \mu_B \hbar \left[ S - \frac{1}{N_{\mathcal{A}}} \sum_{\mathbf{q}} \left( u_{\mathbf{q}}^2 \langle \hat{\mu}_{\mathbf{q}}^\dagger \hat{\mu}_{\mathbf{q}} \rangle + u_{\mathbf{q}} v_{\mathbf{q}} \langle \hat{\mu}_{\mathbf{q}}^\dagger \hat{\nu}_{-\mathbf{q}}^\dagger \rangle + u_{\mathbf{q}} v_{\mathbf{q}} \langle \hat{\nu}_{-\mathbf{q}} \hat{\mu}_{\mathbf{q}} \rangle + v_{\mathbf{q}}^2 \langle \hat{\nu}_{-\mathbf{q}} \hat{\nu}_{-\mathbf{q}}^\dagger \rangle \right) \right],
\end{aligned}$$

dove ho utilizzato le trasformazioni inverse per esprimere gli operatori  $\hat{A}_{\mathbf{q}}$  in termini degli operatori di creazione e distruzione delle eccitazioni elementari. Nello stato fondamentale il numero medio d'eccitazioni elementari è nullo, per cui  $\langle \hat{\mu}_{\mathbf{q}}^\dagger \hat{\mu}_{\mathbf{q}} \rangle = 0$  e  $\langle \hat{\nu}_{-\mathbf{q}} \hat{\nu}_{-\mathbf{q}}^\dagger \rangle = 1 + \langle \hat{\nu}_{-\mathbf{q}}^\dagger \hat{\nu}_{-\mathbf{q}} \rangle = 1$ . Ovviamente, poi, in ogni autostato dell'operatore hamiltoniano

<sup>48</sup> La degenerazione dello spettro dei due tipi d'antiferromagnoni è rimossa, per esempio, in un campo magnetico uniforme diretto lungo l'asse  $z$ , mentre non viene rimossa da un campo alternato sui due sottoreticoli come quello che ho considerato per rompere la simmetria e definire una direzione per la magnetizzazione di ciascun sottoreticolo nell'antiferromagnete di scambio.

$\langle \hat{\mu}_{\mathbf{q}}^\dagger \hat{\nu}_{-\mathbf{q}}^\dagger \rangle = \langle \hat{\nu}_{-\mathbf{q}} \hat{\mu}_{\mathbf{q}} \rangle = 0$ . Trovo quindi

$$\mathcal{M}_{\mathcal{A}} = \mu_B \hbar \left( S - \frac{1}{N_{\mathcal{A}}} \sum_{\mathbf{q}} v_{\mathbf{q}}^2 \right)$$

per cui, la magnetizzazione è ridotta rispetto al suo valore massimo già a  $T = 0$ , per effetto delle fluttuazioni quantistiche<sup>49</sup>. Poiché ovviamente  $\mathcal{M}_{\mathcal{B}} = -\mathcal{M}_{\mathcal{A}}$  (perché?), lo stato fondamentale dell'antiferromagnete quantistico può essere descritto ancora come uno stato di Néel, in cui però, per effetto delle fluttuazioni quantistiche, la magnetizzazione di sottoreticolo è ridotta in valore assoluto rispetto al valore classico.

Per piccoli vettori d'onda<sup>50</sup>  $v_{\mathbf{q}}^2 = p_{\mathbf{q}}^2 / (\gamma_{\mathbf{q}}^2 - p_{\mathbf{q}}^2) \approx D/2\hbar\omega_{\mathbf{q}} \approx D/2\hbar c_a q$ . Con approssimazioni analoghe a quelle utilizzate per calcolare la magnetizzazione nel caso del ferromagnete, per il reticolo cubico in  $d$  dimensioni trovo

$$\mathcal{M}_{\mathcal{A}} \approx \mu_B \hbar \left( S - \frac{D a^d}{2\hbar c_a (2\pi)^d} \int_{(v)} \frac{d^d \mathbf{q}}{q} \right) \approx \mu_B \hbar \left( S - \frac{D a^d \Omega_d}{2\hbar c_a (2\pi)^d} \int_0^{q_{max}} q^{d-2} dq \right).$$

La teoria qui sviluppata è valida finché la correzione dovuta alle fluttuazioni quantistiche degli antiferromagnoni è piccola rispetto al valore classico  $S$ . Per  $d > 1$  l'integrale è convergente nell'estremo inferiore, e poichè  $D/c_a$  non dipende da  $S$ , la condizione di validità della teoria è la condizione di classicità  $S \gg 1$  (più esattamente,  $S \gg C_d$ , dove  $C_d$  è una costante adimensionale che dipende solo dalla dimensionalità del sistema. Come si determina  $C_d$ ?).

Tuttavia, per  $d = 1$  l'integrale diverge nell'estremo inferiore, e la teoria delle onde di spin non è mai valida<sup>51</sup>. Benché questo fatto non costituisca una dimostrazione, esso viene interpretato come un'indicazione del fatto che in  $d = 1$  le fluttuazioni quantistiche sono così forti da distruggere la magnetizzazione di sottoreticolo già a  $T = 0$ , per cui gli antiferromagneti di scambio unidimensionali non sono mai ordinati magneticamente. La soluzione esatta del modello di Heisenberg unidimensionale per spin  $S = \frac{1}{2}$  mostra infatti che  $\mathcal{M}_{\mathcal{A}} = 0$  già a  $T = 0$ . In realtà, la fisica degli antiferromagneti unidimensionali è lungi dall'essere banale. Tra l'altro, si può dimostrare che lo spettro delle eccitazioni elementari del sistema dipende dal valore dello spin in maniera altamente non banale. Nel caso di spin semi-intero esistono eccitazioni d'energia arbitrariamente piccola, mentre nel caso di spin intero esiste un valore minimo per l'energia di creazione d'un eccitazione elementare.

<sup>49</sup> Si rammenti che nel caso del ferromagnete, la magnetizzazione è quella massima possibile (cioè quella classica) a  $T = 0$  e viene ridotta soltanto a temperatura finita, dalle fluttuazioni termiche dei ferromagnoni.

<sup>50</sup> Nel reticolo cubico  $v_{\mathbf{q}}^2$  risulta inversamente proporzionale a  $q$  per piccoli vettori d'onda. Nel caso generale  $v_{\mathbf{q}}^2$  è inversamente proporzionale ad una funzione omogenea di grado 1 delle componenti del vettore  $\mathbf{q}$  che ha le simmetrie del gruppo puntuale del reticolo considerato.

<sup>51</sup> Si rammenti che nel caso del ferromagnete, la validità della teoria dei ferromagnoni era posta in discussione dalle fluttuazioni termiche per  $d \leq 2$ , ma era sempre valida a  $T = 0$  per  $S$  abbastanza grande. Nel caso degli antiferromagneti quantistici non esiste una teoria semiclassica degli antiferromagnoni valida a  $T = 0$  per  $d = 1$ .

## VII. ELETTRONI

In questo capitolo studierò il ramo elettronico dello spettro delle eccitazioni d'un solido cristallino. Nel formalismo della seconda quantizzazione, un generico operatore hamiltoniano elettronico si scrive nella forma

$$\widehat{\mathcal{H}} = \sum_{\alpha\beta} \varepsilon_{\alpha\beta} \hat{c}_\alpha^\dagger \hat{c}_\beta + \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta\gamma\delta} V_{\alpha\beta\gamma\delta} \hat{c}_\alpha^\dagger \hat{c}_\beta^\dagger \hat{c}_\gamma \hat{c}_\delta + \dots = \widehat{\mathcal{H}}_1 + \widehat{\mathcal{H}}_2 + \dots, \quad (23)$$

dove gli indici greci corrono su un insieme completo di numeri quantici, che può essere scelto in maniera del tutto arbitraria, e gli operatori di creazione e distruzione degli elettroni soddisfano le regole di anticommutazione  $\{\hat{c}_\alpha^\dagger, \hat{c}_\beta\} = \delta_{\alpha\beta}$ ,  $\{\hat{c}_\alpha, \hat{c}_\beta\} = 0$ ,  $\{\hat{c}_\alpha^\dagger, \hat{c}_\beta^\dagger\} = 0$ , che sono la generalizzazione di quelle discusse nel par. IC quando ho introdotto l'oscillatore di Fermi. Queste regole fanno sí che ai ket di stato costruiti agendo sul vuoto con  $N$  operatori di creazione in certi stati  $\alpha_1, \dots, \alpha_N$ , corrispondono, in prima quantizzazione, funzioni d'onda che sono determinanti di Slater costruiti con le funzioni d'onda di singolo elettrone  $\varphi_{\alpha_1}, \dots, \varphi_{\alpha_N}$  (perché?).

Il primo termine dell'operatore hamiltoniano (23) rappresenta il contributo di singola particella,  $\widehat{\mathcal{H}}_1$ , e descrive la propagazione d'elettroni non interagenti, i quali cambiano stato semplicemente perché l'operatore hamiltoniano di singola particella non è in generale diagonale nello spazio dei numeri quantici  $\alpha$ ; il secondo termine,  $\widehat{\mathcal{H}}_2$ , descrive i processi d'interazione tra due elettroni, ed i termini omessi,  $\widehat{\mathcal{H}}_3, \widehat{\mathcal{H}}_4, \dots$ , rappresentano processi d'interazione a tre, quattro, ... elettroni. Si noti che ogni termine dell'operatore hamiltoniano conserva il numero totale d'elettroni, poiché il numero d'operatori di creazione è uguale al numero d'operatori di distruzione. Per effetto dei vari processi di propagazione e d'interazione, gli elettroni non possono essere né creati né distrutti, ma solo trasferiti da uno stato quantistico all'altro. Le leggi di conservazione possono limitare gli stati accessibili in un dato processo d'interazione.

Come s'è detto, il termine bilineare  $\widehat{\mathcal{H}}_1$  nella (23) rappresenta elettroni non interagenti. Esso appare non diagonale per una scelta arbitraria dell'insieme completo di numeri quantici  $\alpha$ , ma può essere sempre posto in forma diagonale con un opportuna trasformazione unitaria. Infatti, la matrice  $\varepsilon_{\alpha\beta}$  è necessariamente hermitiana (perché?), cosicché esiste una trasformazione unitaria  $u_{p\alpha}$  tale che

$$\sum_{\alpha} u_{p\alpha} u_{\alpha q}^\dagger = \delta_{pq}, \quad \sum_p u_{\alpha p}^\dagger u_{p\beta} = \delta_{\alpha\beta}, \quad \sum_{\alpha\beta} u_{p\alpha} \varepsilon_{\alpha\beta} u_{\beta q}^\dagger = E_p \delta_{pq},$$

dove gli indici latini  $p$  e  $q$  corrono su un insieme completo di numeri quantici che etichettano gli autostati dell'operatore hamiltoniano non interagente, e  $E_p$  sono i rispettivi autovalori. Allora posso scrivere

$$\begin{aligned} \widehat{\mathcal{H}}_1 &= \sum_{\alpha\beta} \varepsilon_{\alpha\beta} \hat{c}_\alpha^\dagger \hat{c}_\beta = \sum_{\alpha\beta} \varepsilon_{\alpha\beta} \left( \sum_{\gamma} \delta_{\gamma\alpha} \hat{c}_\gamma^\dagger \right) \left( \sum_{\delta} \delta_{\beta\delta} \hat{c}_\delta \right) = \sum_{\alpha\beta} \sum_{\gamma\delta} \sum_{pq} \varepsilon_{\alpha\beta} u_{\gamma p}^\dagger u_{p\alpha} \hat{c}_\gamma^\dagger u_{\beta q} u_{q\delta} \hat{c}_\delta = \\ &= \sum_{pq} E_p \delta_{pq} \left( \sum_{\gamma} \hat{c}_\gamma^\dagger u_{\gamma p}^\dagger \right) \left( \sum_{\delta} u_{q\delta} \hat{c}_\delta \right) = \sum_{pq} E_p \delta_{pq} \hat{a}_p^\dagger \hat{a}_q = \sum_p E_p \hat{a}_p^\dagger \hat{a}_p, \end{aligned}$$

da cui è evidente che la trasformazione unitaria  $\hat{a}_q = \sum_{\delta} u_{q\delta} \hat{c}_\delta$  realizza il passaggio agli operatori di quasi-particella, rispetto ai quali l'operatore hamiltoniano del sistema non interagente è diagonale nello spazio dei numeri d'occupazione. È altresì evidente che il passaggio agli operatori di quasi-particella nell'operatore hamiltoniano del sistema non interagente in generale non può porre anche la parte d'interazione dell'operatore hamiltoniano in forma diagonale nello spazio dei numeri d'occupazione di quasi-particella  $\hat{n}_p = \hat{a}_p^\dagger \hat{a}_p$  (perché?). Questo fatto rende non risolubili in generale i sistemi d'elettroni interagenti<sup>52</sup>, per i quali si deve ricorrere a metodi numerici, a soluzioni approssimate, e spesso a metodi numerici applicati a soluzioni approssimate.

Tra i metodi di soluzione approssimata dei sistemi d'elettroni interagenti, il metodo di Hartree-Fock è sicuramente il più noto. Nel formalismo di seconda quantizzazione, esso può essere implementato in una maniera molto intuitiva, che è del tutto analoga alla linearizzazione nel modello d'Ising e alla successiva risoluzione dell'equazione d'autoconsistenza.

Nel formalismo di seconda quantizzazione, infatti, le corrette proprietà di simmetria della funzione d'onda sono incorporate dalle regole di anticommutazione degli operatori di creazione e distruzione, e l'implementazione del metodo di Hartree-Fock ai sistemi d'elettroni interagenti non richiede la scrittura esplicita di voluminosi determinanti di Slater.

Nel primo paragrafo di questo capitolo trascurerò l'interazione tra gli elettroni, e descriverò la struttura a bande delle eccitazioni elettroniche. Utilizzerò l'approssimazione di *tight binding*, che nel formalismo della seconda quantizzazione

<sup>52</sup> Soluzioni esatte di modelli d'elettroni interagenti sono possibili solo in alcuni casi molto particolari, in sistemi unidimensionali.

dà una rappresentazione assai intuitiva dei processi fisici che portano alla formazione delle bande elettroniche nei cristalli. Nel secondo paragrafo studierò l'effetto dell'interazione tra gli elettroni nell'approssimazione di Hartree-Fock, concentrandomi sul modello più semplice d'elettroni interagenti, il *modello di Hubbard* unidimensionale. Nel terzo e nel quarto paragrafo studierò, rispettivamente, soluzioni ferromagnetiche ed antiferromagnetiche per le equazioni di Hartree-Fock del modello di Hubbard unidimensionale. Mostrerò in tal modo come le proprietà magnetiche dei solidi, già analizzate nei Capp. V e VI, possano risultare dalle interazioni tra gli elettroni.

In questo capitolo considererò solamente il caso di temperatura nulla.

### A. Elettroni non interagenti: approssimazione di *tight binding*

Come semplice modello di cristallo, considero una catena di  $N$  atomi dello stesso tipo, separati l'uno dall'altro da una distanza  $a$  (Fig. 5). La posizione dell' $r$ -esimo atomo nel cristallo è individuata dal raggio vettore  $R_r = ra$ . Studio le eccitazioni elettroniche di bassa energia nel caso in cui l'orbitale più esterno degli atomi considerati sia di tipo  $s$ . La sovrapposizione degli orbitali atomici tra atomi vicini permette il trasferimento degli elettroni lungo la catena. Come conseguenza, il livello atomico  $E_s$  dell'atomo isolato s'allarga a formare la banda di conduzione del cristallo.

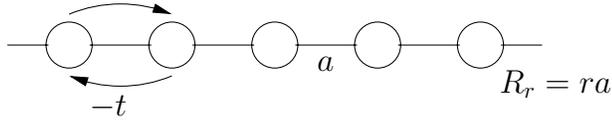


FIG. 5. Catena unidimensionale d'atomi dello stesso tipo, regolarmente spaziate. Il passo reticolare (distanza tra due atomi vicini lungo la catena) è indicato con  $a$ . Nel caso considerato, l'orbitale più esterno degli atomi è di tipo  $s$ . La sovrapposizione dei gusci atomici tra siti vicini permette il trasferimento d'elettroni lungo la catena. Il simbolo  $-t$  indica l'elemento di matrice di trasferimento che compare nell'operatore hamiltoniano (24).

Nel formalismo di seconda quantizzazione il processo di trasferimento di elettroni tra siti vicini è descritto dall'operatore hamiltoniano

$$\hat{\mathcal{H}} = E_s \sum_{r=1}^N \sum_{\sigma} \hat{s}_{r,\sigma}^{\dagger} \hat{s}_{r,\sigma} - t \sum_{r=1}^N \sum_{\sigma} (\hat{s}_{r,\sigma}^{\dagger} \hat{s}_{r+1,\sigma} + \text{h.c.}), \quad (24)$$

in cui l'insieme completo di numeri quantici scelto per rappresentare gli stati comprende l'indice di sito  $r$  (che attribuisce l'elettrone all'orbitale  $s$  d'un particolare atomo lungo la catena) e l'indice di spin  $\sigma = \pm 1$  (in unità di  $\frac{1}{2}\hbar$ ). L'operatore  $\hat{s}_{r,\sigma}^{\dagger}$  ( $\hat{s}_{r,\sigma}$ ) crea (distrugge) un elettrone nello stato quantistico identificato dai numeri quantici  $r, \sigma$ . Nella (24),  $E_s$  rappresenta l'energia che compete all'elettrone per il fatto d'essere localizzato nell'orbitale  $s$  d'un atomo della catena (energia atomica),  $-t$  è l'elemento di matrice di trasferimento che misura il guadagno energetico nella delocalizzazione degli elettroni lungo la catena, e assumo condizioni periodiche al bordo, per cui l'atomo  $N+1$  coincide con l'atomo 1. Tale operatore hamiltoniano corrisponde, nel formalismo di prima quantizzazione, alla cosiddetta approssimazione di *tight binding*: il termine di trasferimento contiene sia un contributo d'energia cinetica elettronica propriamente detto che un contributo d'interazione tra elettroni e atomi (oltre a quello locale, contenuto nel primo termine). Tuttavia, nel linguaggio corrente, poiché il termine di trasferimento rappresenta il guadagno energetico dovuto alla delocalizzazione degli elettroni, esso è spesso chiamato termine cinetico<sup>53</sup>.

L'operatore hamiltoniano (24) è evidentemente bilineare negli operatori fermionici: esso include l'energia cinetica degli elettroni e la loro interazione con gli ioni (supposti fissi nelle posizioni d'equilibrio del reticolo  $R_r = ra$ , nell'approssimazione di Born-Oppenheimer), ma non l'interazione tra gli elettroni, e può quindi essere diagonalizzata da una trasformazione unitaria. Vista la natura invariante per traslazione dell'operatore hamiltoniano (24), tale trasformazione è quella che realizza il passaggio allo spazio dei vettori d'onda

$$\hat{s}_{r,\sigma} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_k e^{ikR_r} \hat{s}_{k,\sigma}, \quad (25)$$

<sup>53</sup> Si può mostrare che questo termine corrisponde, a meno di termini di densità  $\propto \hat{s}_{r,\sigma}^{\dagger} \hat{s}_{r,\sigma}$  che possono essere inclusi nel termine locale, ad una versione discretizzata dell'operatore di Laplace sul reticolo.

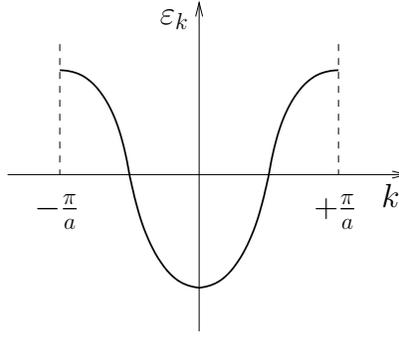


FIG. 6. Legge di dispersione degli elettroni descritti dall'operatore hamiltoniano (24). Il valore di riferimento dell'energia è stato scelto al livello atomico dell'orbitale  $s$ , cosicché  $E_s = 0$ .

dove gli  $N$  vettori d'onda  $k$  indipendenti, compatibili con le condizioni periodiche al bordo, sono contenuti nella prima zona di Brillouin del reticolo,  $-\pi/a < k \leq \pi/a$ , e l'operatore  $\hat{s}_{k,\sigma}$  distrugge un elettrone nello stato identificato dal vettore d'onda  $k$  e dallo spin  $\sigma$ . Poiché

$$\sum_r e^{i(k-q)Rr} = N\delta_{kq},$$

l'operatore hamiltoniano (24) è posto in forma diagonale nello spazio dei numeri d'occupazione,

$$\hat{\mathcal{H}} = \sum_k \sum_{\sigma} \varepsilon_k \hat{s}_{k,\sigma}^{\dagger} \hat{s}_{k,\sigma}, \quad (26)$$

dove  $\varepsilon_k = E_s - 2t \cos(ka)$  rappresenta la legge di dispersione (relazione tra energia e vettore d'onda, Fig. 6) delle eccitazioni elettroniche del cristallo. Essa è periodica nello spazio dei vettori d'onda, e la periodicità è quella del reticolo reciproco, in accordo con i risultati generali del teorema di Bloch. Per effetto del trasferimento elettronico lungo la catena, il livello atomico  $E_s$  s'è allargato a formare una *banda* di larghezza  $4t$ , centrata intorno al valore  $E_s$ . Per  $t \rightarrow 0$  si ritrova il limite atomico (ma gli elettroni di Bloch restano delocalizzati su tutto il reticolo. Perché?).

In accordo con la teoria generale degli elettroni di Bloch, della quale il caso qui considerato rappresenta un caso particolare, la velocità delle eccitazioni è

$$v_k = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial \varepsilon_k}{\partial k} = \frac{2ta}{\hbar} \sin(ka)$$

e dipende in maniera non lineare dal vettore d'onda. Essa è positiva per  $k > 0$  e negativa per  $k < 0$ .

A  $T = 0$  lo stato fondamentale corrisponde al riempimento di tutti gli stati di singola particella ad energia più bassa, compatibilmente con il principio di Pauli. Il più alto livello occupato, d'energia  $\varepsilon_F$ , è detto livello di Fermi. Il valore dell'energia di Fermi è uguale al valore del potenziale chimico a  $T = 0$ . Esso dipende dalla densità d'elettroni di conduzione (si veda oltre). Nel reticolo unidimensionale qui considerato, all'energia di Fermi corrisponde un quasi-impulso di Fermi  $p_F = \hbar k_F = \hbar a^{-1} \arccos[(E_s - \varepsilon_F)/2t]$ , ed una velocità di Fermi

$$v_F = |v_{k_F}| = \frac{a}{\hbar} \sqrt{4t^2 - (E_s - \varepsilon_F)^2},$$

che s'annulla per  $\varepsilon_F = E_s \pm 2t$ , cioè quando la banda è vuota o totalmente riempita (si veda oltre). In questi casi, il sistema non è metallico

Nei liquidi di Fermi isotropi (per esempio  $^3\text{He}$ ), il rapporto tra l'impulso di Fermi e la velocità di Fermi è detto massa efficace  $m^*$ . Tuttavia, per gli elettroni nei reticoli cristallini, nei quali  $p_F$  non è un vero impulso, ma un quasi-impulso, questa nozione deve essere precisata. Infatti, nel caso considerato, il rapporto

$$\frac{p_F}{v_F} = \frac{\hbar^2 \arccos[(E_s - \varepsilon_F)/2t]}{a^2 \sqrt{4t^2 - (E_s - \varepsilon_F)^2}}.$$

tende ad un limite finito per  $\varepsilon_F \rightarrow E_s - 2t$ , perché  $v_F$  s'annulla insieme a  $p_F$  e  $p_F/v_F \rightarrow \hbar^2/2a^2t$ , ma diverge per  $\varepsilon_F \rightarrow E_s + 2t$ , perché  $p_F \rightarrow \hbar\pi/a$  (il vettore d'onda  $k_F$  si porta al bordo della prima zona di Brillouin), mentre

$v_F \rightarrow 0$  (la periodicità impone che la banda attraversi il bordo della prima zona di Brillouin con derivata nulla, si veda la Fig. 6. Perché?). Questa divergenza non ha nessuna conseguenza fisica, perché in questo caso la massa efficace che si manifesta nelle proprietà del sistema non è legata al rapporto  $p_F/m_F$ . Infatti un sistema di pochi elettroni ( $\varepsilon_F \rightarrow E_s - 2t$ ) situati in fondo alla banda di conduzione, è equivalente ad un sistema di molti elettroni ( $\varepsilon_F \rightarrow E_s + 2t$ ), perché quest'ultimo può essere descritto come un sistema di poche lacune in cima alla banda di conduzione. In questi casi di bassa densità (d'elettroni o di lacune), che sono rilevanti per la fisica dei semiconduttori, si dà una nozione alternativa di massa efficace, legata alla curvatura della banda intorno ai suoi estremi. Nel caso di particelle libere con dispersione parabolica  $p^2/2m^*$ , le due nozioni di massa efficace sono del tutto equivalenti. Per elettroni nel reticolo cristallino trovo  $m_e^* = \hbar^2/2ta^2 = (p_F/v_F)|_{k_F \rightarrow 0}$  nel caso di pochi elettroni in fondo alla banda di conduzione, ma  $m_l^* = -\hbar^2/2ta^2$  nel caso di poche lacune in cima alla banda di conduzione (il segno indica semplicemente che la concavità della banda è rivolta verso il basso), laddove  $(p_F/v_F)|_{k_F \rightarrow \pi/a} \rightarrow \infty$ . Quindi la massa delle lacune è finita quando l'energia di Fermi degli elettroni  $\varepsilon_F$  tende a  $E_s + 2t$ .

Determino ora la densità degli stati per cella elementare,  $\mathcal{N}(\varepsilon)$ . Per semplificare la notazione nei passi intermedi del calcolo, scelgo l'origine delle energie in modo che  $E_s = 0$ , per cui

$$\mathcal{N}(\varepsilon) = \frac{a}{2\pi} \int_{-\pi/a}^{+\pi/a} dk \delta(\varepsilon - \varepsilon_k) = \frac{1}{\pi} \int_0^\pi dx \delta(\varepsilon + 2t \cos x) = \frac{1}{\pi} \frac{1}{\sqrt{4t^2 - \varepsilon^2}}, \quad (27)$$

con  $\varepsilon^2 \leq 4t^2$ . La (27) è correttamente normalizzata ad 1. La densità d'elettroni per cella elementare a  $T = 0$  è data da

$$n = 2 \int_{-2t}^{\varepsilon_F} d\varepsilon \mathcal{N}(\varepsilon) = \frac{2}{\pi} \left( \arcsin \frac{\varepsilon_F}{2t} + \frac{\pi}{2} \right),$$

dove il fattore 2 tiene conto della degenerazione di spin, da cui si ricava  $\varepsilon_F = 2t \sin[\frac{1}{2}\pi(n-1)]$ . Nei casi limite  $n = 0$  e  $n = 2$  (banda vuota e banda totalmente riempita), si ha, rispettivamente  $\varepsilon_F = -2t$  e  $\varepsilon_F = 2t$ . Per  $n = 1$  (banda semipiena) si ha  $\varepsilon_F = 0$ . Per  $E_s \neq 0$ , si ha evidentemente  $\varepsilon_F = E_s + 2t \sin[\frac{1}{2}\pi(n-1)]$  (perché?), che tende a  $E_s - 2t$  per  $n \rightarrow 0$  e a  $E_s + 2t$  per  $n \rightarrow 2$ .

Fin qui ho considerato il caso di trasferimento d'elettroni tra atomi primi vicini. Questo caso limite è più che soddisfacente per descrivere la comparsa d'una banda elettronica nel metallo, per comprenderne l'origine fisica, e descrivere la fenomenologia degli elettroni nel metallo. Tuttavia, in alcuni casi, in cui è richiesto un accordo quantitativo più stringente tra la teoria e gli esperimenti, può essere necessario includere l'effetto di trasferimenti elettronici a secondi, terzi, ... vicini<sup>54</sup>. La generalizzazione dell'operatore hamiltoniano (24) è

$$\hat{\mathcal{H}} = E_s \sum_{r=1}^N \sum_{\sigma} \hat{s}_{r,\sigma}^\dagger \hat{s}_{r,\sigma} - \sum_{r=1}^N \sum_{d \geq 1} \sum_{\sigma} t_d (\hat{s}_{r,\sigma}^\dagger \hat{s}_{r+d,\sigma} + \text{h.c.}),$$

in cui  $t_d$  rappresenta l'ampiezza di trasferimento tra due atomi a distanza  $da$  lungo la catena ( $d$  è un numero intero), e assumo condizioni periodiche al bordo, per cui l'atomo  $N + d$  coincide con l'atomo  $d$ . In questo caso, il passaggio allo spazio dei vettori d'onda (25) conduce alla struttura a bande

$$\varepsilon_k = E_s - \sum_d 2t_d \cos(dka),$$

che costituisce la generalizzazione della (26). Per esempio, calcolando la massa efficace degli elettroni al fondo della banda, si trova  $m_e = \sum_{d \geq 1} 2t_d d^2 a^2 / \hbar^2$ , cioè un valore della massa efficace più grande che nel caso di trasferimenti elettronici tra soli primi vicini (il termine  $d = 1$  nella somma). In generale i parametri  $t_d$  decrescono molto rapidamente (esponenzialmente, perché?) con la distanza  $d$ .

Esamino ora alcuni casi d'un reticolo con base: assumo che nei siti reticolari identificati dai raggi vettori  $R_r = ra$  siano localizzati atomi con orbitali di tipo  $s$ , mentre nei siti identificati dai raggi vettori  $R_r + \rho = (r + \frac{1}{2})a$  siano localizzati atomi differenti dai precedenti, con orbitali di tipo  $s$  (caso 1) o  $p$  (caso 2). Nel caso 1 le fasi degli orbitali

<sup>54</sup> In realtà, se s'intendono gli operatori di creazione e distruzione come operatori che creano e distruggono elettroni non negli orbitali atomici, ma negli orbitali di Wannier centrati sui siti del reticolo, che costituiscono una base completa per gli elettroni di Bloch, la possibilità d'esprimere l'operatore hamiltoniano in termini di processi di trasferimento d'elettroni da un sito all'altro non è limitata all'approssimazione di *tight binding*

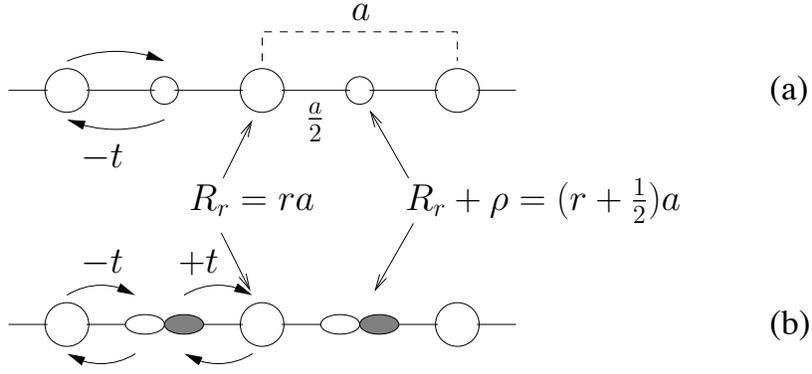


FIG. 7. Reticolo con base. Qui è considerato il caso d'una catena unidimensionale con due siti non equivalenti in ogni cella elementare. In (a) i due atomi non equivalenti hanno orbitali esterni di tipo  $s$  con la stessa fase e l'integrale di sovrapposizione ha sempre lo stesso segno. In (b) i due atomi non equivalenti hanno orbitali esterni rispettivamente di tipo  $s$  e di tipo  $p$ . Poiché i due lobi dell'orbitale  $p$  hanno segno opposto, il segno dell'integrale di sovrapposizione tra orbitali vicini, e con esso il segno del parametro di trasferimento, oscilla lungo la catena.

su siti vicini sono concordi [Fig. 7 (a)], mentre nel caso 2 le fasi degli orbitali vicini sono alternatamente concordi o discordi, cosicché il segno dell'integrale di sovrapposizione oscilla lungo la catena [Fig. 7 (b)].

Comincio dal caso degli orbitali  $s$ . L'operatore hamiltoniano è

$$\hat{\mathcal{H}} = \sum_{r=1}^N \sum_{\sigma} \left( E_s \hat{s}_{r,\sigma}^{\dagger} \hat{s}_{r,\sigma} + E_c \hat{c}_{r+1/2,\sigma}^{\dagger} \hat{c}_{r+1/2,\sigma} \right) - t \sum_{r=1}^N \sum_{\ell=\pm 1/2} \sum_{\sigma} \left( \hat{s}_{r,\sigma}^{\dagger} \hat{c}_{r+\ell,\sigma} + \text{h.c.} \right),$$

in cui,  $E_s$ ,  $E_c$  rappresentano le energie che competono agli elettroni quando occupano i due orbitali non equivalenti  $s$  e  $c$ , degli atomi posti rispettivamente nei siti  $R_r$  e  $R_r + \rho$  del reticolo, e  $-t$  è il parametro di trasferimento tra atomi vicini. Come sempre, adotto condizioni periodiche al bordo. Passando allo spazio dei vettori d'onda, mediante le trasformazioni

$$\hat{s}_{r,\sigma} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_k e^{ikR_r} \hat{s}_{k,\sigma}, \quad \hat{c}_{r+\ell,\sigma} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_k e^{ik(R_r+\rho\ell)} \hat{c}_{k,\sigma} \quad (\rho\ell = a\ell), \quad (28)$$

l'operatore hamiltoniano non è ancora ridotto a forma diagonale, ma il problema di partenza è ridotto alla diagonalizzazione d'una matrice  $2 \times 2$  (in generale d'una matrice  $f \times f$  dove  $f$  è il numero gradi di libertà nella cella elementare),

$$\hat{\mathcal{H}} = \sum_{k,\sigma} \left( \hat{s}_{k,\sigma}^{\dagger}, \hat{c}_{k,\sigma}^{\dagger} \right) \begin{pmatrix} E_s & \alpha_k \\ \alpha_k & E_c \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \hat{s}_{k,\sigma} \\ \hat{c}_{k,\sigma} \end{pmatrix},$$

dove  $\alpha_k = -2t \cos(\frac{1}{2}ka)$ . Gli autovalori della matrice sono

$$\varepsilon_k^{\pm} = \frac{E_s + E_c}{2} \pm \frac{1}{2} \sqrt{\Delta^2 + 4\alpha_k^2},$$

dove  $\Delta = |E_s - E_c|$ . Si formano quindi due bande, una legante ed una antilegante<sup>55</sup>. Il minimo della banda legante ed il massimo della banda antilegante sono a  $k = 0$ , mentre a bordo zona ( $k = \pi/a$ ), c'è un *gap*  $\Delta$  tra le due bande: per  $E_s < E_c$  la banda legante raggiunge il livello atomico  $E_s$  dal basso e la banda antilegante raggiunge il livello atomico  $E_c$  dall'alto quando  $k \rightarrow \pi/a$ : Nelle condizioni in cui la banda legante (banda di valenza) è piena e la banda antilegante (banda di conduzione) è vuota (due elettroni per cella elementare, un elettrone per sito), il sistema si comporta come un semiconduttore. Per  $E_s = E_c$  il cristallo diventa periodico di periodicità  $\frac{a}{2}$ , il *gap* a bordo zona si

<sup>55</sup> Il cristallo non è altro che una grande molecola, in cui le bande elettroniche hanno la stessa origine degli orbitali molecolari.

chiude, e si recupera la banda d'un reticolo senza base  $\varepsilon_k^\pm = \pm|\alpha_k|$  nello schema a zona ripiegata. Il sistema diventa metallico nel caso d'un elettrone per sito.

Esamino ora il caso del reticolo con orbitali  $s$  e  $p$ . L'operatore hamiltoniano è

$$\hat{\mathcal{H}} = \sum_{r=1}^N \sum_{\sigma} \left( E_s \hat{s}_{r,\sigma}^\dagger \hat{s}_{r,\sigma} + E_p \hat{p}_{r+1/2,\sigma}^\dagger \hat{p}_{r+1/2,\sigma} \right) - \sum_{r=1}^N \sum_{\ell=\pm 1/2} \sum_{\sigma} t_{\ell} \left( \hat{s}_{r,\sigma}^\dagger \hat{p}_{r+\ell,\sigma} + \text{h.c.} \right),$$

in cui  $E_s$  ed  $E_p$  sono le energie atomiche dei due orbitali, e in base alla convenzione dei segni adottata in Fig. 7 (b),  $t_{\ell} = \pm t$  per  $\ell = \pm \frac{1}{2}$ . Passando allo spazio dei vettori d'onda [con una trasformazione analoga alla (28), sostituendo gli operatori  $\hat{p}$  agli operatori  $\hat{c}$ ] l'operatore hamiltoniano non è ancora ridotta a forma diagonale, ma il problema di partenza è ridotto alla diagonalizzazione d'una matrice  $2 \times 2$ ,

$$\hat{\mathcal{H}} = \sum_{k,\sigma} \begin{pmatrix} \hat{s}_{k,\sigma}^\dagger & \hat{p}_{k,\sigma}^\dagger \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_s & -i\gamma_k \\ +i\gamma_k & E_p \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \hat{s}_{k,\sigma} \\ \hat{p}_{k,\sigma} \end{pmatrix},$$

dove  $\gamma_k = 2t \sin(\frac{1}{2}ka)$ . Gli autovalori della matrice sono

$$\varepsilon_k^\pm = \frac{E_s + E_p}{2} \pm \frac{1}{2} \sqrt{\Delta^2 + 4\gamma_k^2}$$

dove  $\Delta = |E_s - E_p|$ . Anche in questo caso si formano due bande, una legante ed una antilegante. Tuttavia adesso il minimo della banda legante ed il massimo della banda antilegante sono a bordo zona ( $k = \pi/a$ ), mentre il *gap*  $\Delta$  tra le due bande è a  $k = 0$ : per  $E_s < E_p$  la banda legante raggiunge il livello atomico  $E_s$  dal basso e la banda antilegante raggiunge il livello atomico  $E_p$  dall'alto quando  $k \rightarrow 0$ . Per  $E_s = E_p$  il *gap* a  $k = 0$  si chiude, ma in questo caso i due atomi restano non equivalenti e la periodicità del reticolo non cambia (perché?). Le due bande  $\varepsilon_k^\pm = \pm|\gamma_k|$  restano diverse a bordo zona<sup>56</sup>.

## B. Elettroni interagenti: il modello di Hubbard

Fino a questo punto ho trascurato completamente l'interazione tra gli elettroni, cioè i termini a quattro, sei, ... operatori fermionici nella (23). In linea di principio, l'interazione coulombiana tra gli elettroni non è debole, e quindi non è apparentemente ragionevole trascurarla. Tuttavia, le eccitazioni del ramo elettronico dello spettro d'un metallo, sono spesso ben descritte nell'approssimazione d'elettroni non interagenti tra loro (ma ovviamente interagenti con gli ioni del reticolo!), discussa nel paragrafo precedente. La ragione di ciò fu originariamente intuuta da Landau, e risiede nel fatto che l'interazione coulombiana tra due elettroni, è efficacemente schermata dagli altri elettroni di conduzione. Questo fatto, unito alla forte riduzione dello spazio delle fasi per la diffusione degli elettroni vicini al livello di Fermi, dovuta al principio di esclusione di Pauli, fa sì che gli elettroni vicini al livello di Fermi si comportino come una collezione di particelle libere, che Landau chiamò *quasi-particelle*. La descrizione dello ramo elettronico dello spettro dei metalli tramite le quasi-particelle vicine al livello di Fermi è generalmente corretta e riproduce la fenomenologia della fase metallica. Essa fallisce solo se le interazioni sono tali da portare ad una rottura della simmetria con comparsa d'una fase ordinata (superconduttività, magnetismo, ordinamento di carica, ...), oppure quando interazioni sufficientemente singolari in sistemi a bassa dimensionalità rendono inefficace lo schermo degli altri elettroni. In questo caso si possono realizzare fasi metalliche senza quasi-particelle elettroniche oppure fasi non metalliche.

Il più semplice modello d'elettroni interagenti fu introdotto da Hubbard. Osservando che in generale le interazioni coulombiane tra elettroni situati su atomi diversi sono efficacemente schermate dagli altri elettroni di conduzione, egli si limitò a considerare l'interazione tra due elettroni sullo stesso atomo (che in generale non è schermata). Nel caso più semplice d'una catena unidimensionale d'atomi con orbitali esterni di tipo  $s$ , che possono ospitare al massimo due elettroni, con trasferimenti elettronici limitati agli atomi vicini, l'operatore hamiltoniano di Hubbard assume la forma

$$\hat{\mathcal{H}} = E_s \sum_{r=1}^N \sum_{\sigma} \hat{c}_{r,\sigma}^\dagger \hat{c}_{r,\sigma} - t \sum_{r=1}^N \sum_{\sigma} \left( \hat{c}_{r,\sigma}^\dagger \hat{c}_{r+1,\sigma} + \text{h.c.} \right) + U \sum_{r=1}^N \hat{n}_{r,\uparrow} n_{r,\downarrow},$$

<sup>56</sup> Un sistema in cui il *gap* si chiude in punti isolati dello spazio dei vettori d'onda (per esempio il punto  $\mathbf{k} = 0$ ) è detto semimetallo.

dove  $\hat{n}_{r,\sigma} \equiv \hat{c}_{r,\sigma}^\dagger \hat{c}_{r,\sigma}$  è l'operatore che conta il numero d'elettroni con spin  $\sigma$  sul sito  $r$  e, concordemente con il principio di Pauli, quando due elettroni sono presenti sul medesimo orbitale  $s$ , essi devono avere spin opposto, cosicché l'unico termine d'interazione possibile è quello del tipo considerato. La costante positiva  $U$  misura l'intensità della repulsione coulombiana intra-atomica tra due elettroni nell'orbitale  $s$ . Ogni altra interazione tra gli elettroni è trascurata.

Il modello di Hubbard è esattamente risolubile solo nel caso unidimensionale. Nel caso d'una particella per sito ( $n = 1$ ), si trova che per ogni  $U > 0$  il sistema non è metallico.

Nel seguito tratterò l'interazione nell'approssimazione di Hartree-Fock, bilinearizzando il termine a quattro operatori fermionici  $U\hat{n}_{r,\uparrow}\hat{n}_{r,\downarrow}$ , per ricondurre l'operatore hamiltoniano di Hubbard ad un operatore bilineare negli operatori fermionici, che so risolvere. Poiché i due elettroni  $s$  hanno necessariamente spin opposto, non esiste un termine di Fock (perché?) e l'unico disaccoppiamento possibile è quello di Hartree<sup>57</sup>:  $\hat{n}_{r,\uparrow}\hat{n}_{r,\downarrow} \rightarrow \langle \hat{n}_{r,\uparrow} \rangle \hat{n}_{r,\downarrow} + \langle \hat{n}_{r,\downarrow} \rangle \hat{n}_{r,\uparrow} - \langle \hat{n}_{r,\uparrow} \rangle \langle \hat{n}_{r,\downarrow} \rangle$ , dove l'ultimo termine, detto termine di conteggio doppio, non dipende dagli operatori fermionici e dunque può essere ignorato nella determinazione dello spettro delle eccitazioni elementari, ma è fondamentale nel calcolo dell'energia media del sistema, perché in assenza di questo termine il contributo dell'interazione elettronica verrebbe contato due volte. Il risultato di questo disaccoppiamento è un operatore hamiltoniano bilineare

$$\hat{\mathcal{H}} = \sum_{r=1}^N \sum_{\sigma} (E_s + \varepsilon_{r,\sigma}) \hat{c}_{r,\sigma}^\dagger \hat{c}_{r,\sigma} - t \sum_{r=1}^N \sum_{\sigma} (\hat{c}_{r,\sigma}^\dagger \hat{c}_{r+1,\sigma} + \text{h.c.}) - U \sum_{r=1}^N \langle \hat{n}_{r,\uparrow} \rangle \langle \hat{n}_{r,\downarrow} \rangle, \quad (29)$$

dove  $\varepsilon_{r,\sigma} = U \langle \hat{n}_{r,-\sigma} \rangle$  è la correzione al livello atomico non interagente  $E_s$  per effetto dell'interazione tra gli elettroni. Nell'approssimazione di Hartree-Fock, l'interazione viene trattata in media: gli elettroni con spin  $\sigma$  sul sito  $r$  interagiscono con il valore medio della densità degli elettroni con spin  $-\sigma$ , e le fluttuazioni della densità sono trascurate.

### C. La fase paramagnetica del modello di Hubbard

Considero dapprima il caso in cui i valori medi siano uniformi sul reticolo ed indipendenti dallo spin,  $\langle \hat{n}_{r,\sigma} \rangle = \frac{n}{2}$ , dove  $n$  è il numero medio d'elettroni di conduzione per atomo. In questo caso non esiste nessun tipo d'ordine magnetico e la fase descritta è paramagnetica. La correzione al livello atomico dovuta all'interazione è  $\varepsilon_{r,\sigma} = \frac{1}{2}Un$ . In questo caso, l'operatore hamiltoniano bilinearizzato (29) è posto in forma diagonale dalla trasformazione (25) per gli operatori  $\hat{c}_{r,\sigma}$ ,

$$\hat{\mathcal{H}} = \sum_{k,\sigma} \varepsilon_k \hat{c}_{k,\sigma}^\dagger \hat{c}_{k,\sigma} - UN \frac{n^2}{4},$$

dove  $\varepsilon_k = E_s + \frac{1}{2}Un - 2t \cos(ka)$ . Per effetto dell'interazione in approssimazione di Hartree-Fock nella fase paramagnetica la banda degli spin su e la banda degli spin giù vengono spostate rigidamente verso l'alto d'una stessa quantità  $\frac{1}{2}Un$ . Questo significa che, a parità di riempimento, l'energia di Fermi avrà nel sistema interagente un valore diverso dal sistema non interagente ( $U = 0$ ). Poiché ho semplicemente cambiato l'energia atomica,  $\tilde{E}_s = E_s + \frac{1}{2}Un$ , posso usare per l'energia di Fermi il risultato trovato nel caso degli elettroni non interagenti  $\varepsilon_F = \tilde{E}_s + 2t \sin[\frac{1}{2}\pi(n-1)]$  (perché?). La differenza è che adesso  $\varepsilon_F$  dipende dalla densità d'elettroni per cella elementare  $n$  anche attraverso  $\tilde{E}_s$ . La fase così descritta è una fase metallica per  $0 < n < 2$ .

### D. Ferromagnetismo nel modello di Hubbard

In questo paragrafo studierò una soluzione di Hartree-Fock per il modello di Hubbard in cui i valori medi siano uniformi sul reticolo, ma dipendenti dallo spin,  $\langle \hat{n}_{r,\sigma} \rangle = \frac{1}{2}(n + m\sigma)$  (con  $\sigma = \pm 1$ ). Evidentemente, questa soluzione descrive una fase in cui su ogni sito c'è una magnetizzazione proporzionale alla differenza tra spin su e spin giù,  $\langle \hat{n}_{r,\uparrow} \rangle - \langle \hat{n}_{r,\downarrow} \rangle = m$ . La simmetria rispetto alla direzione della magnetizzazione, impone che le soluzioni con  $m > 0$  (eccesso di spin su) e  $m < 0$  (eccesso di spin giù) siano degeneri.

<sup>57</sup> Il disaccoppiamento di tipo superconduttivo è possibile solo nel caso d'attrazione tra gli elettroni,  $U < 0$ . Nel caso repulsivo qui considerato le medie superconduttive sono nulle, e possono essere ignorate nella bilinearizzazione.

La correzione al livello atomico dovuta all'interazione è  $\varepsilon_{r,\sigma} = \frac{1}{2}U(n - m\sigma)$ , per cui il livello atomico degli spin maggioritari è spostato verso il basso, mentre il livello atomico degli spin minoritari è spostato verso l'alto (Fig. 8).

In questo caso, quindi, si trova ancora uno spostamento rigido delle bande del sistema non interagente, ma lo spostamento è diverso per la banda degli spin su e per la banda degli spin giù. Tuttavia, questa differenza è inessenziale per quanto concerne la diagonalizzazione dell'operatore hamiltoniano, perché esso è già diagonale rispetto all'indice di spin. La trasformazione (25) per gli operatori  $c_{r,\sigma}$  pone l'operatore hamiltoniano bilinearizzato (29) nella forma diagonale

$$\hat{\mathcal{H}} = \sum_{k,\sigma} \varepsilon_{k,\sigma} \hat{c}_{k,\sigma}^\dagger \hat{c}_{k,\sigma} - \frac{UN}{4}(n^2 - m^2),$$

dove  $\varepsilon_{k,\sigma} = E_s + \frac{1}{2}U(n - m\sigma) - 2t \cos(ka)$ . A questo punto devo esprimere la condizione d'autoconsistenza  $m = \langle \hat{n}_{r,\uparrow} \rangle - \langle \hat{n}_{r,\downarrow} \rangle$ , dove i valori medi sono calcolati per elettroni liberi con spettro  $\varepsilon_{k,\sigma}$ , che dipende da  $m$ . Devo inoltre determinare l'energia di Fermi  $\varepsilon_F$  per fissare il numero medio d'elettroni per cella elementare  $n = \langle \hat{n}_{r,\uparrow} \rangle + \langle \hat{n}_{r,\downarrow} \rangle$ . Poiché lo spettro dipende da  $k$  soltanto attraverso  $\cos(ka)$ , posso utilizzare la densità degli stati (27) del sistema libero, facendo però attenzione al fatto che adesso la correzione al livello atomico è differente per gli spin su e gli spin giù,  $\tilde{E}_{s,\sigma} = E_s + \frac{1}{2}U(n - m\sigma)$ .

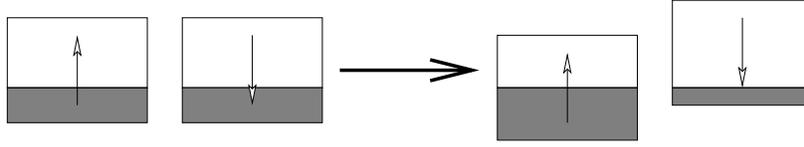


FIG. 8. Comparsa di magnetizzazione per effetto dell'interazione tra gli elettroni: nell'esempio considerato gli spin maggioritari sono gli spin su. Il fondo della loro banda è spinto verso il basso, mentre il fondo della banda degli spin giù è spinto verso l'alto. Ne risulta uno sbilanciamento tra le popolazioni di spin su e giù, che deve essere espresso attraverso la magnetizzazione  $m$  in maniera autoconsistente.

Trovo quindi le due equazioni accoppiate

$$\langle \hat{n}_{r,\sigma} \rangle = \int_{-2t}^{\varepsilon_F - \tilde{E}_{s,\sigma}} d\varepsilon \mathcal{N}(\varepsilon) \quad (\sigma = \pm 1),$$

ovvero

$$\begin{aligned} n &= \int_{-2t}^{\varepsilon_F - \tilde{E}_{s,\uparrow}} d\varepsilon \mathcal{N}(\varepsilon) + \int_{-2t}^{\varepsilon_F - \tilde{E}_{s,\downarrow}} d\varepsilon \mathcal{N}(\varepsilon), \\ m &= \int_{-2t}^{\varepsilon_F - \tilde{E}_{s,\uparrow}} d\varepsilon \mathcal{N}(\varepsilon) - \int_{-2t}^{\varepsilon_F - \tilde{E}_{s,\downarrow}} d\varepsilon \mathcal{N}(\varepsilon). \end{aligned}$$

Queste due equazioni possono essere risolte numericamente, per ogni valore fissato dei parametri  $n, t, U$ , rispetto alle variabili  $\varepsilon_F$  e  $m$ . Per procedere per via analitica, conviene considerare il caso particolare  $n = 1$  (un elettrone per cella elementare). Studiando la soluzione paramagnetica per il modello di Hubbard s'è visto che in questo caso la simmetria della banda rispetto al suo centro fissa l'energia di Fermi  $\varepsilon_F = E_s + \frac{1}{2}U$  ( $n = 1$ ). Poiché nel caso ferromagnetico le bande dei due spin sono spostate in direzione opposta d'una stessa quantità  $\frac{1}{2}Um$  rispetto al caso paramagnetico, la simmetria della banda fa sì che la riduzione di spin minoritari sia *esattamente* compensata dall'aumento di spin maggioritari, cosicché l'energia di Fermi resta fissata al suo valore nella fase paramagnetica. Dal punto di vista formale, per  $\varepsilon_F = E_s + \frac{1}{2}Un$ , sfruttando la simmetria della funzione  $\mathcal{N}(\varepsilon)$ , si ha

$$n = \int_{-2t}^{+Um/2} d\varepsilon \mathcal{N}(\varepsilon) + \int_{-2t}^{-Um/2} d\varepsilon \mathcal{N}(\varepsilon) = \int_{-2t}^{+Um/2} d\varepsilon \mathcal{N}(\varepsilon) + \int_{+Um/2}^{+2t} d\varepsilon \mathcal{N}(\varepsilon) = \int_{-2t}^{+2t} d\varepsilon \mathcal{N}(\varepsilon) = 1$$

indipendentemente dal valore di  $m$ . Quindi  $\varepsilon_F = E_s + \frac{1}{2}U$  per  $n = 1$  e resta da risolvere l'equazione d'autoconsistenza per  $m$ . Bisogna distinguere due casi.

- Caso 1: se la separazione tra le due bande è piccola rispetto alla larghezza di banda ( $U|m| < 4t$ ) entrambe le bande sono parzialmente riempite e si ha

$$m = \int_{-2t}^{Um/2} d\varepsilon \mathcal{N}(\varepsilon) - \int_{-2t}^{-Um/2} d\varepsilon \mathcal{N}(\varepsilon) = \frac{2}{\pi} \arcsin \frac{Um}{4t}. \quad (30)$$

Questa equazione ammette sempre la soluzione  $m = 0$  (fase paramagnetica). Per  $U < 2\pi t$  compaiono due soluzioni equivalenti con  $m \neq 0$  (uguale in modulo e di segno opposto). Tali soluzioni possono essere trovate numericamente con grande precisione usando il metodo della bisezione negli intervalli  $(0, 1)$  e  $(-1, 0)$  (la soluzione positiva è riportata nel pannello di sinistra della Fig. 9, quella negativa è simmetrica rispetto all'asse delle ascisse). Diminuendo  $U$ ,  $|m|$  cresce e per  $U = 4t$  la soluzione satura al valore massimo  $|m| = 1$ . Questa soluzione, in cui  $|m|$  cresce al decrescere di  $U$ , si perde per  $U < 4t$ . Come mostrerò, essa corrisponde ad un massimo dell'energia.

- Caso 2: se la separazione tra le due bande è grande rispetto alla larghezza di banda ( $U|m| > 4t$ ) la banda di spin maggioritari è totalmente riempita e la banda degli spin minoritari è completamente vuota; consistentemente si ha

$$m = \text{sign}(m) \int_{-2t}^{+2t} d\varepsilon \mathcal{N}(\varepsilon),$$

cioè  $|m| = 1$  (soluzione saturata). Questa soluzione esiste quindi per  $U > 4t$ .

Per chiarire la situazione, studio l'energia media del sistema per cella elementare

$$\mathcal{E} = \frac{1}{N} \langle \mathcal{H} \rangle = \frac{1}{N} \sum_{\substack{k, \sigma \\ \varepsilon_{k, \sigma} < \varepsilon_F}} \varepsilon_{k, \sigma} - \frac{U}{4} (n^2 - m^2),$$

(a  $T = 0$  tutti i livelli sotto l'energia di Fermi sono totalmente riempiti, mentre i livelli sopra l'energia di Fermi sono vuoti). Nel caso considerato ( $n = 1$ ), passando dalla sommatoria su  $k$  all'integrale sulla densità degli stati (27) trovo

$$\mathcal{E} = \sum_{\sigma} \left[ \int_{-2t}^{Um\sigma/2} d\varepsilon \varepsilon \mathcal{N}(\varepsilon) - \frac{Um\sigma}{2} \int_{-2t}^{Um\sigma/2} d\varepsilon \mathcal{N}(\varepsilon) \right] + \frac{Um^2}{4} + \frac{U}{4}.$$

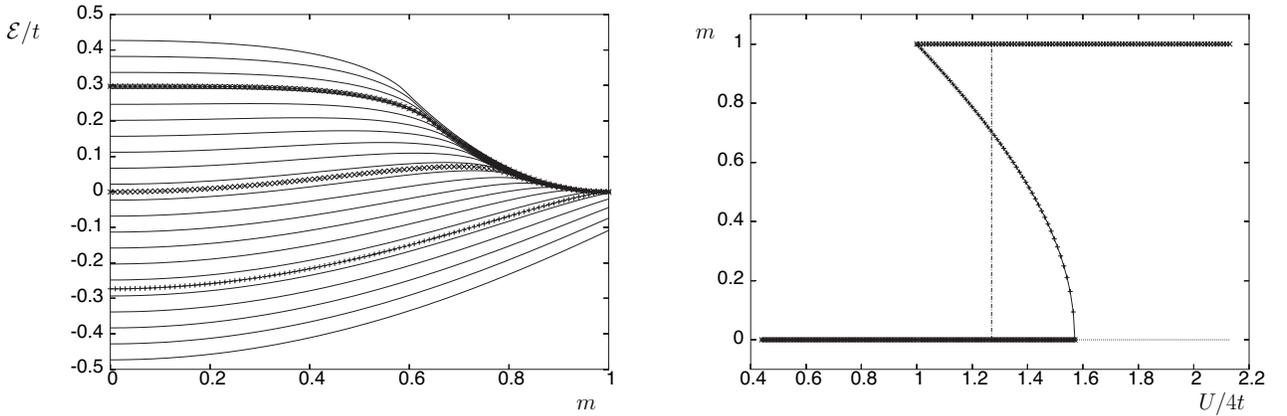


FIG. 9. A sinistra è mostrata l'energia per cella elementare del sistema in unità di  $t$ , in funzione di  $m$  per vari valori di  $U$ , crescenti dal basso verso l'alto, che parametrizzano le diverse curve. La curva contrassegnata da + corrisponde a  $U = 4t$ , che è il valore critico per la comparsa d'un minimo per la fase ferromagnetica saturata. La curva contrassegnata da  $\times$  corrisponde a  $U = 16t/\pi$ , che è il valore per il quale il minimo paramagnetico ed il minimo ferromagnetico saturato hanno la stessa energia (punto di transizione di fase del primo ordine). La curva contrassegnata da \* corrisponde al valore  $U = 2\pi t$ , oltre il quale l'unico minimo dell'energia corrisponde alla fase ferromagnetica saturata. A destra è mostrato l'andamento della magnetizzazione  $m$  come funzione di  $U/4t$  nei vari estremi dell'energia. Per  $U/4t < 1$  esiste solo il minimo paramagnetico  $m = 0$ . Per  $1 < U/4t < \frac{\pi}{2}$  esistono due minimi metastabili, corrispondenti alla fase paramagnetica  $m = 0$  e alla fase ferromagnetica saturata  $|m| = 1$ . Nella regione di metastabilità le due fasi sono connesse con continuità da una soluzione con  $|m|$  decrescente all'aumentare di  $U$  [soluzione non nulla dell'equazione (30), determinata numericamente con il metodo di bisezione nell'intervallo  $(0, 1)$ ], che corrisponde ad un massimo dell'energia. La transizione del primo ordine tra le due fasi metastabili si produce per  $U/4t = 4/\pi$ , ed è marcata dalla linea verticale. Per  $U/4t > \frac{\pi}{2}$  l'unico minimo dell'energia si ha per  $|m| = 1$ .

Se entrambe le bande sono occupate (caso 1,  $U|m| < 4t$ ) si trova

$$\mathcal{E} = -\frac{2}{\pi} \sqrt{4t^2 - \left(\frac{Um}{2}\right)^2} - \frac{Um}{\pi} \arcsin \frac{Um}{4t} + \frac{Um^2}{4} + \frac{U}{4}. \quad (31)$$

La condizione d'estremo  $\partial\mathcal{E}/\partial m = 0$ , riproduce ovviamente l'equazione d'autoconsistenza (30) (perché?). Per  $m = 0$  si trova l'energia della fase paramagnetica  $\mathcal{E}_{PM} = -4t/\pi + U/4$ .

Se è occupata soltanto la banda di spin maggioritari (caso 2,  $U|m| > 4t$ ) si trova

$$\mathcal{E} = -\frac{U|m|}{2} + \frac{Um^2}{4} + \frac{U}{4}. \quad (32)$$

La condizione d'estremo produce la soluzione saturata  $|m| = 1$ , già trovata precedentemente risolvendo l'equazione d'autoconsistenza. Quindi l'energia della fase ferromagnetica saturata vale  $\mathcal{E}_{FM} = 0$ . Questo risultato è ovvio, poiché nella fase saturata non c'è né energia cinetica (la banda è completamente riempita per  $n = 1$ ) né energia coulombiana di Hubbard (gli spin minoritari sono assenti, ogni sito è singolarmente occupato).

S'osservi che le energie (31) e (32) hanno lo stesso valore per  $U|m| = 4t$ . I grafici dell'energia e della magnetizzazione (Fig. 9) chiariscono la situazione. Per  $U < 4t$  la fase paramagnetica è l'unico minimo dell'energia. Quando  $U = 4t$  compare la fase saturata  $|m| = 1$ . Nell'energia compaiono un minimo locale (per  $|m| = 1$ ) ed un massimo con  $|m|$  che decresce all'aumentare ulteriore di  $U$ . La fase ferromagnetica saturata per  $U$  poco più grande di  $4t$  è metastabile, perché il minimo assoluto dell'energia corrisponde alla fase paramagnetica. Per  $U = 16t/\pi$  si realizza la condizione  $\mathcal{E}_{PM} = \mathcal{E}_{FM}$ : i due minimi dell'energia diventano equivalenti e si produce una transizione di fase del primo ordine tra la fase paramagnetica e la fase ferromagnetica. Al crescere ulteriore di  $U$  la fase paramagnetica diventa metastabile, ed il minimo assoluto dell'energia corrisponde alla fase ferromagnetica saturata. Per  $U = 2\pi t$  il massimo locale dell'energia con  $|m| < 1$  si fonde con continuità con il minimo locale per  $m = 0$  e sparisce. Per  $U > 2\pi t$  la fase paramagnetica diventa un massimo dell'energia e la fase stabile è la fase ferromagnetica saturata. L'isteresi si produce nella regione  $4t \leq U \leq 2\pi t$ , che contiene al suo interno il punto di transizione di fase del primo ordine  $U = 16t/\pi$ .

Il fatto che la transizione ferromagnetica trovata sia del primo ordine dipende dalla forma della densità degli stati (27), peculiare del sistema unidimensionale. Se si calcola l'energia libera di Landau, si trova infatti che il coefficiente di  $m^4$  è *negativo*. È quindi necessario continuare lo sviluppo fino al termine  $m^6$ , e, in accordo con i risultati generali della teoria di Landau per le transizioni di fase, la transizione diventa del primo ordine.

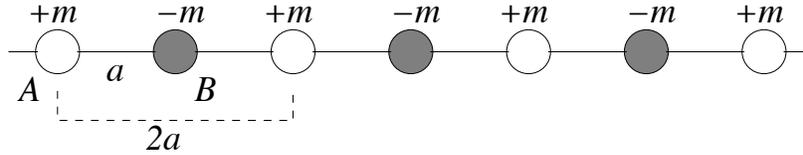


FIG. 10. Andamento della magnetizzazione nella soluzione antiferromagnetica per il modello di Hubbard in approssimazione di Hartree-Fock. La periodicità del reticolo è raddoppiata dalla comparsa della struttura magnetica. Il nuovo passo reticolare è  $2a$ .

### E. Antiferromagnetismo nel modello di Hubbard

In questo paragrafo studierò una soluzione di Hartree-Fock per il modello di Hubbard in cui i valori medi dipendano sia dal sito che dallo spin e siano dati da  $\langle \hat{n}_{r,\sigma} \rangle = \frac{1}{2}[n + (-1)^r m \sigma]$  (con  $\sigma = \pm 1$ ). Evidentemente, questa soluzione descrive una fase in cui su ogni sito c'è una magnetizzazione proporzionale alla differenza tra spin su e spin giù,  $\langle \hat{n}_{r,\uparrow} \rangle - \langle \hat{n}_{r,\downarrow} \rangle = (-1)^r m$ , che alternatamente punta verso l'alto e verso il basso. In tal modo, il reticolo è ripartito in due sottoreticoli,  $A$  e  $B$ , identificati rispettivamente dagli indici di sito  $r$  pari e dispari. La fase risultante è una fase di tipo antiferromagnetico, in cui la simmetria per traslazione del reticolo è raddoppiata. Posso descrivere il sistema come un reticolo di passo  $2a$ , identificato, per esempio, dai siti del sottoreticolo  $A$ , nelle posizioni  $\mathcal{R}_j = R_{r=2j} = 2ja$  ( $j = 1, \dots, N_A$ ), con una base  $\rho_\ell = 2la = \pm a$  (con  $\ell = \pm \frac{1}{2}$ ) che identifica le posizioni dei siti del sottoreticolo  $B$  adiacenti ad un dato sito del sottoreticolo  $A$  (Fig. 10). La simmetria rispetto alla direzione della magnetizzazione, impone che le soluzioni con  $m > 0$  (eccesso di spin su sul sottoreticolo  $A$ ) e  $m < 0$  (eccesso di spin su sul sottoreticolo  $B$ ) siano degeneri.

La correzione al livello atomico dovuta all'interazione è  $\varepsilon_{r,\sigma} = \frac{1}{2}U[n - (-1)^r m \sigma]$ , per cui il livello atomico degli spin maggioritari è spostato verso il basso, mentre il livello atomico degli spin minoritari è spostato verso l'alto, e gli spin maggioritari nel sottoreticolo  $A$  (indice di sito  $r$  pari) sono minoritari nel sottoreticolo  $B$  (indice di sito  $r$  dispari).

Conviene riscrivere l'operatore hamiltoniano bilinearizzato (29) nella forma

$$\begin{aligned} \hat{\mathcal{H}} = & \sum_{j=1}^{j=N_A} \sum_{\sigma} \left( \varepsilon_{A,\sigma} \hat{c}_{2j,\sigma}^{\dagger} \hat{c}_{2j,\sigma} + \varepsilon_{B,\sigma} \hat{c}_{2j+1,\sigma}^{\dagger} \hat{c}_{2j+1,\sigma} \right) - t \sum_{j=1}^{j=N_A} \sum_{\ell=\pm 1/2} \sum_{\sigma} \left( \hat{c}_{2j,\sigma}^{\dagger} \hat{c}_{2(j+\ell),\sigma} + \text{h.c.} \right) \\ & - U \sum_{j=1}^{j=N_A} \left( \langle \hat{n}_{2j,\uparrow} \rangle \langle \hat{n}_{2j,\downarrow} \rangle + \langle \hat{n}_{2j+1,\uparrow} \rangle \langle \hat{n}_{2j+1,\downarrow} \rangle \right), \end{aligned}$$

dove  $\varepsilon_{A,\sigma} = E_s + \frac{1}{2}U(n - m\sigma)$ ,  $\varepsilon_{B,\sigma} = E_s + \frac{1}{2}U(n + m\sigma)$ .

In questo caso, quindi, il passaggio allo spazio dei vettori d'onda (25) non è sufficiente a porre l'operatore hamiltoniano in forma diagonale. Inoltre, devo ora tener conto del fatto che la periodicità del reticolo è raddoppiata, ed il reticolo ha una base, per cui il passaggio allo spazio dei vettori d'onda si realizza tramite relazioni analoghe alle (28),

$$\hat{c}_{2j,\sigma} = \frac{1}{\sqrt{N_A}} \sum_k e^{ik\mathcal{R}_j} \hat{a}_{k,\sigma}, \quad \hat{c}_{2(j+\ell),\sigma} = \frac{1}{\sqrt{N_B}} \sum_k e^{ik(\mathcal{R}_j + \rho_{\ell})} \hat{b}_{k,\sigma},$$

dove i vettori d'onda  $k$  indipendenti appartengono alla prima zona di Brillouin del reticolo definito dai vettori  $\mathcal{R}_j$ ,  $-\pi/2a < k \leq \pi/2a$ , ed il loro numero coincide con il numero di siti  $N_A$ . La conservazione del numero di gradi di libertà è garantita dal fatto che gli operatori  $\hat{a}_{k,\sigma}$  e  $\hat{b}_{k,\sigma}$  sono indipendenti, cosicché il numero totale di gradi di libertà è  $N_A + N_B = 2N_A = N$ . Dopo il passaggio allo spazio dei vettori d'onda, l'operatore hamiltoniano bilinearizzato diventa

$$\hat{\mathcal{H}} = \sum_{k,\sigma} \left[ \varepsilon_{A,\sigma} \hat{a}_{k,\sigma}^{\dagger} \hat{a}_{k,\sigma} + \varepsilon_{B,\sigma} \hat{b}_{k,\sigma}^{\dagger} \hat{b}_{k,\sigma} + \gamma_k \left( \hat{a}_{k,\sigma}^{\dagger} \hat{b}_{k,\sigma} + \hat{b}_{k,\sigma}^{\dagger} \hat{a}_{k,\sigma} \right) \right] - \frac{UN}{4} (n^2 - m^2),$$

dove  $\gamma_k = -2t \cos(ka)$ . L'operatore hamiltoniano può essere scritto nella forma matriciale

$$\mathcal{H} = \sum_{k,\sigma} \begin{pmatrix} \hat{a}_{k,\sigma}^{\dagger} & \hat{b}_{k,\sigma}^{\dagger} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \varepsilon_{A,\sigma} & \gamma_k \\ \gamma_k & \varepsilon_{B,\sigma} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \hat{a}_{k,\sigma} \\ \hat{b}_{k,\sigma} \end{pmatrix} - \frac{UN_A}{2} (n^2 - m^2),$$

per cui gli autovalori sono

$$\varepsilon_{k,\sigma}^{\pm} = \frac{\varepsilon_{A,\sigma} + \varepsilon_{B,\sigma}}{2} \pm \frac{1}{2} \sqrt{(\varepsilon_{A,\sigma} - \varepsilon_{B,\sigma})^2 + 4\gamma_k^2}.$$

È facile dimostrare che gli autovalori della matrice hamiltoniana non dipendono da  $\sigma$  (ma gli autovettori dipendono da  $\sigma$ ! Perché?). Infatti  $\varepsilon_{A,\sigma} + \varepsilon_{B,\sigma} = 2E_s + Un$  e  $(\varepsilon_{A,\sigma} - \varepsilon_{B,\sigma})^2 = (Um)^2$ , per cui

$$\varepsilon_{k,\sigma}^{\pm} = E_s + \frac{Un}{2} \pm \frac{1}{2} \sqrt{(Um)^2 + 4\gamma_k^2}$$

e

$$\hat{\mathcal{H}} = \sum_{k,\sigma} \sum_{\zeta=\pm} \varepsilon_{k,\sigma}^{\zeta} \hat{\beta}_{k,\sigma,\zeta}^{\dagger} \hat{\beta}_{k,\sigma,\zeta} - \frac{UN_A}{2} (n^2 - m^2),$$

dove gli operatori  $\hat{\beta}_{k,\sigma,\zeta}^{\dagger}$  e  $\hat{\beta}_{k,\sigma,\zeta}$  creano e distruggono quasi-particelle negli autostati dell'operatore hamiltoniano. Non mi soffermerò sulla trasformazione che realizza il passaggio dagli operatori  $\hat{a}_{k,\sigma}$  e  $\hat{b}_{k,\sigma}$  agli operatori  $\hat{\beta}_{k,\sigma,\zeta}$  ( $\zeta = \pm$ ). S'osservi invece che lo spettro è caratterizzato dall'apertura d'un *gap*  $U|m|$  al bordo della prima zona di Brillouin del reticolo con periodicità raddoppiata ( $k = \pi/2a$ ), intorno al valore centrale  $E_s + \frac{1}{2}Un$  che comprende lo spostamento medio di Hartree, come nella fase paramagnetica. Per  $m = 0$  il *gap* si chiude, si recupera la periodicità del reticolo di partenza e s'ottiene la banda della fase paramagnetica nello schema a zona ripiegata,  $\varepsilon_{k,\sigma}^{\pm} = \pm|\gamma_k|$ .

Per procedere nell'analisi delle proprietà della fase antiferromagnetica del modello di Hubbard, bisogna derivare l'equazione d'autoconsistenza per  $m$ , che va risolta insieme all'equazione che determina l'energia di Fermi  $\varepsilon_F$ , in funzione del numero d'elettroni per sito  $n$  (si ricordi che adesso ci sono due siti per cella elementare, cosicché il numero d'elettroni per cella elementare è  $2n$ ). Il procedimento si semplifica nel caso  $n = 1$ , perché, come s'è già osservato, il valore dell'energia di Fermi è  $\varepsilon_F = E_s + \frac{1}{2}U$ . Nel caso antiferromagnetico, la banda inferiore ( $\zeta = -$ ) è

totalmente riempita, mentre la banda superiore ( $\zeta = +$ ) è vuota, e si ha  $n = 1$  indipendentemente dal valore di  $m$ . L'energia media del sistema per cella elementare è

$$\mathcal{E} = \frac{1}{N_A} \langle \mathcal{H} \rangle = \frac{1}{N_A} \sum_{k,\sigma} \varepsilon_{k,\sigma}^- - \frac{U}{2}(1 - m^2),$$

dove  $-\pi/2a < k \leq \pi/2a$  e s'è posto  $n = 1$ . L'equazione d'autoconsistenza per  $m$  è prodotta dalla condizione d'estremo  $\partial \mathcal{E} / \partial m = 0$ , ed è

$$Um = \frac{1}{N_A} \sum_{k,\sigma} \frac{\partial \varepsilon_{k,\sigma}^-}{\partial m} = \frac{1}{N_A} \sum_k \frac{U^2 m}{\sqrt{(Um)^2 + 4\gamma_k^2}}.$$

L'equazione ammette sempre la soluzione banale  $m = 0$ , corrispondente alla fase paramagnetica. Nel seguito supporrò  $m \neq 0$ . La funzione sommanda dipende da  $k$  solo attraverso  $\gamma_k = -2t \cos(ka)$ , cosicché posso usare la densità degli stati (27), e scrivere l'equazione d'autoconsistenza nella forma

$$1 = U \int_{-2t}^{+2t} d\gamma \frac{\mathcal{N}(\gamma)}{\sqrt{(Um)^2 + 4\gamma^2}}. \quad (33)$$

Nel seguito, per semplificare i calcoli, supporrò che la densità degli stati sia costante  $\mathcal{N}(\gamma) = 1/4t$  per  $-2t \leq \gamma \leq 2t$ , e zero altrove. Questa approssimazione rende molto più semplice il calcolo e non cambia l'andamento qualitativo del risultato (perché?). L'integrale nella (33) diventa elementare e trovo l'equazione d'autoconsistenza nella forma esplicita

$$1 = \frac{U}{4t} \operatorname{arcsinh} \frac{4t}{U|m|},$$

che può essere risolta, dando

$$|m| = \frac{\frac{4t}{U}}{\sinh \frac{4t}{U}}.$$

La magnetizzazione di sottoreticolo tende a zero esponenzialmente per  $U/t \rightarrow 0$  e satura al valore massimo  $|m| = 1$  per  $U/t \rightarrow \infty$  (Fig. 11).

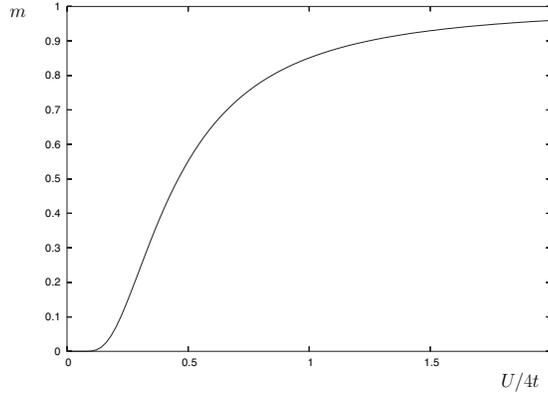


FIG. 11. Andamento della magnetizzazione di sottoreticolo nella soluzione antiferromagnetica del modello di Hubbard in approssimazione di Hartree-Fock.

Il calcolo esplicito dell'energia mostra che la soluzione antiferromagnetica è sempre un minimo dell'energia nel caso d'una particella per sito ( $n = 1$ ), mentre la soluzione paramagnetica è un massimo rispetto alla comparsa d'una magnetizzazione di sottoreticolo. Ciò può essere compreso intuitivamente: l'apertura del *gap* a bordo zona spinge la banda inferiore ( $\zeta = -$ ) verso il basso, riducendo così l'energia media del sistema. Questo risultato mostra che per  $n = 1$  il modello di Hubbard in approssimazione di Hartree-Fock non è mai metallico per ogni  $U > 0$ . Il fatto che l'instabilità del paramagnete si produca per ogni  $U > 0$  è un fenomeno del tutto analogo all'instabilità di Peierls.

Così come la suscettibilità di carica, anche la suscettibilità di spin della catena nella fase paramagnetica diverge per vettori d'onda  $q = 2k_F$ . Per  $n = 1$  si ha  $k_F = \pi/2a$ , cosicché la divergenza si produce per  $q = \pi/a$ , che corrisponde alla periodicità del parametro d'ordine antiferromagnetico: la catena è “infinitamente” sensibile alla comparsa d'un parametro d'ordine con periodicità  $2a$ . Un'interazione repulsiva tra gli elettroni arbitrariamente debole stabilizza la fase antiferromagnetica.

Per grandi valori di  $U$ , la stabilità della fase antiferromagnetica può essere compresa in altro modo. Per  $t = 0$  ed  $n = 1$  lo stato fondamentale del sistema è quello in cui c'è un elettrone per sito, dal momento che ogni sito doppiamente occupato costa un'energia  $U$ . Questo stato è degenere perché l'energia non dipende dal valore della proiezione dello spin di ciascun elettrone lungo l'asse  $z$ . Tuttavia, in presenza d'un piccolo termine di trasferimento elettronico, la degenerazione viene rimossa al secondo ordine nella teoria delle perturbazioni<sup>58</sup> rispetto al piccolo parametro  $t$ . Se gli elettroni su siti vicini hanno spin paralleli, il termine di trasferimento non può agire a causa del principio di Pauli che vieta la presenza anche virtuale di due elettroni con lo stesso spin su uno stesso sito. Se invece i due elettroni hanno spin antiparallelo, l'elemento di matrice al quadrato è  $\sim t^2$  e l'energia dello stato virtuale intermedio, in cui un sito è doppiamente occupato, è  $\sim U$ , per cui il sistema guadagna<sup>59</sup> un'energia  $\sim t^2/U$ . L'operatore hamiltoniano efficace del sistema è quindi un operatore di Heisenberg antiferromagnetico con integrale di scambio  $J \sim t^2/U$ . Questo meccanismo d'accoppiamento antiferromagnetico è detto *superscambio*.

---

<sup>58</sup> Nello stato fondamentale il termine di trasferimento elettronico non ha elementi di matrice diagonali (perché?) e dunque il primo ordine della teoria delle perturbazioni è identicamente nullo.

<sup>59</sup> Si rammenti che la correzione del secondo ordine della teoria delle perturbazioni all'energia dello stato fondamentale è sempre negativa.