

ALMA MATER STUDIORUM · UNIVERSITÀ DI BOLOGNA

---

SCUOLA DI SCIENZE  
Corso di Laurea in Fisica

TRANSIZIONI DI FASE :  
DA ISING  
ALLA FERROELETTRICITÀ

Relatore:  
Prof.  
Cesare Franchini

Correlatore:  
Dott.  
Lorenzo Varrassi

Presentata da:  
Davide Mattei

Settembre  
2022

*Alla mia famiglia*

## Sommario

La ferroelettricità è la proprietà di alcuni materiali solidi di presentare una polarizzazione elettrica in assenza di campo elettrico. Tutti i materiali ferroelettrici sin'ora studiati esibiscono anche proprietà piezoelettriche, ossia si deformano in maniera elastica quando sottoposti ad un campo elettrico e, viceversa, si polarizzano se soggetti a deformazioni meccaniche. Questa sensibilità a stimoli elettrici e meccanici rende questi materiali particolarmente interessanti da un punto di vista pratico: applicazioni importanti si trovano nella nanotecnologia (e.g. memory devices), nella sensoristica e nell'*energy harvesting*. Lo scopo dell'elaborato è fornire un'introduzione allo studio delle transizioni ferroelettriche. Inizialmente il fenomeno delle transizioni di fase viene affrontato utilizzando come riferimento il caso standard dei materiali ferromagnetici: a tal riguardo viene presentato il modello di Ising, che rappresenta il paradigma per la descrizione di fenomeni collettivi in numerosi ambiti. Di questo si analizza nel dettaglio la soluzione di campo medio e la soluzione esatta nel caso 1D, mettendo in luce il ruolo della dimensionalità. Si prosegue poi lo studio delle transizioni di fase attraverso la teoria fenomenologica di Landau, dove si interpreta il fenomeno sulla base delle simmetrie del sistema, utilizzando un approccio di campo medio. In seguito si introduce il tema centrale dell'elaborato, ossia le transizioni ferroelettriche, analizzando similitudini e differenze dal caso ferromagnetico; in particolare si presenta un' applicazione della teoria fenomenologica di Landau-Devonshire allo studio della transizione ferroelettrica del  $BaTiO_3$ , un cristallo del gruppo delle perovskiti. L'ultima parte dell'elaborato ha lo scopo di introdurre un approccio più moderno allo stesso fenomeno, che utilizza la teoria quantistica del funzionale densità (DFT): utilizzando il pacchetto software VASP viene esposto un semplice calcolo a primi principi dell'energia del sistema in funzione degli spostamenti atomici, mettendone in luce la centralità nella transizione in esame.

# Indice

<b>1</b>	<b>Transizioni di fase e fenomeni critici</b>	<b>3</b>
1.1	Introduzione . . . . .	3
1.2	Esempi a confronto . . . . .	4
1.3	Parametro d'ordine . . . . .	6
1.4	Lunghezza di correlazione . . . . .	7
1.5	Esponenti Critici . . . . .	9
<b>2</b>	<b>Modello di Ising</b>	<b>11</b>
2.1	Introduzione . . . . .	11
2.2	Funzioni termodinamiche . . . . .	13
2.3	Approssimazione di campo medio . . . . .	15
2.4	Ruolo della dimensionalità . . . . .	23
2.5	Soluzione Esatta 1D . . . . .	25
2.6	Soluzione 2D - impostazione e risultati . . . . .	29
<b>3</b>	<b>Teoria di Landau</b>	<b>32</b>
3.1	Introduzione . . . . .	32
3.2	Materiali omogenei . . . . .	33
3.3	Influenza di un campo esterno . . . . .	35
3.4	Materiali non omogenei . . . . .	38
3.5	Dominio di applicabilità . . . . .	41
3.6	Transizione di primo ordine . . . . .	42
<b>4</b>	<b>Transizioni ferroelettriche</b>	<b>44</b>
4.1	Introduzione . . . . .	44
4.2	Effetti della deformazione . . . . .	47
4.3	BaTiO <sub>3</sub> . . . . .	49
4.4	Teoria di Devonshire . . . . .	53
4.4.1	Polarizzazione . . . . .	53
4.4.2	Coefficienti di espansione . . . . .	56
4.4.3	Costante dielettrica . . . . .	58

<b>5</b>	<b>Teoria del funzionale della densità</b>	<b>61</b>
5.1	Introduzione . . . . .	61
5.2	Equazione di Schrödinger a molti corpi . . . . .	62
5.3	DFT . . . . .	65
5.4	Rappresentazione in onde piane . . . . .	68
5.5	Pseudo-potenziali . . . . .	70
5.6	Applicazione al $BaTiO_3$ . . . . .	72

# Capitolo 1

## Transizioni di fase e fenomeni critici

### 1.1 Introduzione

Le transizioni di fase sono trasformazioni che coinvolgono la struttura, la composizione e le proprietà fisiche di un materiale dovute a variazioni delle condizioni esterne (temperatura, pressione...). Gli esempi più comuni sono le transizioni tra i diversi stati di aggregazione della materia, ad esempio dalla fase liquida a quella solida, ecc. Formalmente ad una transizione di fase è sempre associata una singolarità nell'energia libera, o in una delle sue derivate. Infatti la prima classificazione, dovuta ad Ehrenfest, distingue le transizioni di primo ordine, in cui l'energia libera ha una discontinuità finita in una delle derivate prime, come l'entropia, dalle transizioni di secondo ordine, in cui la discontinuità si ha nelle derivate seconde, ad esempio il calore specifico. Questa classificazione fu presto sostituita da una più moderna, che considera il caso in cui una derivata presenti un andamento divergente. Si distinguono quindi le transizioni di fase del primo ordine da quelle di secondo ordine, o continue.

Le prime sono caratterizzate da un calore latente non nullo, dunque tutte le grandezze di stato termodinamiche, come l'entropia, l'entalpia e l'energia interna, presentano una discontinuità finita. Le due fasi durante la transizione coesistono in due stati termodinamici differenti.

Nelle transizioni di secondo ordine le funzioni di stato termodinamiche variano con continuità, ma non sono analitiche nel punto di transizione, detto *punto critico*. Non è possibile distinguere le due fasi in modo netto da un punto di vista termodinamico, in quanto lo stato varia con continuità. Esempi di transizioni *continue* sono quelle tra stati paramagnetici e ferromagnetici, dove le due fasi si distinguono per la presenza di una magnetizzazione spontanea, oppure tra stati paraelettrici e ferroelettrici, in cui in modo analogo emerge una polarizzazione spontanea.

## 1.2 Esempi a confronto

E' utile confrontare due esempi fisicamente differenti di transizione di fase, per capire quali sono le caratteristiche comuni a questo tipo di fenomeni. Il primo esempio è la transizione liquido-gas.

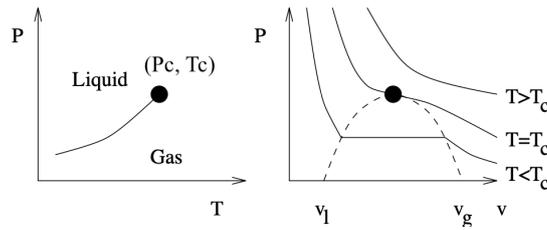


Figura 1.1: *Diagrammi di fase della transizione di fase gas-liquido.*

- Nel piano  $(P, T)$ , la transizione avviene lungo una curva, detta *di coesistenza*, che termina in un punto definito, detto *critico*  $(P_c, T_c)$ . Questa curva separa la fase liquida a più alta densità  $\rho_l = 1/v_l$  da quella gassosa a densità più bassa  $\rho_g = 1/v_g$ , dove  $v$  è il volume specifico.
- Parallelamente nel piano  $(P, v)$ , a temperature  $T < T_c$ , la regione di transizione è un *intervallo di coesistenza* delle due fasi, gas e liquida. La distinzione netta tra le due fasi scompare nel punto critico  $T = T_c$ .

$$\Delta\rho_{gl} = \rho_l - \rho_g \rightarrow 0, \quad T \rightarrow T_c^- \quad (1.1)$$

- Al di sopra del punto critico, a temperature  $T > T_c$ , è possibile passare dalla fase gassosa a quella liquida in modo continuo. Sostanzialmente non c'è alcuna distinzione tra le due fasi, in quanto presentano la stessa densità/volume. Il fluido è ora omogeneo e si trova in una fase detta *supercritica*.
- Approcciando  $T_c^+$  le isoterme sono sempre più "piatte" a ridosso del punto critico, quindi la compressibilità isoterma tende ad un valore infinito

$$k_T = -\frac{1}{v} \left( \frac{\partial v}{\partial p} \right)_T \rightarrow \infty, \quad T \rightarrow T_c$$

- Il fluido in prossimità del punto critico appare "lattiginoso", fenomeno noto come *opalescenza critica*. Fisicamente riflette la presenza di fluttuazioni collettive nel materiale con lunghezze d'onda sufficientemente grandi da diffondere nel visibile. Questo comportamento collettivo riflette l'alta suscettività del materiale.

- La transizione di primo ordine a cui si è soliti fare riferimento è dovuta ad una progressiva diminuzione della temperatura a pressione costante, dunque un segmento orizzontale nei piani  $(P, T)$  e  $(P, v)$ .
- Muovendosi lungo l'isocora critica (retta verticale nel piano  $(P, v)$ , che passa per il punto critico), che corrisponde alla curva di coesistenza nel piano  $(P, T)$ , la differenza di densità tra le due fasi varia con continuità. Al di sopra della temperatura critica  $\Delta\rho_{gl} = 0$  e il fluido è nella fase supercritica. Per  $T < T_c$   $\Delta\rho_{gl}$  aumenta senza discontinuità e il fluido perde l'omogeneità spaziale.

Consideriamo come secondo esempio la transizione di fase ferromagnetica.

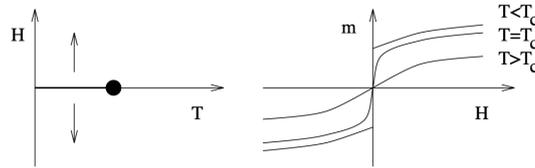


Figura 1.2: *Diagrammi di fase della transizione ferromagnetica.*

- Nel piano  $(H, T)$  la curva di coesistenza è un segmento sull'asse delle temperature che termina in un punto critico. La semplicità del diagramma riflette la simmetria rispetto al segno del campo magnetico  $H \rightarrow -H$ . Attraverso tale curva la magnetizzazione subisce una discontinuità: si passa da una fase con magnetizzazione positiva ad una con magnetizzazione negativa.
- In questo caso la transizione a cui si è soliti far riferimento è una transizione continua, dovuta ad una progressiva diminuzione di temperatura in assenza di campo esterno  $H = 0$ , dunque un segmento che passa per il punto critico. Dal piano  $(m, H)$  notiamo che in un percorso di questo tipo la magnetizzazione è nulla fino a  $T_c$ , per poi aumentare con continuità a  $T < T_c$

$$m \rightarrow 0, \quad T \rightarrow T_c^- \quad (1.2)$$

Al di sopra del punto critico, a temperature  $T > T_c$ , la magnetizzazione rimane nulla in assenza di campo magnetico. Il materiale è ora nella fase paramagnetica. Al di sotto di tale punto il materiale presenta una *magnetizzazione spontanea* e pertanto non presenta più una simmetria di rotazione: si trova ora nella fase ferromagnetica.

- Per ottenere una transizione di primo ordine, simile alla classica transizione liquido-gas, basta considerare nel piano (H,T) un segmento obliquo che interseca l'asse delle temperature in un punto  $T < T_c$ . Lungo questo percorso la magnetizzazione è negativa finché  $H < 0$  e subisce un salto finito ad un valore positivo per  $H > 0$ .

A variazioni continue di campo magnetico  $H \rightarrow -H$  corrispondono discontinuità finite della magnetizzazione. Tali discontinuità sono sempre più ridotte, sino a scomparire nel punto critico, in cui la transizione diventa per l'appunto continua.

- Approcciando  $T_c^+$  le isoterme sono sempre più "verticali" a ridosso del punto critico, quindi la suscettività magnetica

$$\chi = \left( \frac{\partial m}{\partial H} \right)_{H \rightarrow 0} \rightarrow \infty, \quad T \rightarrow T_c$$

Come nel caso precedente, questa forte suscettività riflette un comportamento collettivo dei costituenti del materiale.

Questi semplici esempi mostrano come nonostante i fenomeni di transizione di fase possano presentare differenze sostanziali da un punto di vista fisico, in quando possono coinvolgere materiali con struttura, composizione e proprietà differenti, le caratteristiche comuni sono molteplici. Data la semplicità rispetto ad altri casi simili, dovuta alle simmetrie del problema, si è soliti prendere come riferimento il caso ferromagnetico.

### 1.3 Parametro d'ordine

Le transizioni continue sono caratterizzate, come accennato nei due esempi precedenti, dal fatto che lo stato termodinamico varia in modo continuo. Nella maggior parte dei casi le due fasi si distinguono però da un punto di vista delle simmetrie del materiale. Ad esempio un fluido che passa per punto critico perde l'omogeneità, tipica solamente della fase supercritica. Nelle transizioni ferromagnetiche o ferroelectriche la comparsa di una grandezza vettoriale, quale la magnetizzazione o polarizzazione, rompe la simmetria di rotazione. La fase meno simmetrica ha dunque un maggior numero di gradi di libertà, o in altre parole necessita di (almeno) un ulteriore parametro  $\eta$ <sup>1</sup> che ne definisca lo stato termodinamico, detto appunto *parametro d'ordine*.

Lo studio dei fenomeni critici, come verrà analizzato nel capitolo 3, si basa sull'ipotesi che in un intorno del punto di transizione  $\eta$  sia l'unica quantità termodinamica fondamentale nella descrizione del materiale. Una sua variazione corrisponde ad un lavoro sul sistema pari a

$$dW = hV d\eta \tag{1.3}$$

---

<sup>1</sup>solitamente riferito all'unità di sostanza, o di volume

dove  $V$  è il volume del corpo e  $h$  è una grandezza intensiva generica, detta *campo coniugato*. Nel caso ferromagnetico o ferroelettrico è semplicemente il campo magnetico o elettrico esterno, mentre nel caso della transizione liquido-gas si identifica con la differenza di pressione  $p - p_c$ .

In linea di principio, conoscendo la forma dell'energia libera, è possibile calcolare direttamente il parametro d'ordine, così come tutte le grandezze termodinamiche d'interesse.

1. Energia libera

$$\Phi(\eta, h, T) \quad (1.4)$$

2. Parametro d'ordine

$$\eta = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial \Phi}{\partial h} \right) \quad (1.5)$$

3. Suscettività

$$\chi = \left( \frac{\partial \eta}{\partial h} \right) \quad (1.6)$$

4. Entropia

$$S = - \left( \frac{\partial \Phi}{\partial T} \right) \quad (1.7)$$

5. Energia interna

$$U = \Phi + TS = \Phi - T \left( \frac{\partial \Phi}{\partial T} \right) \quad (1.8)$$

6. Capacità termica

$$C = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right) = -T \left( \frac{\partial^2 \Phi}{\partial T^2} \right) \quad (1.9)$$

## 1.4 Lunghezza di correlazione

Consideriamo il caso dei materiali ferromagnetici, la cui transizione di fase può essere spiegata in termini di raggruppamenti di spin correlati, come verrà analizzato in dettaglio nel capitolo (2). Ad alte temperature l'energia di interazione tra i singoli costituenti elementari è pressoché trascurabile rispetto al contributo energetico dovuto all'eccitazione termica. Le fluttuazioni dei singoli spin (rispetto al valor medio) sono scorrelate o in altre parole gli spin sono in prima approssimazione indipendenti. Naturalmente l'energia di interazione tra i singoli spin decresce con la distanza, dunque al diminuire dell'energia termica aumenta la scala di lunghezza entro cui questa interazione è rilevante, o in altre parole entro cui gli spin presentano una correlazione significativa. Questa scala di lunghezza  $r_c$  è detta *lunghezza di correlazione*. Il comportamento dei materiali

ferromagnetici suggerisce che ad alte temperature la correlazione tra gli spin sia trascurabile già al di sopra della scala atomica  $a \sim \text{\AA}$ , dunque  $r_c \simeq 0$ . Viceversa approssiando la temperatura critica nel materiale cominciano a formarsi dei raggruppamenti di spin correlati sempre più grandi, dai quali emerge una magnetizzazione *locale* netta. La lunghezza di correlazione aumenta, ma rimane finita; dunque la magnetizzazione *globale*, come media sull'ensemble, è sempre nulla, in quanto la magnetizzazione locale dei diversi raggruppamenti non ha una direzione preferenziale. Raggiunto il punto critico emerge una magnetizzazione *globale*, dunque le fluttuazioni microscopiche diventano correlate su tutte le distanze e il sistema si trova in un'unica fase critica:  $r_c \rightarrow \infty$ .

E' dunque evidente l'importanza di questo parametro nello studio delle transizioni di fase continue. In particolare una correlazione su larga scala suggerisce di adottare un approccio cosiddetto *coarse-grained*, a "grana grossa", in cui il materiale è considerato "quasi-omogeneo" o, in altre parole, in cui delle grandezze termodinamiche si considerano solo fluttuazioni con lunghezze d'onda molto grandi, se comparate con la scala atomica. Tale approccio è alla base della *teoria di Landau* delle transizioni continue, introdotta nel capitolo (3).

La divergenza della lunghezza di correlazione si riflette, come visto nei due esempi precedenti (1.2), nella divergenza delle funzioni di risposta del materiale, come la suscettività magnetica o la compressibilità. Il fatto che le fluttuazioni siano correlate su grandi distanze implica fisicamente una forte sensibilità delle grandezze macroscopiche a stimoli esterni, come possono essere l'applicazione di un campo magnetico o di una pressione.

Vediamo come definire formalmente questa grandezza. Consideriamo un materiale non omogeneo in cui il parametro d'ordine  $\eta(\mathbf{r})$  è soggetto a fluttuazioni termiche attorno al valor medio

$$\Delta\eta(\mathbf{r}) = \eta(\mathbf{r}) - \overline{\eta(\mathbf{r})}$$

Si definisce *funzione di correlazione* la media (sull'ensemble statistico) del prodotto tra le fluttuazioni casuali della grandezza fisica in due punti distinti del materiale

$$G(r) = \overline{\Delta\eta(\mathbf{r}_1) \Delta\eta(\mathbf{r}_2)} \quad (1.10)$$

dove  $r = |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|$ . Sviluppando l'espressione (1.10) si ottiene una formulazione alternativa

$$G(r) = \overline{\left(\eta(\mathbf{r}_1) - \overline{\eta(\mathbf{r}_1)}\right) \left(\eta(\mathbf{r}_2) - \overline{\eta(\mathbf{r}_2)}\right)} = \overline{\eta(\mathbf{r}_1)\eta(\mathbf{r}_2)} - \overline{\eta(\mathbf{r}_1)} \overline{\eta(\mathbf{r}_2)}$$

Fisicamente è una misura di come le fluttuazioni locali di due parti del sistema distanti  $r$  si influenzino reciprocamente. Tipicamente, come nel caso analizzato nel capitolo 3 (1.10), la funzione di correlazione ha un andamento del tipo

$$G(r) = r^{-p} e^{-\frac{r}{r_c}} \quad (1.11)$$

La lunghezza di correlazione  $r_c$  è quindi la scala oltre la quale la funzione di correlazione diventa trascurabile.

## 1.5 Esponenti Critici

E' utile caratterizzare la non analiticità delle varie grandezze termodinamiche o delle loro derivate nell'intorno di un punto critico mediante un set di *esponenti critici*. Infatti nella maggior parte dei casi queste grandezze presentano un andamento proporzionale a una qualche potenza della distanza dal punto critico

$$t = (T_c - T) \quad (1.12)$$

Tali esponenti sono fondamentali nello studio delle transizioni continue in quanto parametri di confronto tra modelli e misure sperimentali. In seguito un elenco di quelli principali.

### 1. Parametro d'ordine $\eta(h, t)$

In assenza del campo coniugato è sempre nullo nella fase simmetrica e in prossimità del punto critico comincia a crescere con continuità:

$$\eta \sim \begin{cases} |t|^\beta, & T < T_c \\ 0, & T > T_c \end{cases} \quad (1.13)$$

Considerando invece l'isoterma critica, l'equazione di stato è nella forma

$$\eta(T_c, H) \sim h^{1/\delta} \quad (1.14)$$

### 2. Suscettività $\chi(h, t)$

In prossimità del punto critico, il sistema è altamente sensibile a perturbazioni esterne e la suscettività, ossia la risposta del parametro d'ordine al suo campo coniugato, presenta una divergenza:

$$\chi(T_c, h \rightarrow 0) = \left. \frac{\partial \eta}{\partial h} \right|_{h=0} \sim \begin{cases} |t|^{-\gamma_-}, & T < T_c \\ |t|^{-\gamma_+}, & T > T_c \end{cases} \quad (1.15)$$

dove gli esponenti  $\gamma_{\pm}$  descrivono l'andamento ai due lati del punto critico. Nella maggior parte dei casi  $\gamma_+ = \gamma_-$

### 3. Lunghezza di correlazione

Come detto in precedenza, la divergenza della suscettività si riflette nella divergenza della lunghezza di correlazione

$$r_c \sim \begin{cases} |t|^{-\nu-}, & T < T_c \\ |t|^{-\nu+}, & T > T_c \end{cases} \quad (1.16)$$

### 4. Capacità termica

E' la funzione di risposta dell'energia interna del sistema a variazioni di temperatura:

$$C(T) = \frac{\partial U}{\partial T} \sim \begin{cases} |t|^{-\alpha-}, & T < T_c \\ |t|^{-\alpha+}, & T > T_c \end{cases} \quad (1.17)$$

Lo studio delle transizioni di fase si basa quindi sulla costruzione di modelli che permettano da un lato di cogliere i meccanismi fondamentali alla base del fenomeno, dall'altro di prevedere gli andamenti delle principali funzioni termodinamiche che definiscono lo stato del sistema.

# Capitolo 2

## Modello di Ising

### 2.1 Introduzione

Come visto nel primo capitolo, uno degli esempi più importanti di transizione di seconda specie è quella ferromagnetica. Alcuni metalli, come Fe o Ni, mostrano un comportamento magnetico solo quando portati ad una temperatura inferiore alla temperatura critica  $T_c$ , detta *di Curie*, che varia da metallo a metallo. Oltre alla formazione di un campo magnetico netto si misura inoltre una divergenza delle funzioni di risposta del metallo, quando si approccia  $T_c$  da entrambi i lati.

Il modello di Ising tenta di far emergere quelle che sono le caratteristiche principali di un materiale ferromagnetico simulandone, nel modo più semplice possibile, la struttura e le interazioni microscopiche. La sua importanza risiede nel fatto che in 1 e 2 dimensioni permette un trattamento esatto in meccanica statistica: è l'unico esempio non banale di transizione di fase che può essere risolta matematicamente.

Il modello considera il materiale come un reticolo di n-dimensionale di spin mutuamente interagenti. Fisicamente l'interazione tra due fermioni, la cui funzione d'onda spaziale è

$$\Psi_{a,b}^{\pm}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) = \frac{1}{\sqrt{2}} (\Psi_a(r_i)\Psi_a(r_j) \pm \Psi_a(r_i)\Psi_b(r_j))$$

ha due contributi energetici [1]

$$E_{ij} = \frac{1}{2} \int d^3\mathbf{r}_i \int d^3\mathbf{r}_j (\Psi_a(\mathbf{r}_i)\Psi_a(\mathbf{r}_j) \pm \Psi_a(\mathbf{r}_i)\Psi_b(\mathbf{r}_j))^* U(r_{ij}) (\Psi_a(\mathbf{r}_i)\Psi_a(\mathbf{r}_j) \pm \Psi_a(\mathbf{r}_i)\Psi_b(\mathbf{r}_j))$$

dove  $U(r_{ij}) = (\frac{1}{4\pi\epsilon_0})\frac{1}{r_{ij}}$  è il potenziale coulombiano repulsivo tra gli elettroni, mentre  $r_{ij} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$ .

---

<sup>1</sup>a e b rappresentano lo stato quantico (n,l,m) dell'elettrone

Il primo termine è dovuto all'interazione coulombiana "diretta" tra gli elettroni

$$E_{ij}^c = \int d^3\mathbf{r}_i \int d^3\mathbf{r}_j \Psi_a(\mathbf{r}_i)^* \Psi_a(\mathbf{r}_i) U(r_{ij}) \Psi_b(\mathbf{r}_j)^* \Psi_b(\mathbf{r}_j)$$

mentre il secondo è dovuto all'energia di scambio elettronico, detto appunto *exchange energy*

$$E_{ij}^s = \pm \int d^3\mathbf{r}_i \int d^3\mathbf{r}_j \Psi_a(\mathbf{r}_i)^* \Psi_b(\mathbf{r}_j)^* U(r_{ij}) \Psi_b(\mathbf{r}_i) \Psi_a(\mathbf{r}_j)$$

Questo termine è puramente quantistico, in quanto dovuto all'antisimmetria dell'autofunzione totale del sistema

$$\Phi = \Psi_{a,b}^\pm(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) \otimes \chi_{S,m_s},$$

Il segno dell'exchange energy dipende dalla simmetria o antisimmetria dell'autofunzione spaziale, che riflette la simmetria o antisimmetria dell'autofunzione spinoriale, o in altre parole lo stato di spin dei due elettroni:  $E_{ij}^s < 0$  se l'autofunzione di spin totale è simmetrica (tripletto),  $E_{ij}^s > 0$  nel caso opposto (singoletto).

Nel modello di Ising si trascurano i dettagli quantomeccanici dell'interazione e si considera semplicemente un termine di accoppiamento tra gli spin, rappresentati come semplici momenti angolari vettoriali

$$E_{ij}^s = -J_{ij} (\vec{s}_i \cdot \vec{s}_j)$$

dove, il parametro  $J_{ij}$  è l'intensità dell'interazione.

A questo termine si aggiunge l'eventuale energia di accoppiamento con un campo magnetico esterno

$$E_i^h = -\vec{h}_i \cdot \vec{s}_i.$$

Nel modello più studiato si considerano alcune ulteriori semplificazioni:

1. il campo magnetico  $h$  e l'energia di interazione  $J$  sono omogenei e isotropi nel materiale;
2. gli spin possono avere solo due possibili orientazioni, dunque  $s_i = \pm 1$  è una variabile discreta;
3. l'interazione avviene solo tra i primi vicini.

Sotto queste ipotesi l'hamiltoniana relativa ad una configurazione  $\{s_i\}$  del reticolo risulta relativamente semplice <sup>2</sup>:

$$H(\{s_i\}) = -J \sum_{\langle i,j \rangle} s_i s_j - h \sum_i s_i \quad (2.1)$$

---

<sup>2</sup>la sommatoria in tale forma tiene conto di ogni coppia di spin una sola volta, da cui il fattore 1/2 nella 2.2

che non è altro che la somma dell'energia di interazione di ogni singolo spin

$$E_i(s_i) = -s_i(H + \frac{J}{2} \sum_{j=1}^n s_j). \quad (2.2)$$

$n$  è il *numero di coordinazione* e dipende sia dalla geometria del reticolo che dalla dimensionalità del problema. Il segno di  $J$  distingue il comportamento ferromagnetico, in cui l'energia è minima quando gli spin sono allineati, da quello anti-ferromagnetico, in cui viceversa l'energia è minima quando gli spin vicini sono anti-allineati. In seguito si considera solamente il primo caso.

Dall'espressione dell'energia libera  $F = U - TS$ , è subito chiaro che la temperatura gioca un ruolo fondamentale. Ci si aspetta infatti che a bassissime temperature  $T \ll 1$  il comportamento sia di tipo ferromagnetico, in quanto un allineamento tra gli spin minimizza l'energia interna. Viceversa ad alte temperature  $T \gg 1$ , essendo l'energia interna limitata, un minimo di energia libera corrisponde ad un massimo di entropia, dunque  $S_{max} = k_B \log(2^N)$ , in cui gli spin sono allineati in modo casuale, determinando un comportamento paramagnetico. (vedi reticolo di spin non interagenti).

Il parametro d'ordine che distingue queste due fasi è la magnetizzazione media per spin

$$m = \frac{1}{N} \overline{M} = \frac{1}{N} \overline{\sum_i s_i} = \frac{1}{N} \sum_{\{s_i\}} (\sum_i s_i) p_{\{s_i\}} \quad (2.3)$$

<sup>3</sup>che infatti è nullo nella fase paramagnetica (simmetrica) e massimo ( $\pm 1$ ) in quella ferromagnetica.

## 2.2 Funzioni termodinamiche

In linea di principio, conoscendo la forma della funzione di partizione sono calcolabili tutte le grandezze termodinamiche d'interesse.

$$Z = \sum_{\{s_i\}} e^{-\beta H(\{s_i\})} = \sum_{s_1} \dots \sum_{s_N} e^{\beta [J \sum_{\langle i,j \rangle} s_i s_j + h \sum_i s_i]} \quad (2.4)$$

1. Energia libera

$$\Phi = -\frac{1}{\beta} \log(Z) \quad (2.5)$$

2. Magnetizzazione

$$m = \frac{1}{N} \sum_{\{s_i\}} (\sum_i s_i) \frac{e^{-\beta H(\{s_i\})}}{Z} = \frac{1}{N} \frac{1}{\beta} \frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial h} = -\frac{1}{N} \frac{\partial \Phi}{\partial h} \quad (2.6)$$

---

<sup>3</sup> $p_{\{s_i\}}$  è la probabilità associata alla singola configurazione  $\{s_i\}$

### 3. Suscettività magnetica

$$\chi = \frac{\partial m}{\partial h}_{T,h \rightarrow 0} = -\frac{1}{N} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial h^2}_{T,h \rightarrow 0} \quad (2.7)$$

Questa funzione termodinamica è fondamentale nello studio di una transizione, in quanto indica come varia il parametro d'ordine se soggetto a piccole variazioni del campo esterno. Per vederlo in modo esplicito è utile sviluppare la (2.6)

$$\begin{aligned} \chi &= \frac{\beta}{N} \left[ \frac{1}{\beta} \frac{1}{Z} \frac{\partial^2 Z}{\partial h^2} - \left( \frac{1}{\beta} \frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial h} \right)^2 \right] \\ &= \frac{\beta}{N} \left( \overline{M^2} - \overline{M}^2 \right) = \frac{\beta}{N} \sigma_M^2 \end{aligned} \quad (2.8)$$

L'equazione (2.8) è un esempio particolare del *teorema di fluttuazione-dissipazione*: la risposta lineare della magnetizzazione a variazioni di campo magnetico è proporzionale alle fluttuazioni microscopiche all'equilibrio della magnetizzazione stessa. Fisicamente significa che in linea di principio è possibile misurare la suscettività senza operare direttamente variazioni sul campo  $h$ , ma osservando semplicemente le fluttuazioni all'equilibrio del parametro d'ordine.<sup>4</sup>

Una forma equivalente si ottiene considerando il limite continuo, dunque la magnetizzazione per spin come grandezza *locale*  $m(\mathbf{r})$ , da cui<sup>5</sup>

$$M = \int d\mathbf{r} m(\mathbf{r})$$

Dalla (2.8) e dalla (1.10)

$$k_B T \chi = \frac{1}{V} \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}' \left[ \overline{m(\mathbf{r})m(\mathbf{r}')} - \overline{m(\mathbf{r})} \overline{m(\mathbf{r}')} \right] = \frac{1}{V} \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}' G(r)$$

e assumendo invarianza traslazionale, o in altre parole considerando un materiale omogeneo

$$k_B T \chi = \int d\mathbf{r} \overline{m(\mathbf{r})^2} = \int d\mathbf{r} G(\mathbf{r}) \quad (2.9)$$

### 4. Entropia

$$S = -\frac{\partial \Phi}{\partial T} = \frac{1}{\beta} \frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial T}, \quad (2.10)$$

---

<sup>4</sup>Una relazione analoga si ha nel caso della capacità termica  $C = \partial U / \partial T = \sigma_U^2 / k_B T^2$

<sup>5</sup>In questo caso naturalmente  $m$  è riferita all'unità di volume

5. Energia interna

$$U = -\frac{\partial \log(Z)}{\partial \beta} \quad (2.11)$$

6. Calore specifico

$$C_P = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_P = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_P = -T \left( \frac{\partial^2 \Phi}{\partial T^2} \right)_P \quad (2.12)$$

## 2.3 Approssimazione di campo medio

Una primo approccio al modello utilizza la teoria di campo medio, che consiste nell'approssimare l'effetto complessivo delle singole interazioni tra uno spin e i suoi vicini ad un singolo effetto medio, semplificando un problema a molti corpi ad un problema ad un corpo.

Senza alcuna approssimazione possiamo esprimere il singolo spin

$$s_j = \bar{s}_j + (s_j - \bar{s}_j)$$

dunque sommando su tutti i vicini

$$\sum_{j=1}^n s_j = n\bar{s}_j + \sum_{j=1}^n (s_j - \bar{s}_j) \quad (2.13)$$

otteniamo come primo contributo un termine di campo medio dovuto al valore di spin medio del reticolo, che è unico in quanto si è assunta omogeneità nel reticolo, mentre il secondo termine è dovuto alle singole fluttuazioni attorno a tale valore.

La teoria di campo medio consiste essenzialmente nel trascurare il termine dovuto alle fluttuazioni. Capiamo quindi essere una teoria esatta solamente nel limite ideale di un numero infinito di vicini interagenti  $n \rightarrow \infty$ , che corrisponde ad una dimensionalità infinita (o ad interazioni a raggio infinito).

In tale approssimazione, dalle (2.13) e (2.6), la magnetizzazione coincide con lo spin medio del reticolo

$$m = \bar{s}_i \quad (2.14)$$

il che permette di riscrivere il termine d'interazione tra spin dell'hamiltoniana (2.1)

$$s_i s_j = s_i \bar{s}_j + s_j \bar{s}_i + (s_i - \bar{s}_i)(s_j - \bar{s}_j) - \bar{s}_i \bar{s}_j \simeq m s_i + m s_j - m^2 \quad (2.15)$$

Sommando poi su tutte le coppie del reticolo si ottiene.

$$\sum_{\langle i,j \rangle} s_i s_j = \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j=1}^n s_i s_j \simeq nm \sum_i s_i - \frac{1}{2} Nnm^2$$

Sostituendo il tutto nella (2.1) otteniamo l'hamiltoniana di campo medio

$$H(\{s_i\})_{CM} = \frac{J}{2}Nnm^2 - \sum_i s_i(Jnm + h). \quad (2.16)$$

Ad eccezione del primo termine costante, la forma è analoga al caso di un reticolo di spin non interagenti sottoposti ad un campo esterno effettivo

$$h_e = h + Jnm \quad (2.17)$$

E' ora immediato il calcolo della funzione di partizione

$$\begin{aligned} Z_{CM} &= \sum_{\{s_i\}} e^{-\beta H(\{s_i\})_{CM}} = e^{-\frac{\beta}{2}JNnm^2} \prod_i \sum_{s_i=\pm 1} e^{s_i\beta(h_e)} = \\ &= e^{-\frac{\beta}{2}JNnm^2} [2 \cosh(\beta(h_e))]^N \end{aligned} \quad (2.18)$$

A questo punto si possono calcolare le funzioni termodinamiche d'interesse, verificandone la consistenza nei limiti di alte e basse temperature utilizzando le espansioni:

- $T \gg 1$ ,  $\beta \ll 1$  oppure per  $h_e \ll 1$

$$\cosh(\beta h_e) \simeq 1 + \frac{(\beta h_e)^2}{2} \quad (2.19)$$

$$\tanh(\beta h_e) \simeq (\beta h_e) - \frac{(\beta h_e)^3}{3} \quad (2.20)$$

$$\log(\cosh(\beta h_e)) \simeq \log\left(1 + \frac{(\beta h_e)^2}{2}\right) \simeq \frac{(\beta h_e)^2}{2} - \frac{(\beta h_e)^4}{4} \quad (2.21)$$

- $T \ll 1$ ,  $\beta \gg 1$

$$\log(2 \cosh(\beta h_e)) \simeq (\beta h_e) \quad (2.22)$$

### 1. Energia libera (2.5)

$$\Phi_{CM} = \frac{J}{2}Nnm^2 - Nk_B T \log [2 \cosh(\beta(h_e))] \quad (2.23)$$

(a) Come atteso, otteniamo ad alte temperature dalla (2.19)

$$\Phi(T \gg 1) \simeq -k_B T \log(2^N) = -TS_{max},$$

viceversa per  $T \rightarrow 0$ , considerando  $m \simeq 1$ , otteniamo

$$\Phi(T = 0) \simeq -N\left(\frac{1}{2}Jn + H\right) = U(T = 0)$$

2. Magnetizzazione (2.6)

$$m = \tanh(\beta(h_e)) \quad (2.24)$$

(a) Caso  $h = 0$

L'equazione trascendente (2.24) diventa

$$m = \tanh\left(\frac{T_c}{T}m\right) \quad (2.25)$$

dove abbiamo definito la temperatura critica

$$T_c = \frac{Jn}{k_B} \quad (2.26)$$

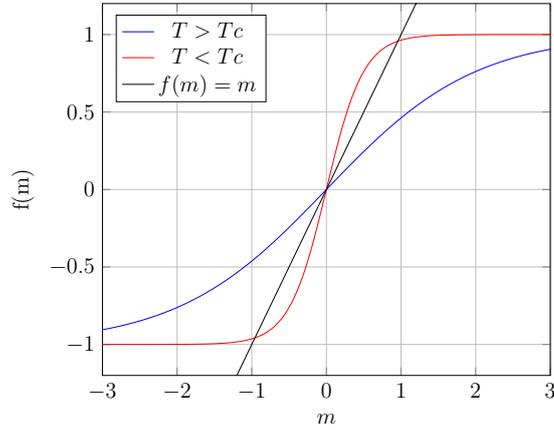


Figura 2.1: Soluzione grafica dell'equazione trascendente (2.25), in assenza di campo esterno. Se  $T < T_c$  il sistema presenta una magnetizzazione spontanea.

Al di sopra della temperatura critica l'equazione ha come unica soluzione  $m = 0$ . Per  $T < T_c$  invece esistono due ulteriori soluzioni, come visibile in Fig. (2.1).

Per verificare quali di queste corrispondono ad un punto di equilibrio del sistema è utile effettuare un'espansione dell'energia libera in serie di potenze del parametro d'ordine che, in quanto in un piccolo intorno di  $T_c$ , assume valori "piccoli". Consideriamo il caso generale, in cui però i campi esterni sono sufficientemente piccoli da poter considerare solo i termini al primo ordine in  $h$ . Usando la (2.21)

$$\frac{(\beta h_e)^2}{2} \simeq \frac{(\beta Jnm)^2}{2} + \beta Jnmh$$

otteniamo il seguente sviluppo

$$\begin{aligned}\Phi &\simeq \frac{N}{2} J n m^2 - N k_B \log(2) - \frac{N(Jn)^2}{2k_B T} m^2 - \frac{N(Jn)}{k_B} m h + \frac{N(Jn)^4}{4(k_B T)^3} m^4 \\ &= -N k_B T \log(2) + m^2 \left[ \frac{N k_B}{2} T_c \left(1 - \frac{T_c}{T}\right) \right] + m^4 \left[ \frac{N k_B}{4} \frac{T_c^4}{T^3} \right] - \left[ N \frac{T_c}{T} \right] m h\end{aligned}$$

e considerando  $T \simeq T_c$

$$\Phi = -N k_B T \log(2) - m^2 \left[ \frac{N k_B}{2} (T_c - T) \right] + m^4 \left[ \frac{N k_B}{4} T_c \right] - N m h \quad (2.27)$$

Al di sotto della temperatura critica (2.26) la soluzione  $m = 0$  corrisponde ad un massimo di energia libera, in quanto il termine quadratico, dipendente dalla temperatura, diventa negativo. Il sistema presenta quindi una magnetizzazione spontanea, di cui possiamo calcolare il valore effettuando un'espansione del secondo membro nella (2.25) attorno al punto critico

$$\begin{aligned}m &= \frac{T_c}{T} m - \frac{1}{3} \left( \frac{T_c}{T} \right)^3 m^3 \\ m^2 &= 3 \left( \frac{T_c - T}{T_c} \right) \left( \frac{T}{T_c} \right)^2\end{aligned} \quad (2.28)$$

da cui, considerando  $T/T_c \simeq 1$

$$m = \begin{cases} \pm \left[ 3 \left( \frac{T_c - T}{T_c} \right) \right]^{\frac{1}{2}}, & T < T_c \\ 0, & T > T_c \end{cases} \quad (2.29)$$

Infine dallo sviluppo dell'energia libera (2.27), imponendo la condizione di minimo nel punto critico  $T = T_c$ ,

$$\frac{\partial \Phi}{\partial m} = 0|_{T=T_c}$$

otteniamo l'andamento del parametro d'ordine in funzione del campo esterno

$$m(h)|_{T=T_c} = \left( \frac{1}{k_B T_c} \right)^{\frac{1}{3}} h^{\frac{1}{3}} \quad (2.30)$$

(b) Caso  $h \neq 0$

L'equazione trascendente (2.24) diventa

$$m = \tanh\left(\frac{T_c}{T}m + \beta h\right) \quad (2.31)$$

Eseguiamo la stessa espansione del caso precedente considerando campi esterni piccoli, di cui consideriamo solo i termini al primo ordine

$$m = \frac{T_c}{T}m + \beta h - \frac{1}{3}\left(\frac{T_c}{T}\right)^3 m^3 - \left(\frac{T_c}{T}\right)^2 m^2 \beta h$$

e posto  $m^2 h \simeq 0$ , i valori di  $m$  sono dati da:

$$m^3 - \left(\frac{T_c - T}{T_c}\right)m - \beta h = 0 \quad (2.32)$$

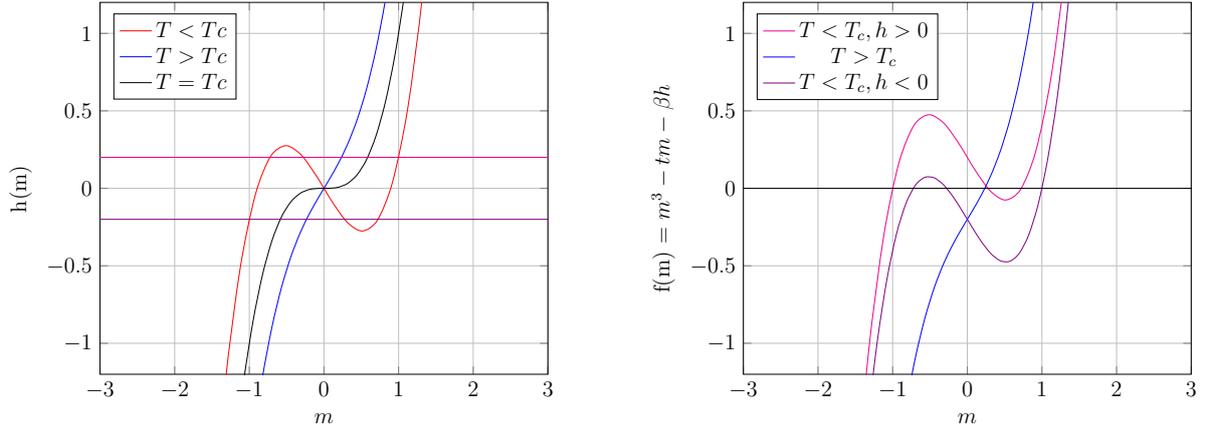


Figura 2.2: Soluzioni grafiche dell'equazione (2.32), ossia gli zeri delle diverse funzioni  $f(m)$ , al variare del campo  $h$  e della temperatura. Queste soluzioni corrispondono all'intersezione tra i valori corrispondenti del campo  $h$  e la curva  $h(m)$ , come evidenziato nella figura a sinistra. Si è arbitrariamente scelto  $t = 0.8$  e  $\beta h = \pm 0.2$ .

Come visibile in Fig. (2.2) se  $T > T_C$  l'equazione ha un'unica radice reale, che corrisponde alla magnetizzazione forzata dal campo esterno.

Se  $T < T_c$  e il campo è sufficientemente piccolo l'equazione ha 3 radici reali distinte. A causa del termine lineare di accoppiamento nell'energia libera (2.27), i due minimi  $m \neq 0$  non sono più degeneri, come nel caso  $h = 0$ , dunque il sistema viene forzato al punto di equilibrio più stabile, ossia quello

in cui  $m$  e  $h$  sono concordi.

Dalla Fig. (2.1) è evidente che l'intervallo  $[-h^*, +h^*]$  in cui l'equazione ha 3 soluzioni reali è determinato dalla condizione

$$\frac{\partial h}{\partial m} \simeq k_B T_c \left[ 3m^2 - \left( \frac{T_c - T}{T_c} \right) m \right] = 0$$

da cui

$$h^* = \pm 2k_B T_c \left( \frac{T_c - T}{3T_c} \right)^{\frac{3}{2}}$$

Variando il campo attorno ad  $h = 0$  in questo intervallo, la magnetizzazione subisce una discontinuità, dunque il materiale subisce una transizione del primo ordine.

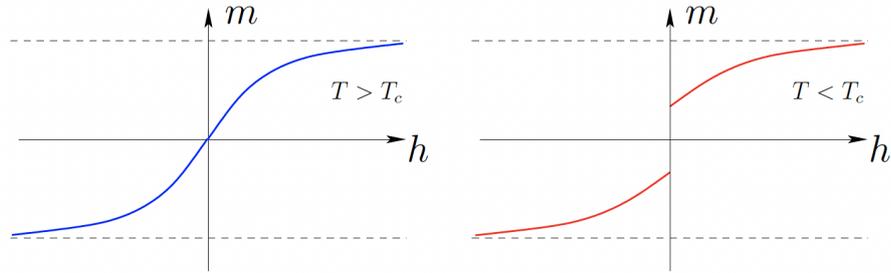


Figura 2.3: Magnetizzazione in funzione del campo magnetico esterno nelle due fasi rispettivamente para- e ferromagnetica.

### 3. Suscettività (2.7)

$$\chi = (\beta + \beta J n \chi) \frac{1}{\cosh^2(\beta h_e)} \Big|_{h \rightarrow 0}$$

da cui

$$\chi = \frac{\beta}{\cosh^2(\beta J n m) - \beta J n} = \frac{\beta}{\cosh^2\left(\frac{T_c}{T} m\right) - \frac{T_c}{T}} \quad (2.33)$$

(a) Per  $T > T_C$ , dalla (2.29) poniamo direttamente  $m = 0$ , per cui

$$\chi(T > T_c) = \frac{\beta}{1 - \frac{T_c}{T}} \simeq \frac{1}{k_B} (T_c - T)^{-1}$$

(b) Per  $T < T_C$ , utilizziamo l'espansione (2.19) e per semplicità indichiamo

$$\frac{T_c}{T} = \tau$$

$$\begin{aligned}\chi &= \left( \frac{1}{\cosh^2(\tau m)} \right) \frac{\beta}{1 - \tau \cosh^{-2}(\tau m)} \\ &= \left( 1 + \frac{1}{2}(\tau m)^2 \right)^{-2} \frac{\beta}{1 - \tau \left( 1 + \frac{1}{2}(\tau m)^2 \right)^{-2}} \simeq \beta \frac{1 - (\tau m)^2}{1 - \tau + \tau(\tau m)^2}\end{aligned}$$

A questo punto sostituiamo dalla (2.29)

$$(\tau m)^2 = 3\left(1 - \frac{1}{\tau}\right) \quad (2.34)$$

$$\chi = \beta \frac{1 - 3(1 - 1/\tau)}{2(\tau - 1)} \simeq -\frac{\beta}{2(1 - \tau)} = \frac{1}{2k_B}(T_c - T)^{-1}$$

La suscettività diverge approssiando  $T_c$  da entrambi i lati, come rappresentato in Fig. (2.8). La divergenza di una derivata seconda dell'energia libera è tipica di una transizione continua.

$$\chi = \begin{cases} \frac{1}{2k_B}(T_c - T)^{-1}, & T < T_c \\ \frac{1}{k_B}(T - T_c)^{-1}, & T > T_c \end{cases} \quad (2.35)$$

#### 4. Entropia (2.10)

$$S_{CM} = Nk_B [\log(2\cosh(\beta h_e)) - \beta h_e \tanh(\beta h_e)] \quad (2.36)$$

- (a) Utilizzando le espansioni (2.19) e (2.22) è immediato verificare che ad altissime temperature

$$S(T \rightarrow \infty) \simeq k_B \log(2^N)$$

viceversa a bassissime temperature

$$S(T \rightarrow 0) = Nk_B (\beta h_e - \beta h_e \tanh(\beta h_e)) \simeq 0$$

- (b) Considerando  $h = 0$ , dunque  $\beta h_e = \tau m$ , facciamo uno sviluppo attorno a  $T_c$ , considerando i termini fino al secondo ordine :

$$S(h = 0) \simeq Nk_B \log(2) + Nk_B \log \left[ 1 + \frac{1}{2}(\tau m)^2 \right] - (\tau m)^2 \simeq Nk_B \log(2) - \frac{1}{2} Nk_B (\tau m)^2$$

E' chiaro quindi che passando per il punto critico l'entropia non subisce discontinuità. Dalla (2.34) infatti otteniamo

$$S(T < T_c) = Nk_B \log(2) - \frac{3}{2} Nk_B \left( \frac{T_c - T}{T_c} \right) \quad (2.37)$$

5. Energia interna

$$U_{CM} = F_{CM} + TS_{CM} = \frac{1}{2}JNnm^2 - Nk_B T (\beta h_e \tanh(\beta h_e)) \quad (2.38)$$

(a) Ad alte temperature  $m = 0$ , dunque

$$U(T \rightarrow \infty) \simeq -N\beta H^2$$

viceversa a bassissime temperature, considerando  $m \simeq 1$

$$U(T \rightarrow 0) \simeq \frac{1}{2}JNnm^2 - N(Jnm + H) \simeq -N\left(\frac{1}{2}Jn + H\right)$$

6. Calore specifico (2.12)

$$C_{P_{CM}} = Nk_B \frac{(\beta h_e)^2}{\cosh^2(\beta h_e)} \quad (2.39)$$

- (a) Come ci si aspetta da uno spettro discreto ma finito di livelli energetici, nei due limiti di alte e basse temperature la capacità termica è nulla  $C_P(T \rightarrow \infty) = C_P(T \rightarrow 0) = 0$ . Andamenti di questo tipo sono noti come *anomalie di Schottky*.
- (b) Considerando un campo esterno nullo  $h_e = Jnm$ , dunque  $\beta h_e = \tau m$ , possiamo ricavare l'andamento attorno a  $T_c$

$$C_{P_{CM}h=0} = Nk_B \frac{(\tau m)^2}{\cosh^2(\tau m)}$$

Al di sopra del punto critico  $m = 0$ , dunque

$$C_P = 0$$

- (c) Al di sotto del punto critico possiamo sfruttare lo sviluppo dell'entropia (2.37) calcolando il calore specifico dalla (2.12)

$$C_P|_{h=0} = T \left( \frac{\partial S_{CM}}{\partial T} \right) |_{h=0} = -\tau \left( \frac{\partial S_{CM}}{\partial \tau} \right) |_{h=0} = \frac{3}{2} \frac{Nk_B}{\tau}$$

Il calore specifico subisce quindi una discontinuità finita

$$C_P|_{h=0} = \begin{cases} \frac{3}{2} Nk_B \frac{T}{T_c}, & T < T_c \\ 0, & T > T_c \end{cases} \quad (2.40)$$

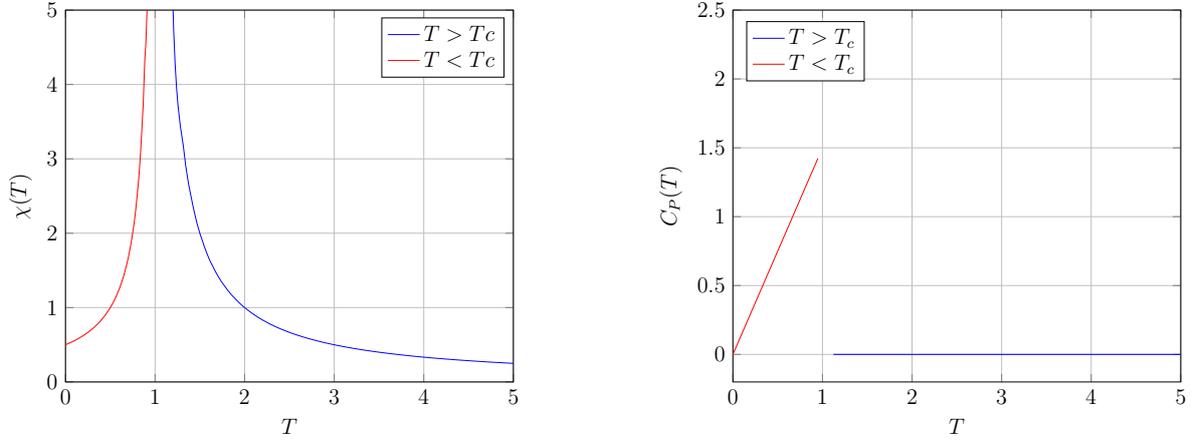


Figura 2.4: *Andamento qualitativo della suscettività (2.35) e del calore specifico (2.40) in funzione della temperatura, nell'intorno del punto critico. Per semplicità sono stati scelti coefficienti unitari.*

In conclusione l'approssimazione di campo medio prevede una transizione di fase continua caratterizzata da una temperatura critica (2.26) che dipende dall'intensità dell'interazione tra gli spin e dal numero di coordinazione. Gli esponenti critici (1.5) previsti dalla teoria di campo medio sono

$$\beta_{CM} = \frac{1}{2}, \quad \delta_{CM} = 3, \quad \gamma_{\pm CM} = 1, \quad \alpha_{\pm CM} = 0 \quad (2.41)$$

## 2.4 Ruolo della dimensionalità

Come discusso nel paragrafo precedente, la dimensionalità  $d$  gioca un ruolo chiave nella teoria di campo medio, in quanto teoria esatta solamente nel limite di un numero di coordinazione  $n$  infinito. Considerando che in un reticolo di spin (quadratico, cubico, ecc.)  $n = 2^d$ , ci si aspetta che i risultati trovati, i quali indicano la presenza di una transizione di fase continua al di sotto di una temperatura critica, siano validi solamente al di sopra di una certa dimensione.

E' possibile capire qualitativamente quale sia questa dimensione facendo un ragionamento sulla variazione di energia libera in corrispondenza di una rottura di simmetria, in assenza di campo magnetico esterno  $h = 0$ .

1. Caso 1D - catena unidimensionale

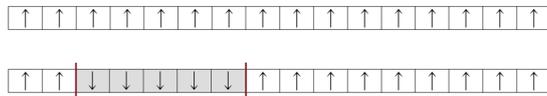


Figura 2.5: *Stato fondamentale (a) e secondo stato eccitato (b) di una catena di spin.*

Dalla forma dell'hamiltoniano (2.1) è evidente che la configurazione fondamentale è quella in cui tutti gli spin sono allineati. Consideriamo una catena di  $N$  coppie di spin, dunque  $N + 1$  spin. Ogni coppia di spin allineati contribuisce all'energia con un fattore  $-J$ , dunque l'energia e l'entropia dello stato fondamentale sono

$$E_0 = -NJ \quad S_0 = 0$$

Ogni coppia di spin non allineati contribuisce viceversa con un fattore  $+2J$  all'energia. Il primo livello eccitato è quello in cui si ha solo una coppia di spin non allineati, dunque due domini distinti di spin:  $i$  spin up, e  $(N + 1 - i)$  spin down. L'energia e l'entropia corrispondenti saranno

$$E_1 = E_0 + 2J \quad S_1 = k_B \log(N)$$

in quanto  $N$  sono le possibili coppie di spin non allineati. La magnetizzazione della singola configurazione è

$$M = i - (N + 1 - i) = 2i - N - 1 \in [1 - N, N - 1],$$

in quanto  $i \in [1, N]$ . La magnetizzazione media su tutte le configurazioni con energia  $E_1$  è quindi

$$M_1 = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (2i - N - 1) = 0.$$

La variazione di energia libera corrispondente all'eccitazione è

$$\Delta\Phi = (E_1 - E_0) - T(S_1 - S_0) = 2J - k_B T \log N$$

Dunque anche solo analizzando la prima eccitazione, notiamo che nel limite di grandi  $N$  è sempre energeticamente favorito un comportamento paramagnetico in cui  $M = 0$ .

## 2. Caso 2D - griglia bidimensionale

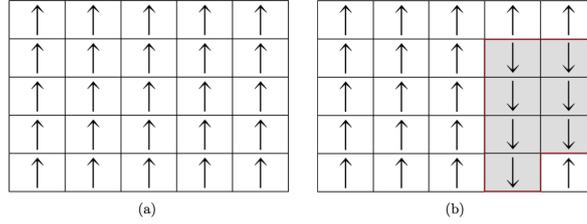


Figura 2.6: *Stato fondamentale (a) e stato eccitato (b) di una griglia di spin.*

Analizziamo anche in questo caso la formazione di due domini separati di spin all'interno di una griglia  $N \times N$ . Immaginiamo di formare il confine che separa i domini attraverso un *random walk* che non può intersecarsi, partendo da una colonna arbitraria. Ad ogni step sono possibili 3 scelte, dunque in prima approssimazione sono necessari  $3^N$  step totali. Considerando poi l'arbitrarietà della colonna di partenza, una stima grossolana sulle possibili configurazioni è  $\sim N3^N$ . L'incremento di energia rispetto al caso di un unico dominio sarà di ordine  $\sim +2NJ$ . L'energia e l'entropia della configurazione sono quindi

$$E_1 \sim E_0 + 2NJ \quad S_1 \sim k_B \log(N) + Nk_B \log(3)$$

da cui la variazione di energia libera

$$\Delta\Phi \sim (E_1 - E_0) - T(S_1 - S_0) = 2NJ - k_B T \log N - Nk_B \log(3)$$

Nel limite di grandi  $N$  la configurazione a due domini risulta più stabile di quella fondamentale stabile se

$$N(2J - k_B T \log(3)) < 0 \quad \rightarrow \quad T > \frac{2J}{\log(3)}$$

Al di sotto di tale temperatura è favorito un comportamento ferromagnetico.

Questa semplice argomentazione di carattere qualitativo sembra indicare che un reticolo di spin possa essere soggetto ad una transizione di fase già per  $d = 2$ .

## 2.5 Soluzione Esatta 1D

Nel caso unidimensionale si considera una catena di spin chiusa, dunque un anello. Le condizioni periodiche al contorno assicurano che gli spin siano tutti equivalenti. Qualitativamente corrisponde a considerare il limite termodinamico  $N \rightarrow \infty$ .<sup>6</sup>

---

<sup>6</sup>Il limite termodinamico è una condizione necessaria per l'eventuale presenza di singolarità delle funzioni termodinamiche: se  $N$  è finito la funzione di partizione (2.43) non può che essere analitica in tutto il dominio, in quanto somma di un numero finito di funzioni analitiche.

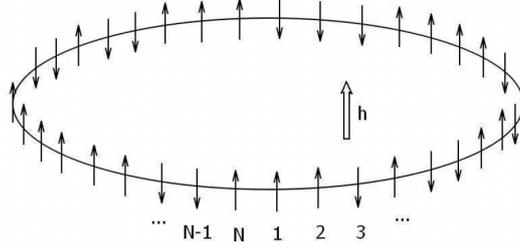


Figura 2.7: Reticolo di spin nel caso 1D con condizioni periodiche al contorno.

L'hamiltoniana di Ising (2.1) diventa

$$H(\{s_i\}) = -J \sum_{i=1}^N s_i s_{i+1} - h \sum_{i=1}^N s_i \quad (2.42)$$

dove per le condizioni al contorno  $s_{N+1} = s_1$ . Definendo per comodità  $H = \beta h$  e  $K = \beta J$  la funzione di partizione è

$$Z = \sum_{\{s_i\}} e^{-\beta H(\{s_i\})} = \sum_{\{s_i=\pm 1\}} \prod_i \exp[K s_i s_{i+1} + H s_i]$$

che possiamo riscrivere in modo simmetrico rispetto allo scambio tra due spin consecutivi

$$Z = \sum_{\{s_i=\pm 1\}} \prod_i \exp \left[ K(s_i s_{i+1}) + \frac{H}{2}(s_i + s_{i+1}) \right] \quad (2.43)$$

Riconoscendo gli esponenziali come elementi di una matrice 2x2 simmetrica, detta di *trasferimento*

$$V(s_i, s_{i+1}) = \exp[K s_i s_{i+1} + H s_i]$$

$$V = \begin{pmatrix} V(1,1) & V(1,-1) \\ V(-1,1) & V(-1,-1) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} e^{+K+H} & e^{-K} \\ e^{-K} & e^{+K-H} \end{pmatrix} \quad (2.44)$$

la funzione di partizione si può esprimere come segue:

$$Z = \sum_{s_1=\pm 1} \dots \sum_{s_N=\pm 1} V(s_1, s_2) \cdot V(s_2, s_3) \dots V(s_{N-1}, s_N) \cdot V(s_N, s_1) \quad (2.45)$$

Le somme su  $s_2, \dots, s_N$  corrispondono naturalmente a N prodotti matriciali consecutivi, mentre la somma su  $s_1$ , date le condizioni periodiche al contorno, corrisponde alla traccia della matrice 2x2 risultante:

$$Z = \sum_{s_1=\pm 1} V^N(s_1, s_1) = \text{Tr}(V^N)$$

Il fatto che  $V$  sia simmetrica ci assicura che sia diagonalizzabile

$$V = P^{-1}DP, \quad D = \begin{pmatrix} \lambda_1 & 0 \\ 0 & \lambda_2 \end{pmatrix}, \quad P^{-1}P = I$$

$$V^N = (P^{-1}DP) \cdot \dots \cdot (P^{-1}DP) = (P^{-1}D^N P)$$

e dalle proprietà della traccia

$$Tr(P^{-1}D^N P) = Tr(P^{-1}PD^N) = Tr(D^N)$$

La funzione di partizione risulta quindi

$$Z = \lambda_1^N + \lambda_2^N \quad (2.46)$$

Considerando che

$$\det(V) = e^{2K} - e^{-2K} = 2\sinh(2K) > 0, \quad K > 0$$

gli autovalori sono concordi e, nel limite termodinamico, individuando quello maggiore si ha:

$$\lim_{N \rightarrow \infty} Z = \lim_{N \rightarrow \infty} \lambda_{max} \left( 1 + \frac{\lambda_{min}}{\lambda_{max}} \right)^N \simeq \lambda_{max}^N$$

Determiniamo gli autovalori dall'equazione caratteristica

$$(e^{K+H} - \lambda)(e^{K-H} - \lambda) - e^{-2K} = (e^{2K} - e^{-2K}) - \lambda e^K (e^H + e^{-H}) + \lambda^2 =$$

$$2\sinh(2K) - 2\lambda e^K \cosh(H) + \lambda^2 = 0$$

le cui soluzioni sono

$$\lambda_{\pm} = e^K \cosh(H) \pm \sqrt{e^{2K} \cosh^2(H) - 2\sinh(2K)}$$

Sviluppando il radicando

$$e^{2K} \cosh^2(H) - 2\sinh(2K) = e^{2K} + e^{2K} \sinh^2(H) - e^{2K} + e^{-2K} = e^{-2K} + e^{2K} \sinh^2(H)$$

otteniamo un'espressione esplicita per gli autovalori

$$\lambda_{\pm} = e^K \cosh(H) \pm \sqrt{e^{-2K} + e^{2K} \sinh^2(H)} \quad (2.47)$$

e per la funzione di partizione nel limite di grandi  $N$

$$Z \simeq \lambda_+^N = \left( e^K \cosh(H) + \sqrt{e^{-2K} + e^{2K} \sinh^2(H)} \right)^N \quad (2.48)$$

Possiamo ora calcolare le funzioni termodinamiche d'interesse

1. Energia libera (2.5)

$$\Phi = -Nk_B T \log(\lambda_+) \quad (2.49)$$

2. Magnetizzazione

$$\begin{aligned} m &= k_B T \frac{\partial \log(\lambda_+)}{\partial h} = \frac{1}{\lambda_+} \frac{\lambda_+}{\partial H} \\ \frac{\partial \lambda_+}{\partial H} &= e^K \operatorname{senh}(H) + \frac{e^{2K} \cosh(H) \operatorname{senh}(H)}{\sqrt{e^{-2K} + e^{2K} \operatorname{senh}^2(H)}} \\ &= \frac{e^K \operatorname{senh}(H)}{\sqrt{e^{-2K} + e^{2K} \operatorname{senh}^2(H)}} \lambda_+ \end{aligned}$$

La magnetizzazione risulta quindi

$$m = \frac{\operatorname{senh}(H)}{\sqrt{e^{-4K} + \operatorname{senh}^2(H)}} \quad (2.50)$$

In assenza di campo esterno  $h = 0$ , dunque  $H = 0$ , la magnetizzazione è nulla a qualsiasi temperatura  $T \neq 0$ . Un comportamento ferromagnetico si ha solo se  $T = 0$ . Infatti nel limite di basse temperature e campi magnetici molto piccoli

$$m(T \ll 1, H \ll 1) \sim \frac{1}{\sqrt{\frac{e^{-4K}}{H^2} + 1}}$$

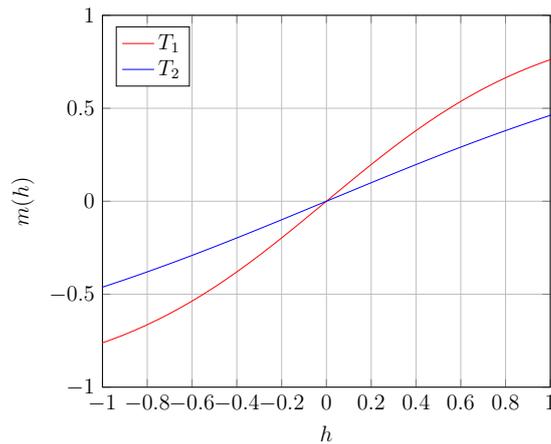


Figura 2.8: Magnetizzazione in funzione del campo magnetico esterno, a diversi valori di temperatura  $T_1 < T_2$ . In assenza di campo esterno la magnetizzazione è nulla a qualunque temperatura  $T \neq 0$ .

Se si considera prima il limite  $T \rightarrow 0$  allora  $m = 1$ , viceversa se si considera prima  $H \rightarrow 0$  la magnetizzazione è nulla. Come atteso, il modello 1D non prevede alcuna transizione di fase, contrariamente alla teoria di campo medio. Il numero di vicini  $2^d = 2$  è troppo piccolo perché tale approssimazione possa funzionare.

## 2.6 Soluzione 2D - impostazione e risultati

Una soluzione esatta del modello a due dimensione è stata trovata solamente nel caso  $h = 0$ . Il metodo più noto è una generalizzazione dell'approccio matriciale utilizzato nel caso 1D. Nel caso 2D si considera una griglia di  $N \times N$  spin con condizioni periodiche al contorno, dunque una superficie toroidale, in cui ogni spin occupa la posizione  $(i, j)$ .

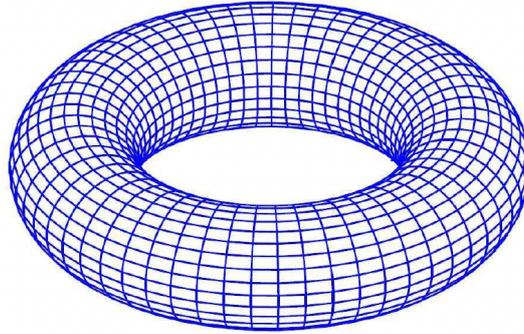


Figura 2.9: Reticolo di spin nel caso 2D con condizioni periodiche al contorno.

L'energia di interazione tra gli spin di due colonne  $\mu_j$  e  $\mu_k$ , dove  $\mu_i = \{s_{1i}, \dots, s_{Ni}\}$ , è la configurazione della colonna  $i$  -esima, risulta

$$E(\mu_j, \mu_k) = -J \sum_i s_{ij} s_{ik}$$

mentre della singola colonna bisogna considerare, oltre all'interazione tra gli spin vicini, l'accoppiamento col campo magnetico

$$E(\mu_j) = -J \sum_i s_{ij} s_{i+1j} - H \sum_i s_{ij}$$

L'hamiltoniana di Ising (2.1) diventa dunque

$$H(\{\mu\}) = \left( \sum_{j=1}^N E(\mu_j, \mu_{j+1}) + E(\mu_j) \right) \quad (2.51)$$

e la funzione di partizione

$$\begin{aligned}
Z &= \sum_{\{\mu\}} \exp \left[ -\beta \left( \sum_{j=1}^N E(\mu_j, \mu_{j+1}) + E(\mu_j) \right) \right] \\
&= \sum_{\mu_1} \dots \sum_{\mu_N} \prod_{j=1}^N \exp [-\beta (E(\mu_j, \mu_{j+1}) + E(\mu_j))] \quad (2.52)
\end{aligned}$$

Utilizzando l'approccio del caso 1D è possibile riconoscere l'esponenziale come elemento di una matrice di trasferimento  $2^N \times 2^N$  simmetrica, in quanto  $2^N$  sono le possibili configurazioni della singola colonna.

$$\begin{aligned}
V(\mu_j, \mu_{j+1}) &= \exp [-\beta (E(\mu_j, \mu_{j+1}) + E(\mu_j))] \\
&= \prod_i \exp [\beta (J s_{ij} s_{j+1} + J s_{ij} s_{i+1} + H s_{ij})]
\end{aligned}$$

In questo modo ci si riconduce nuovamente ad un problema agli autovalori

$$Z = \text{Tr} (V^N) = \sum_{i=1}^{2^N} \lambda_i$$

benché notevolmente più complicato del caso 1D. Tale problema, nel caso  $h = 0$ , fu risolto da Onsager nel 1944 (i calcoli espliciti si trovano ad esempio nel capitolo 15 del K.Huang [2]), mentre una forma esplicita per la magnetizzazione è dovuta a Yang:

$$m = \begin{cases} [1 - \text{senh}(2\beta J)^{-4}]^{\frac{1}{8}}, & T < T_c \\ 0, & T > T_c \end{cases} \quad (2.53)$$

dove  $T_c$  si può ricavare imponendone l'annullamento <sup>7</sup>

$$\text{senh}(2\beta J) = 1 \quad \leftrightarrow \quad \beta_c = \frac{1}{2J} \log(1 + \sqrt{2})$$

$$T_c = \frac{2J}{k_B} \frac{1}{\log(1 + \sqrt{2})} \simeq 2.27 \frac{J}{k_B} \quad (2.54)$$

Come ci si aspetta, la temperatura critica risulta superiore a quella calcolata nella teoria di campo medio (2.26)

$$T_c^{CM} = 4 \frac{J}{k_B}.$$

---

<sup>7</sup>Onsager riuscì a ricavarla dalla non analiticità delle funzioni termodinamiche trovate, come l'energia libera

Infatti nel caso ideale in cui ogni spin risente dello stesso campo effettivo in ogni microstato, dunque in assenza di fluttuazioni termiche del parametro d'ordine, è naturale che la transizione verso uno stato ordinato avvenga a temperature maggiori.

Sviluppando la magnetizzazione attorno al punto critico si può ottenere l'esponente critico della magnetizzazione

$$m \sim \left( \frac{8J}{\sqrt{2}k_B T_c} \left( 1 - \frac{T}{T_c} \right) \right)^{\frac{1}{8}}$$

dunque  $\beta_{2D} = \frac{1}{8}$ .

# Capitolo 3

## Teoria di Landau

### 3.1 Introduzione

La teoria di Landau fornisce una descrizione macroscopica del comportamento di un sistema all'equilibrio vicino ad una transizione di fase basandosi puramente su considerazioni di simmetria. L'approccio è di tipo fenomenologico: come visto nel primo capitolo, ciò che si osserva in una transizione di seconda specie è che le due fasi sono simmetricamente distinte, il che si riflette in un maggior numero di gradi di libertà nella fase meno simmetrica. Questi gradi di libertà aggiuntivi sono rappresentabili mediante un'entità fisica  $\eta$ , detta parametro d'ordine, che è nulla nella fase simmetrica e varia in modo continuo a partire dal punto critico. Ad esempio, nel caso ferromagnetico, il parametro d'ordine corrisponde alla magnetizzazione, definita come momento magnetico per unità di volume, mentre nel caso delle transizioni ferroelettriche corrisponde al vettore polarizzazione, ossia il momento di dipolo per unità di volume e così via

$$\vec{m} = \frac{\vec{M}}{V}, \quad \vec{p} = \frac{\vec{P}}{V}, \quad \dots$$

E' da sottolineare che a differenza di una transizione di prima specie dunque, ciò che varia in modo discontinuo non è lo stato termodinamico del sistema, ma solo la sua simmetria, in quanto una variazione seppur infinitesima del parametro d'ordine determina la rottura della simmetria stessa. Ad esempio nel caso ferromagnetico o ferroelettrico, la magnetizzazione o polarizzazione spontanea determina la rottura della simmetria di rotazione del sistema.

Come accennato nel paragrafo (1.4), un punto fondamentale nella teoria è l'approssimazione di campo medio, ossia supporre che in un intorno del punto critico le fluttuazioni del parametro d'ordine  $\Delta\eta$  siano trascurabili. In particolare si considerano solo le fluttuazioni di "onde lunghe", ossia con una lunghezza d'onda  $\lambda \gg a$ , dove  $a$  è la scala atomica. Per questo motivo il modello è detto *coarse-grained* (a "grana grossa"), nel

sensu che ignora la struttura microscopica del materiale. Come visto in precedenza questo approccio è giustificato dal fatto che la lunghezza di correlazione è molto grande in un intorno del punto critico, quindi è naturale che la sua applicabilità sia limitata a tale intorno. E' inoltre comprensibile che la teoria abbia riscontrato il suo maggior successo nello studio della superconduttività e ferroelettricità, in cui le interazioni a lungo raggio sono dominanti, quindi è maggiore la lunghezza di correlazione.

In linea di principio tutte le grandezze termodinamiche fondamentali per lo studio di un materiale sono calcolabili conoscendo la forma esatta dell'energia libera  $e$ , come accennato, lo studio delle transizioni continue si basa sull'assunzione che in un intorno del punto critico l'unica grandezza fondamentale sia il parametro d'ordine  $\eta$ . Il fatto che esso vari in modo continuo passando per il punto critico porta direttamente all'ipotesi alla base della teoria, ossia che l'energia libera sia sviluppabile in serie di potenze di  $\eta$ . Di tale sviluppo si considerano i termini consistenti con le simmetrie del problema in esame.

A questo punto è possibile studiare gli andamenti di diverse grandezze termodinamiche del materiale per valori fissati del parametro d'ordine  $\eta \simeq \bar{\eta}$ , dunque per (piccole) deviazioni fissate dallo stato di simmetria, determinando tali valori dalla condizione di equilibrio, ossia dalla condizione di minimo di energia libera. Tali andamenti permettono un confronto diretto coi risultati sperimentali, determinando la validità della teoria caso per caso.

Nella seguente trattazione si assume una simmetria di rotazione rispetto al parametro d'ordine, nel senso che l'energia libera non dipende dalla specifica orientazione di  $\eta$  ma solo dal suo modulo, come nel caso ferromagnetico.

## 3.2 Materiali omogenei

I risultati fondamentali della teoria si ottengono limitandosi a materiali omogenei, dunque trascurando la dipendenza del parametro d'ordine dalla posizione spaziale. In tale approssimazione lo sviluppo del potenziale assume la forma seguente:

$$\Phi(\eta, T, P) \simeq \Phi_0 + A(T, P)\eta^2 + B(T, P)\eta^4 \quad (3.1)$$

$$\frac{\partial \Phi(\eta, T, P)}{\partial \eta} \simeq 2A(T, P)\eta + 4B(T, P)\eta^3 + o(\eta^5) \quad (3.2)$$

$$\frac{\partial^2 \Phi(\eta, T, P)}{\partial^2 \eta} \simeq 2A(T, P) + 12B(T, P)\eta^2 + o(\eta^4) \quad (3.3)$$

Nella fase simmetrica il potenziale deve avere un minimo per  $\eta = 0$ , per cui  $A < 0$ , mentre nella fase asimmetrica l'equilibrio si ha per  $\eta \neq 0$ , dunque  $A > 0$ . Segue che il coefficiente quadratico deve annullarsi nel punto di transizione  $A_c(P, T) = 0$ . Questa equazione determina una linea di punti di transizioni continue nel piano P,T.

Perché si abbia un minimo è anche necessario che  $B_c(P, T) > 0$  e poiché la disuguaglianza si può estendere ad un intorno del punto, consideriamo il caso  $B(P, T) > 0$ .

Si suppone che  $A(P, T)$  non sia singolare nel punto critico, e dunque che si possa sviluppare in serie di potenze <sup>1</sup>

$$A(T, P) = a(P)(T - T_c) \quad (3.4)$$

Quanto a  $B$  lo si può sostituire con  $B(P, T_c)$ . Per semplicità nel seguito della trattazione si omette la dipendenza esplicita dalla pressione.

$$\Phi(\eta, T) \simeq \Phi_0 + a(T - T_c)\eta^2 + B\eta^4 + o(\eta^6). \quad (3.5)$$

Dalla condizione di minimo segue

$$\eta^2 = \frac{a(T_c - T)}{2B}$$

$$\eta = \begin{cases} \pm \sqrt{\frac{a(T_c - T)}{2B}}, & T < T_c \\ 0, & T > T_c \end{cases} \quad (3.6)$$

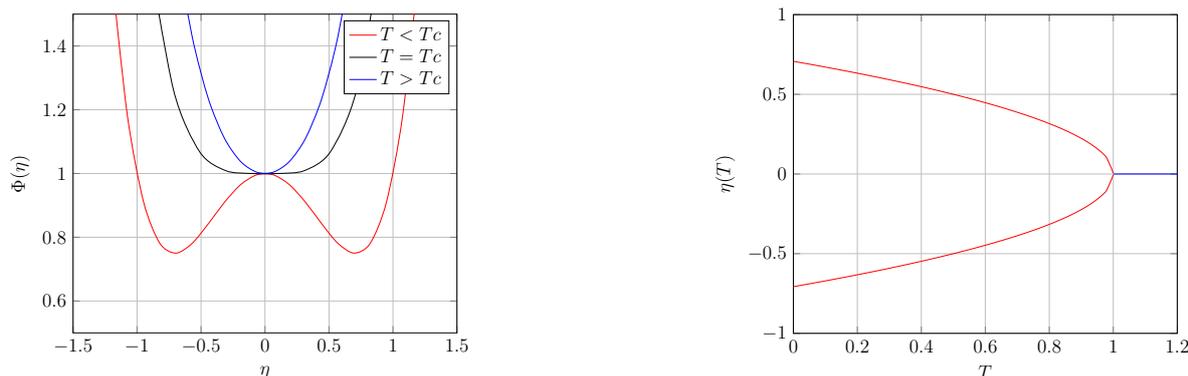


Figura 3.1: Andamento qualitativo del potenziale termodinamico nella fase simmetrica (in rosso) e asimmetrica (in blu) e del parametro d'ordine in funzione della temperatura. Per semplicità tutti i parametri sono unitari.

<sup>1</sup>nella maggior parte dei casi la fase simmetrica si ha per  $T > T_c$ , dunque consideriamo  $a(P) > 0$

Al di sotto della temperatura critica il sistema "sceglie" uno dei due minimi di potenziale degeneri. Questo processo è detto **rottura spontanea di simmetria**. Calcoliamo ora l'entropia e il calore specifico.<sup>2</sup>

$$S = -\frac{\partial\Phi}{\partial T} = S_0 - a\eta^2 = \begin{cases} S_0 + \frac{a^2(T-T_c)}{2B}, & T < T_c \\ S_0, & T > T_c \end{cases} \quad (3.7)$$

$$C_P = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P = T\left(\frac{\partial S_0}{\partial T} - a\frac{\partial\eta^2}{\partial T}\right) = \begin{cases} C_{P_0} + \frac{a^2T_c}{2B}, & T < T_c \\ C_{P_0}, & T > T_c \end{cases} \quad (3.8)$$

Come atteso, l'entropia è una funzione continua della temperatura, mentre il calore specifico subisce un salto. Come  $C_P$ , è facile mostrare che anche altre grandezze come  $C_V$ , la compressibilità ecc. subiscono dei salti.

### 3.3 Influenza di un campo esterno

La presenza di un campo esterno  $h$  coniugato al parametro d'ordine aggiunge allo sviluppo del potenziale termodinamico un termine lineare, che dunque "rompe" la simmetria del sistema rispetto al segno del parametro stesso.

$$\Phi(\eta, T, h) \simeq \Phi_0 + A(T)\eta^2 + B\eta^4 - h\eta V \quad (3.9)$$

$$\frac{\partial\Phi(\eta, T, h)}{\partial\eta} \simeq 2A(T)\eta + 4B\eta^3 - hV \quad (3.10)$$

$$\frac{\partial^2\Phi(\eta, T, h)}{\partial^2\eta} \simeq 2A(T) + 12B\eta^2 \quad (3.11)$$

Fisicamente la presenza del campo fa sì che il parametro d'ordine sia diverso da 0 in tutto il dominio delle temperature, come traspare dalla (3.10), dunque la transizione è "smussata", nel senso che non si ha più una distinzione netta in termini di simmetria tra le due fasi. Per questo motivo viene detto **symmetry-breaking-field**.

La condizione di equilibrio, che si ottiene ponendo la (3.10) a 0, (con le stesse considerazioni fatte nel caso precedente, a pressione costante) risulta:

$$hV = 2a(T - T_c)\eta + 4B\eta^3 \quad (3.12)$$

---

<sup>2</sup>i termini contenenti  $\frac{\partial\Phi}{\partial\eta}_{P,T}$   $\frac{\partial\eta}{\partial T}$  sono identicamente nulli

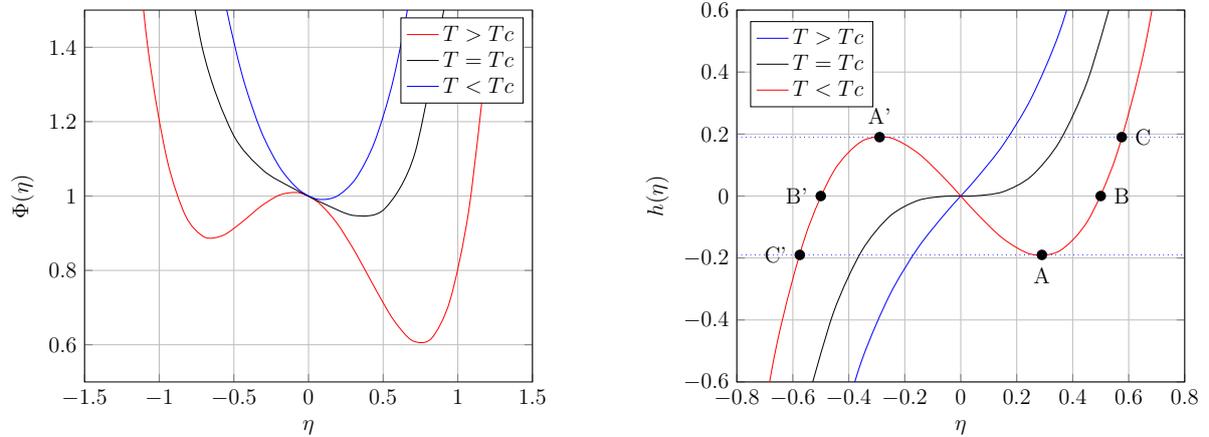


Figura 3.2: *Andamento qualitativo del potenziale termodinamico in funzione del parametro d'ordine e del campo coniugato in funzione del parametro d'ordine in condizioni di equilibrio. Per semplicità sono stati scelti parametri unitari.*

Oltre la temperatura critica  $h$  è funzione monotona crescente di  $\eta$ , dunque ad ogni valore del campo corrisponde un valore concorde del parametro d'ordine, come si osserva in Fig. (3.2).

Al di sotto di  $T_c$  tale funzione non è più monotona in quanto l'equazione ha 3 radici reali distinte. Per capire quali punti rappresentano fisicamente uno stato di equilibrio, poniamo la (3.10) a 0 e deriviamo rispetto al campo  $h$ :

$$\left(\frac{\partial^2 \Phi}{\partial^2 \eta}\right)_{T,h} \left(\frac{\partial \eta}{\partial h}\right)_T = V > 0 \quad (3.13)$$

dunque i punti di minimo della curva  $h(\eta)$  in Fig.(3.2), che soddisfano la condizione  $\left(\frac{\partial^2 \Phi}{\partial^2 \eta}\right)_{T,h} > 0$ , sono solo quelli nei quali la pendenza della curva stessa è positiva, ossia i tratti C',A' e A,C. Inoltre, sempre dalla forma del potenziale (3.9), in particolare dal termine  $\propto -h\eta$ , si vede che è maggiore la stabilità dei punti in cui il campo  $h$  e il parametro d'ordine  $\eta$  sono concordi. Dunque variando il campo  $h$  nell' intervallo  $[-h^*, +h^*]$ , dove

$$h^* = \left(\frac{2}{3}\right)^{3/2} \frac{(a(T_c - T))^{3/2}}{VB^{1/2}} \quad (3.14)$$

è determinato dalla condizione  $\frac{\partial h}{\partial \eta} = 0$ , il sistema "si muove" lungo la curva **C'B'BC** (vedi Fig. 2.3). Ad ogni valore del campo  $h \in [-h^*, +h^*]$  corrispondono dunque due minimi, i quali però non sono degeneri, come è evidente in Fig.(3.2). Il campo esterno

forza il sistema al punto di equilibrio più stabile<sup>3</sup>.

Notiamo che facendo variare  $h$  passando per lo 0 si ha una transizione di prima specie, in quanto le fasi di segno opposto del parametro d'ordine, definite dalla (3.6), sono in mutuo equilibrio.

Infine dalla (3.12) otteniamo l'andamento del parametro d'ordine in funzione del campo coniugato per  $T = T_c$ :

$$\eta(h)|_{T=T_c} \sim \left(\frac{1}{4B}\right)^{\frac{1}{3}} h^{\frac{1}{3}} \quad (3.15)$$

La suscettività del corpo si ricava direttamente dalla (3.13), sostituendovi direttamente (3.11):

$$\chi = \left(\frac{\partial\eta}{\partial h}\right)_{T, h \rightarrow 0} = \frac{V}{2a(T - T_c) + 12B\eta^2}$$

dunque in condizioni di equilibrio sostituendo (3.6) si ottiene:

$$\chi = \begin{cases} \frac{V}{4a} |T - T_c|^{-1}, & T < T_c \\ \frac{V}{2a} |T - T_c|^{-1}, & T > T_c \end{cases} \quad (3.16)$$

$h^*$  determina quindi il valore del campo per cui il parametro d'ordine indotto diventa dello stesso ordine di grandezza di quello spontaneo, infatti

$$\eta_{ind}^* \sim \chi \cdot h^* \sim \sqrt{\frac{a|T - T_c|}{B}}$$

I campi  $h \gg h^*$  e  $h \ll h^*$  costituiscono rispettivamente il regime di "campi forti" e di "campi deboli", nel senso che in prima approssimazione influiscono o meno direttamente sul valore delle grandezze termodinamiche.

La divergenza della suscettività riflette l'aumento delle fluttuazioni del parametro d'ordine, comprensibile qualitativamente analizzando l'andamento in Fig.(3.1): per  $T \rightarrow T_c$  il minimo diventa sempre più "piatto", determinando una sensibilità sempre maggiore ad eventuali forze esterne.

Nell'ambito di questa teoria, è facile esplicitare la relazione tra fluttuazioni e suscettività. Consideriamo infatti una piccola fluttuazione attorno all'equilibrio. In prima approssimazione la variazione di potenziale termodinamico corrispondente, e dunque il lavoro minimo richiesto, è:

$$\Delta\Phi \simeq \frac{1}{2} \Delta\eta^2 \left(\frac{\partial^2\Phi}{\partial\eta^2}\right)_{P,T}$$

---

<sup>3</sup>ad esempio, fissato un valore positivo  $h \in [0, h^*]$  il sistema si troverà nel punto corrispondente al tratto BC in cui le due variabili sono concordi, piuttosto che B'A'.

dove  $\Delta\eta = (\eta - \bar{\eta})$ . La probabilità di tale fluttuazione è

$$\omega \propto e^{-\beta\Delta\Phi}$$

E' dunque immediato calcolare lo scarto quadratico medio in un intorno stretto della temperatura critica, utilizzando la (3.13)

$$\overline{\Delta\eta^2} = \frac{\int d\eta \Delta\eta^2 e^{-\beta\Delta\Phi}}{\int d\eta e^{-\beta\Delta\Phi}} = \left( \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \eta^2} \right)_{P,T}^{-1} = \frac{\chi \cdot k_B T_c}{V} \quad (3.17)$$

Dunque otteniamo una relazione analoga alla (2.8). Per indagare la natura di questo legame tra fluttuazioni termiche all'equilibrio e suscettività bisogna estendere la trattazione al caso in cui il parametro d'ordine è funzione della coordinata spaziale e analizzare la correlazione tra le fluttuazioni. Come anticipato infatti la divergenza della suscettività deve implicare una correlazione su grandi distanze, o in altre parole un raggio di correlazione molto grande.

### 3.4 Materiali non omogenei

Consideriamo dunque la dipendenza del parametro d'ordine dalla coordinata spaziale, le cui derivate spaziali contribuiscono all'energia libera. La teoria di Landau, in quanto teoria di campo medio, si limita a considerare le fluttuazioni di "onde lunghe", ossia in cui il parametro d'ordine varia lentamente lungo il volume del corpo. Più propriamente si considerano solo lunghezze d'onda  $\lambda \ll a$ , dove  $a$  è la lunghezza caratteristica delle interazioni microscopiche del corpo in esame. In questa approssimazione si possono trascurare le derivate di ordine superiore al primo e l'energia libera diventa [3]: <sup>4</sup>

$$\Phi = \int dV [\phi_0 + \alpha t \eta^2 + b \eta^4 + \gamma (\nabla \eta)^2 - h \eta] \quad (3.18)$$

dove i coefficienti sono semplicemente  $\alpha = a/V$ ,  $b = B/V$  e  $t = T - T_c$ . Notiamo che  $\gamma$  dev'essere positivo se assumiamo che il potenziale abbia un minimo per  $\eta$  costante (caso omogeneo).

Consideriamo dapprima la fase simmetrica, per cui  $\bar{\eta} = 0$ , in assenza di campo esterno. Assumendo che le fluttuazioni siano isotrope, la variazione di energia libera corrispondente ad una piccola fluttuazione è nella forma:

$$\Delta\Phi = \int dV [\alpha t (\Delta\eta)^2 + \gamma (\nabla(\Delta\eta))^2] \quad (3.19)$$

---

<sup>4</sup>I termini lineari nelle derivate rispetto alle coordinate, integrati sul volume, danno un contributo superficiale, in prima approssimazione trascurabile

A questo punto è utile sviluppare la grandezza fluttuante in serie di Fourier nel volume del corpo

$$\Delta\eta(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{k}} \Delta\eta_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} \quad (3.20)$$

$$\nabla[\Delta\eta(\mathbf{r})] = \sum_{\mathbf{k}} i\mathbf{k}\Delta\eta_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}$$

Dall'integrazione di volume (3.19) otteniamo dei termini del tipo

$$\sum_{\mathbf{k}} \sum_{\mathbf{k}'} \Delta\eta_{\mathbf{k}} \Delta\eta_{\mathbf{k}'} \int dV e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{k}')r} = V\delta_{-\mathbf{k},\mathbf{k}'} \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\mathbf{k}'} \Delta\eta_{\mathbf{k}} \Delta\eta_{\mathbf{k}'} = V \sum_{\mathbf{k}} \Delta\eta_{\mathbf{k}} \Delta\eta_{-\mathbf{k}} = V \sum_{\mathbf{k}} \Delta\eta_{\mathbf{k}} \Delta\eta_{\mathbf{k}}^*$$

da cui otteniamo la variazione di energia libera

$$\Delta\Phi = V \sum_{\mathbf{k}} (\alpha t + \gamma \mathbf{k}^2) |\Delta\eta_{\mathbf{k}}|^2 \quad (3.21)$$

la probabilità di una transizione

$$\omega \propto e^{-\beta\Delta\Phi} = \prod_{\mathbf{k}} e^{-\beta V(\alpha t + \gamma \mathbf{k}^2) |\Delta\eta_{\mathbf{k}}|^2}$$

e infine lo scarto quadratico medio

$$\overline{\Delta\eta_{\mathbf{k}}^2} = \frac{\int d\eta \Delta\eta^2 e^{-\beta\Delta\Phi}}{\int d\eta e^{-\beta\Delta\Phi}} = \left( \frac{k_B T}{2V(\alpha t + \gamma \mathbf{k}^2)} \right) \quad (3.22)$$

Possiamo ora calcolare esplicitamente la funzione di correlazione (1.10), definita come media del prodotto delle due variabili casuali, nei due diversi punti considerati.

$$G(r) = \overline{\Delta\eta(\mathbf{r}_1) \Delta\eta(\mathbf{r}_2)}$$

Sostituendo le espansioni in serie (3.20) otteniamo

$$G(r) = \sum_{\mathbf{k}} \overline{|\Delta\eta_{\mathbf{k}}|^2} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} \rightarrow \int \frac{d^3\mathbf{k}}{(2\pi)^3} V \overline{|\Delta\eta_{\mathbf{k}}|^2} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} \quad (3.23)$$

e dalla (3.22)

$$\begin{aligned} G(r) &= \frac{k_B T}{2} \sum_{\mathbf{k}} \left( \frac{e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}}{\alpha t + \gamma \mathbf{k}^2} \right) \rightarrow \frac{k_B T}{2} \int \frac{d^3\mathbf{k}}{(2\pi)^3} \left( \frac{e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}}{\alpha t + \gamma \mathbf{k}^2} \right) = \\ &= \frac{k_B T}{2\gamma} \int \frac{d^3\mathbf{k}}{(2\pi)^3} \left( \frac{e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}}{\frac{\alpha t}{\gamma} + \mathbf{k}^2} \right) \end{aligned} \quad (3.24)$$

L'integrale si può calcolare utilizzando la seguente formula

$$\int \frac{d^3\mathbf{k}}{(2\pi)^3} \frac{e^{i\mathbf{k}r}}{x^2 + \mathbf{k}^2} = \frac{e^{-xr}}{4\pi r}$$

da cui si ottiene un' espressione esplicita per la funzione di correlazione

$$G(r) = \left( \frac{k_B T}{8\pi\gamma} \right) \frac{e^{-\frac{r}{r_c}}}{r} \quad (3.25)$$

e dunque per il *raggio di correlazione*, che indica la scala delle lunghezze in cui la correlazione è determinante <sup>5</sup>

$$r_c = \sqrt{\frac{\gamma}{\alpha|t|}} \quad (3.26)$$

La divergenza del raggio di correlazione a ridosso di una transizione di secondo ordine è un importante risultato confermato sperimentalmente, il quale suggerisce che, in un opportuno intorno del punto critico, le proprietà del sistema possano effettivamente essere studiate utilizzando un approccio *coarse-grained* che considera solo le fluttuazioni di onde lunghe. Le fluttuazioni infatti diventano correlate a tutte le distanze, il che forza il sistema a trovarsi in un'unica fase critica.

Concludiamo il paragrafo riassumendo i risultati trovati. Gli esponenti critici (1.5) previsti dalla teoria di Landau sono

$$\beta = \frac{1}{2}, \quad \delta = 3, \quad \gamma_{\pm} = 1, \quad \alpha_{\pm} = 0 \quad \nu = \frac{1}{2} \quad (3.27)$$

che naturalmente coincidono con gli esponenti trovati nella soluzione di campo medio al modello di Ising (2.3)

---

<sup>5</sup>Nella fase asimmetrica, in cui  $t < 0$ , il risultato è analogo, infatti considerando che  $\bar{\eta} = \sqrt{a|t|/2\beta}$  il contributo alla variazione di energia libera risulta in prima approssimazione  $2\alpha|t|(\Delta\eta)^2$ . Pertanto basta sostituire nei risultati trovati  $\alpha t \rightarrow 2\alpha|t|$  [3]

### 3.5 Dominio di applicabilità

La teoria sin qui esposta è una teoria di campo medio, nel senso che non tiene conto in alcun modo delle fluttuazioni del parametro d'ordine attorno al valor medio  $\bar{\eta}$ . Come analizzato in precedenza però, più ci si avvicina al punto critico più queste fluttuazioni aumentano, dunque è naturale che in un intorno, seppur piccolo, di tale punto, la teoria non possa essere applicata. Per determinarne quantitativamente il dominio di applicabilità consideriamo la varianza del parametro d'ordine mediata sul volume di correlazione  $V_c = r_c^3$ : il suo valore dev'essere piccolo se confrontato col valore caratteristico  $\bar{\eta}^2$ , il quale naturalmente è riferito ad un volume  $V = l^3$  molto maggiore ( $l \gg r_c$ ):

$$\left(\overline{\Delta\eta^2}\right)_{V_c} \ll \left(\bar{\eta}^2\right)_V \quad (3.28)$$

Sostituendo all'espressione (3.17) il volume di correlazione e (3.6)

$$\frac{\chi k_B T_c}{r_c^3} \ll \frac{\alpha|t|}{b}$$

Infine dalle (3.16) e (3.26) otteniamo il "criterio di Ginzburg":

$$\alpha|t| \gg \frac{(bk_B T_c)^2}{\gamma^3} \quad (3.29)$$

Questa disuguaglianza determina quantitativamente il cosiddetto "intorno di fluttuazione", o "regione critica", in cui le fluttuazioni non possono essere trascurate. Tale intervallo non ha carattere universale ma dipende dai dettagli del modello.

E' utile fare una considerazione riguardo alla dimensionalità del problema che, come analizzato nel modello di Ising, gioca un ruolo fondamentale nell'approssimazione di campo medio. Generalizzando la 3.28 ad una generica dimensionalità  $d$ , dunque considerando come volume di correlazione  $r_c^d$ , otteniamo la seguente disuguaglianza:

$$\frac{bk_B T_c}{\gamma^{\frac{d}{2}}} (\alpha|t|)^{\frac{1}{2}(d-4)} \ll 1 \quad (3.30)$$

Notiamo che nel limite  $t \rightarrow 0$  può essere soddisfatta solo se  $d > 4$ .  $d_c = 4$  è detta "dimensione critica": nei materiali reali, in cui  $d < 4$  la teoria di campo medio non è valida all'interno della regione critica, definita dalla (3.29). Tale regione però, come detto, non ha carattere universale e in alcuni casi potrebbe essere piccola a tal punto da non essere accessibile sperimentalmente, il che potrebbe determinare un accordo sperimentale coi risultati trovati.

### 3.6 Transizione di primo ordine

Sin'ora si è assunto che il coefficiente quartico sia positivo  $B > 0$ , ma ciò non è sempre vero. Nel caso  $B < 0$  perché si possa avere un minimo in  $\eta = 0$  bisogna considerare necessariamente il termine al sesto ordine

$$\Phi(\eta, T) = \Phi_0 + \frac{1}{2}A(T)\eta^2 + \frac{1}{4}B\eta^4 + \frac{1}{6}C\eta^6 \quad (3.31)$$

$$\frac{\partial\Phi(\eta, T)}{\partial\eta} = A(T)\eta + B\eta^3 + C\eta^5 \quad (3.32)$$

$$\frac{\partial^2\Phi(\eta, T)}{\partial^2\eta} = A(T) + 3B(T, P)\eta^2 + 5\eta^4 \quad (3.33)$$

Gli estremi dell'energia libera sono

$$\eta_0 = 0 \quad \vee \quad \eta_{\pm}^2 = -\frac{B}{2C} \pm \frac{1}{C}\sqrt{\frac{B^2}{4} - AC} \quad (3.34)$$

e dalla (3.33) le condizioni di minimo corrispondenti sono

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial^2\Phi(\eta, T)}{\partial^2\eta} \Big|_{\eta_{\pm}^2} = 2\eta_{\pm}^2(B + 2C\eta_{\pm}^2) = 2\eta_{\pm}^2(\pm\sqrt{B^2 - AC}) > 0 \\ \frac{\partial^2\Phi(\eta, T)}{\partial^2\eta} \Big|_{\eta_0} = A \end{array} \right. \quad (3.35)$$

Finché  $A(T) = a(T - T_c) > 0$  si ha sempre il minimo in  $\eta = 0$ , inoltre si hanno altri due minimi definiti dall'equazione

$$\eta_{\pm}^2 = -\frac{B}{2C} \pm \frac{1}{C}\sqrt{\frac{B^2}{4} - AC} \quad (3.36)$$

Un andamento qualitativo del parametro d'ordine è riportato in Fig. (3.3).

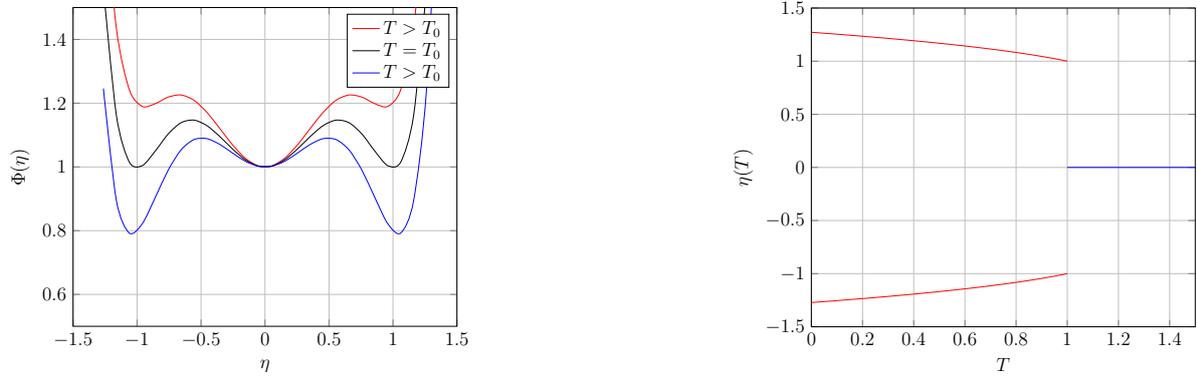


Figura 3.3: *Andamento qualitativo del potenziale termodinamico in funzione del parametro d'ordine e del parametro d'ordine in funzione della temperatura nel caso di transizioni di prima specie. Per semplicità sono stati scelti parametri  $\Phi_0, a, B, C, T_0$  unitari.*

I tre minimi, come si osserva in Fig. (3.3), non sono in generale degeneri, ma lo diventano ad una precisa temperatura  $T_0 > T_c$  definita da

$$\begin{aligned} \Phi(\eta_+^2, T) &= \Phi(\eta_0, T) \\ \frac{1}{2}A(T)\eta^2 + \frac{1}{4}B\eta^4 + \frac{1}{6}C\eta^6 &= 0 \\ \frac{1}{2}\eta_+^2\left(-\frac{1}{2}B\eta_+^2 - \frac{3}{3}C\eta_+^4\right) &= 0 \\ \eta_+^2 &= -\frac{3B}{4C} \end{aligned}$$

sostituendo la (3.36) otteniamo

$$B = -4\sqrt{\frac{1}{3}CA} \quad (3.37)$$

che determina una linea nel piano A-B di transizioni di prima specie. A questa temperatura, utilizzando l'ultima equazione

$$\eta_+^2|_{T_0} = \sqrt{\frac{3A}{C}} \quad (3.38)$$

dunque il parametro d'ordine subisce una discontinuità

$$\Delta\eta = 2\sqrt[4]{\frac{3A}{C}} \quad (3.39)$$

Il comportamento del sistema a  $T = T_0$  è determinato da come tale temperatura viene approssciata: se la temperatura iniziale è maggiore  $T_i > T_0$ , allora il sistema sarà stabile in  $\eta = 0$ , viceversa se la temperatura iniziale è minore  $T_i < T_0$ , allora il sistema sarà stabile in uno degli altri due minimi  $\eta = \eta_{\pm}^{\pm}$ .

# Capitolo 4

## Transizioni ferroelettriche

### 4.1 Introduzione

La teoria di Landau è uno strumento molto utile nella descrizione delle transizioni di fase, in quanto permette di ricavare grandezze termodinamiche accessibili sperimentalmente a partire da un approccio puramente macroscopico, evitando le complessità che deriverebbero da un'analisi dettagliata della struttura microscopica dei materiali, in particolare nel caso dei cristalli, in cui la geometria reticolare gioca un ruolo fondamentale.

D'altra parte bisogna considerare i limiti di applicabilità della teoria. In primo luogo per sua stessa costruzione si limita a considerare un intorno del punto critico, in quanto solo lì è lecito uno sviluppo dell'energia libera in serie di potenze del parametro d'ordine. In secondo luogo il criterio di Ginzburg (3.29) mostra che in tutti i materiali reali, in cui la dimensionalità  $d < 4$ , esiste sempre una regione critica in cui la teoria non è applicabile. Il modello di Ising (2), che tenta un approccio microscopico al problema delle transizioni ferromagnetiche, permette di capire a fondo il ruolo della dimensionalità in questo tipo di fenomeni. Essenzialmente la dimensionalità di un reticolo di atomi interagenti è legata al *numero di coordinazione*, o in altre parole, al numero di vicini  $n = 2^d$  con cui ogni atomo interagisce in modo diretto. Se questo numero è sufficientemente grande, l'interazione reciproca è sufficiente a far emergere un comportamento collettivo (o ordinato), in cui le fluttuazioni dei singoli atomi sono ininfluenti, in quanto fortemente correlate a quelle dei "vicini". È naturale dunque che la teoria si applichi bene a transizioni di fase in cui prevalgono le interazioni a lungo raggio, come le transizioni paraelettriche-ferroelettriche.

Il caso dei materiali ferroelettrici presenta diverse differenze rispetto a quello dei materiali ferromagnetici.

1. Interazioni a lungo range

L'interazione tra due dipoli elettrici è notevolmente maggiore di quella tra due momenti magnetici: si può stimare un rapporto tra le forze dipolari ferroelettriche

e ferromagnetiche dell'ordine di  $\alpha_F^{-2} \simeq (137)^2$  [4]. Per questo motivo una teoria di campo medio risulta più affidabile.

## 2. Effetto di schermatura

L'eventuale presenza di cariche libere all'interno del materiale porta al fenomeno della schermatura elettrostatica, che modifica i campi di interazione locale. Questo fenomeno è di particolare importanza nei dispositivi in cui è presente un'interfaccia tra un metallo e il cristallo ferroelettrico. La superficie del cristallo può infatti attrarre cariche libere dall'ambiente circostante per neutralizzare la densità di carica superficiale dovuta alla polarizzazione spontanea del materiale. Questo fenomeno naturalmente non ha un analogo magnetico a causa dell'assenza di monopoli magnetici liberi.

## 3. Ferroelasticità

I dipoli elettrici sono generati da spostamenti degli atomi del reticolo, dunque la formazione di una polarizzazione spontanea è sempre accompagnata da una deformazione del materiale: ferroelettricità e ferroelasticità sono fenomeni fortemente collegati [5]. E' quindi necessario introdurre nella trattazione i gradi di libertà elastici del materiale.

Come nel caso ferromagnetico, tutti i materiali ferroelettrici presentano diverse caratteristiche in comune. La differenza sostanziale, come accennato in precedenza, sta nel fatto che la geometria del reticolo cristallino del materiale è determinante nella transizione.

- Nella fase ferroelettrica il materiale mostra le proprietà di isteresi e saturazione, analoghe al caso ferromagnetico: anche in assenza di campo elettrico esterno il materiale presenta una polarizzazione spontanea.

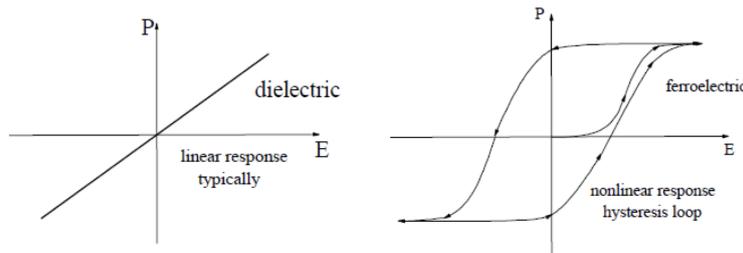


Figura 4.1: *Schema di un ciclo di isteresi ferroelettrico.*

- Al diminuire della temperatura la costante dielettrica

$$\epsilon = \epsilon_0(1 + \chi) \quad (4.1)$$

aumenta e raggiunge un picco ad una temperatura critica  $T_c$ . A questa temperatura inoltre il calore specifico ha una discontinuità finita. Per  $T > T_c$  la forma del cristallo si modifica e la simmetria del reticolo diminuisce.

- Il cristallo nella fase ferroelettrica si divide in domini con diversa direzione di polarizzazione spontanea.

Per comprendere questo fenomeno è sufficiente fare alcune considerazioni di natura elettrostatica, trascurando la deformazione del cristallo. Una disomogeneità nella polarizzazione  $\mathbf{P}(\mathbf{r})$  agisce infatti come densità di carica e una discontinuità attraverso una superficie dà luogo ad una densità di carica superficiale

$$\sigma = \mathbf{P} \cdot \hat{\mathbf{n}}, \quad \rho = -\nabla \cdot \mathbf{P}$$

Queste cariche generano campi elettrici, sia interni che esterni al materiale, i quali accumulano energia elettromagnetica. Il sistema tenderà dunque a minimizzare la propria energia riducendo, per quanto possibile, questo accumulo di carica superficiale. Ad esempio nel caso di un film sottile la direzione privilegiata della polarizzazione sarà semplicemente quella parallela al piano, in modo che l'accumulo di carica superficiale sia pressoché trascurabile. Nel caso di un cristallo, si formeranno dei domini orientati in modo tale da permettere che il vettore polarizzazione sia sempre parallelo alle superfici. L'accumulo di carica sull'interfaccia di due domini è

$$\sigma = (\mathbf{P}_1 - \mathbf{P}_2) \cdot \hat{\mathbf{n}}$$

L'interfaccia ideale tra due domini è quella in cui la carica superficiale si annulla totalmente, come illustrato in Fig. (4.2).

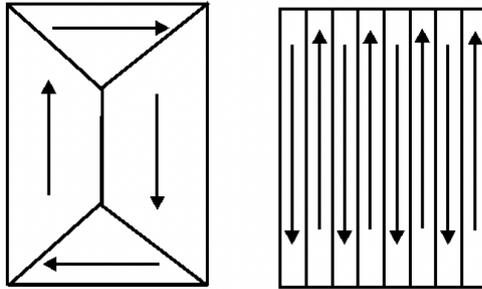


Figura 4.2: *Esempio di domini ideali di un cristallo cubico: a sinistra in assenza di deformazioni, a destra nel caso in cui la deformazione gioca un ruolo fondamentale.*

Senza entrare nel dettaglio, è da notare che introducendo i gradi di libertà elastici la deformazione del cristallo aumenta notevolmente la complessità del problema, in quanto la formazione di domini genera in modo automatico disomogeneità nei campi di deformazione  $\sigma_{ij}(\mathbf{r})$ , i quali però devono assicurare la continuità del campo di spostamento  $\mathbf{u}$ . Questo comporta dei vincoli sulla formazione dei domini [4].

- Le deformazioni del cristallo sono molto piccole: spesso le variazioni di lunghezza sono inferiori all'unità atomica, mentre le deformazioni angolari (di taglio) sono solitamente inferiori al grado.
- Spesso sono presenti ulteriori temperature di transizione, ad esempio il tartrato di sodio e potassio, o *sale di Rochelle*, abbassando ulteriormente la temperatura torna nella configurazione normale, mentre il  $BaTiO_3$  presenta due ulteriori temperature di transizione.

## 4.2 Effetti della deformazione

La teoria di Landau permette di implementare in modo semplice questi gradi di libertà elastici aggiungendo allo sviluppo dell'energia libera dei termini dipendenti dalla deformazione. La deformazione in un solido è rappresentata da un tensore di rango 2 simmetrico, le cui componenti indicano come lo spostamento  $\mathbf{u}$  di un punto del solido varia con la posizione  $\mathbf{x}$

$$\sigma_{ij} = \frac{1}{2} \left( \frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right) \quad (4.2)$$

Le componenti diagonali contengono le informazioni relative alla variazione del volume del solido:  $\sigma_{ii} = \delta s/s_0$  indica la variazione relativa di lunghezza di un segmento materiale disposto lungo un asse coordinato; la traccia indica la variazione relativa di volume rispetto alla configurazione di riferimento  $Tr(\sigma) = \delta V/V_0$ . Le componenti non diagonali, dette di taglio, forniscono invece informazioni sulla variazione della forma del solido (in particolare sugli angoli di rotazione degli assi coordinati rispetto alla configurazione iniziale).

I termini di accoppiamento tra la polarizzazione e la deformazione di cui bisogna tener conto dipendono naturalmente dalle simmetrie del problema, dunque dal particolare solido considerato. Uno degli esempi più noti è il caso del titanato di bario  $BaTiO_3$ , in quanto, nella fase paraelettrica, presenta una struttura cristallina cubica, che è la più semplice da un punto di vista simmetrico. Nella fase ferroelettrica la polarizzazione spontanea punta lungo una delle sei direzioni coordinate e rompe la simmetria di rotazione del reticolo, che passa da una configurazione cubica ad una configurazione tetragonale (vedi Fig. (4.3)).

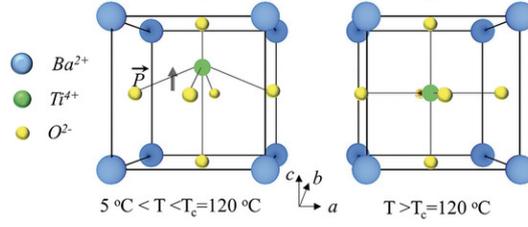


Figura 4.3: *Transizione ferroelettrica del BaTiO<sub>3</sub>.*

Dato che il segno della deformazione  $\sigma_{ii}$  indica se nella direzione considerata si ha un allungamento o un accorciamento, il primo termine di accoppiamento di cui tener conto sarà lineare nella deformazione. La simmetria del reticolo inoltre assicura invarianza rispetto al verso della polarizzazione, dunque tale termine sarà quadratico in  $P$ . Consideriamo inizialmente il caso unidimensionale di un materiale uniforme, dunque  $\sigma$  e  $P$  come grandezze scalari indipendenti dalla posizione. Per quanto detto, l'energia libera, omettendo la dipendenza dalle variabili esterne ( $P, T$ ), si sviluppa nella forma

$$\Phi(P, \sigma) = \Phi(P, 0) + Q\sigma P^2 + \frac{1}{2}K\sigma^2 - \sigma\tau \quad (4.3)$$

$$\frac{\partial\Phi(P, \sigma)}{\partial\sigma} = K\sigma + QP^2 - \tau \quad (4.4)$$

$$\frac{\partial^2\Phi(P, \sigma)}{\partial\sigma^2} = K \quad (4.5)$$

dove  $\Phi(P, 0)$  avrà una forma analoga alla (3.9)

$$\Phi(P, 0) = a(T_c - T)P^2 + BP^4 + CP^6 - EP$$

$\tau$  rappresenta un eventuale sforzo esterno applicato <sup>1</sup>.

- Se la polarizzazione è nulla, il comportamento all'equilibrio è determinato dalla legge di Hooke

$$\tau = K\sigma$$

- Naturalmente nel caso in cui al cristallo sia impedito di subire deformazioni, ad esempio se bloccato dall'ambiente esterno, l'energia libera è nella semplice forma (3.9).

- In assenza di sforzi esterni, l'equilibrio porta a

$$\sigma = -\frac{Q}{K}P^2$$

<sup>1</sup>nel caso tridimensionale è naturalmente il tensore degli sforzi  $\tau_{ij}$

dunque compare una deformazione spontanea proporzionale al quadrato della polarizzazione. Sostituendo tale valore nel termine di accoppiamento dell'energia libera (4.3) si ottiene

$$\Phi(P, \sigma) = a(T_c - T)P^2 + \left( B - \frac{Q^2}{K} \right) P^4 + CP^6 - EP \quad (4.6)$$

L'unica differenza dal sistema in assenza di deformazioni è una riduzione del coefficiente quartico. Se  $(\frac{Q^2}{K} > B > 0)$  la transizione, inizialmente continua, diventa di primo ordine. Se invece  $B < 0$  la transizione era già di primo ordine (vedi (3.6): in questo caso la temperatura di transizione  $T_0$  aumenta.

Senza entrare nel dettaglio [4], è immediato concludere che la deformazione del materiale gioca un ruolo fondamentale nello studio delle transizioni ferroelettriche.

### 4.3 BaTiO<sub>3</sub>

Il titanato di bario è uno dei materiali ferroelettrici più studiati, in quanto, come accennato, ha una struttura cristallina molto semplice. La sua particolare stabilità chimica e meccanica, unita al fatto che a temperatura ambiente esibisce già le proprietà ferroelettriche, rendono questo materiale molto interessante da un punto di vista delle applicazioni pratiche.

#### 1. Struttura cristallina

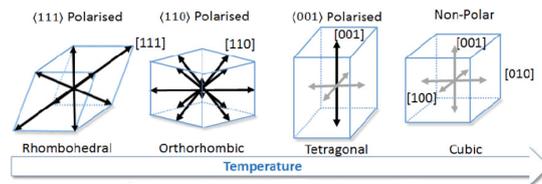


Figura 4.4: *Transizioni del BaTiO<sub>3</sub> in sequenza*

- Al di sopra del punto critico il cristallo ha una struttura cubica: gli ioni  $Ba^{2+}$  sono disposti ai vertici del cubo, gli ioni  $O^{2-}$  al centro delle sei facce, mentre un singolo ione  $Ti^{4+}$  si trova al centro del reticolo.
- Al di sotto di  $T_{c1} = 120^\circ\text{C}$  il reticolo passa repentinamente ad una forma tetragonale, come mostrato in Fig. (4.3) : uno degli assi ( $c$ ) si allunga mentre gli altri due ( $a, b$ ) si accorciano. Sperimentalmente si misura una discontinuità nel rapporto  $c/b$  da 1 a 1.005. La polarizzazione è diretta lungo l'asse ( $c$ ),  $\vec{P} = (1, 0, 0)$

- A  $T_{c2} = -10^\circ\text{C}$  la struttura cambia nuovamente: il cristallo diventa *ortorombico*. L'asse (z) si accorcia mentre uno degli altri due (y) si allunga, sin quando  $(c) = (b) \neq (a)$ . Il piano  $(b-c)$ , subisce una deformazione di taglio di  $14'$ . La polarizzazione è ora diretta lungo la diagonale del piano  $(b-c)$ ,  $\hat{\mathbf{P}} = (1, 0, 1)$
- A  $T_{c3} = -70^\circ\text{C}$  si misura un'ulteriore transizione ad una struttura *romboedrica*, dunque  $(a) = (b) = (c)$ , e la polarizzazione è diretta lungo la diagonale,  $\hat{\mathbf{P}} = (1, 1, 1)$

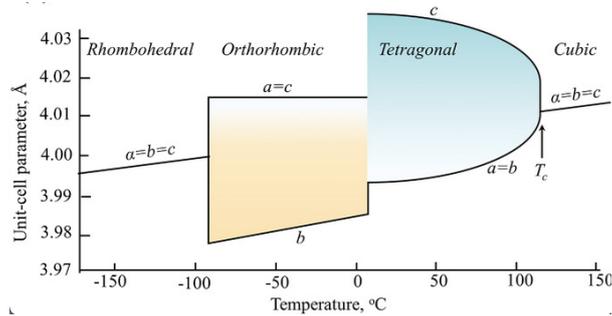


Figura 4.5: Distanze reticolari del  $\text{BaTiO}_3$  in funzione della temperatura.

## 2. Calore specifico

Si misura una discontinuità del calore specifico in corrispondenza delle transizioni. In particolare nella prima, a  $T_{c1} = 120^\circ\text{C}$ ,  $\Delta C_{P1} \simeq 47 \text{ cal/mole}$ , mentre nella seconda, a  $T_{c2} = -10^\circ\text{C}$ , la discontinuità è più ridotta,  $\Delta C_{P2} \simeq 16 \text{ cal/mole}$

## 3. Polarizzazione spontanea

Una misura diretta della polarizzazione spontanea risulta complicata in quanto molto piccola. Applicando campi elettrici sufficientemente grandi la risposta della polarizzazione diventa lineare <sup>2</sup> e, attraverso un'estrapolazione dei dati sperimentali, si stima una polarizzazione spontanea dell'ordine dei  $0.15 \text{ C/m}^2$

Alternativamente, utilizzando misure diffrattometriche, è possibile calcolare il valore della polarizzazione spontanea della fase tetragonale in modo indiretto, conoscendo spostamenti degli atomi nel reticolo nella transizione.

<sup>2</sup>Nei dielettrici lineari la risposta della polarizzazione a campi esterni è  $P_i = \epsilon_0 \chi_{ij} E_j$

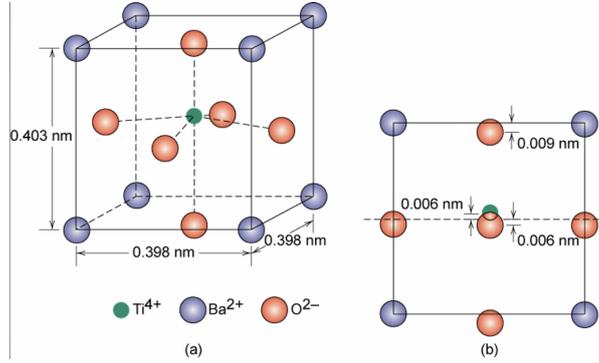


Figura 4.6: *Modifiche strutturali in una cella reticolare a seguito della transizione di fase cubico-tetragonale.*

La polarizzazione è il momento di dipolo netto per unità di volume.

$$\mathbf{P}_{\Delta V} = \frac{\sum_i q_i \mathbf{d}_i}{\Delta V} \quad (4.7)$$

Dalla Fig.(4.6), il momento di dipolo netto nella direzione  $\mathbf{z}$  risulta

$$p_z = 2 \cdot \frac{(-2e)}{2} \cdot (-0.009nm) + 4 \cdot \frac{(-2e)}{2} \cdot (-0.006nm) + (+4e) \cdot (+0.006nm) = 1.047 \cdot 10^{-29} Cm$$

dove lo ione  $Ti^{4+}$  è l'unico che è totalmente contenuto nella cella, mentre in prima approssimazione gli ioni  $O^{2-}$  dividono la propria carica tra le due celle adiacenti, da cui il fattore  $1/2$ .

Dal volume della cella reticolare

$$\Delta V_{cel} = (0.398) \cdot (0.398) \cdot (0.403) \cdot 10^{-27} m^3$$

otteniamo la polarizzazione spontanea

$$P_z = \frac{p_z}{\Delta V_{cel}} = 0.165 \text{ C/m}^2 \quad (4.8)$$

#### 4. Costante dielettrica

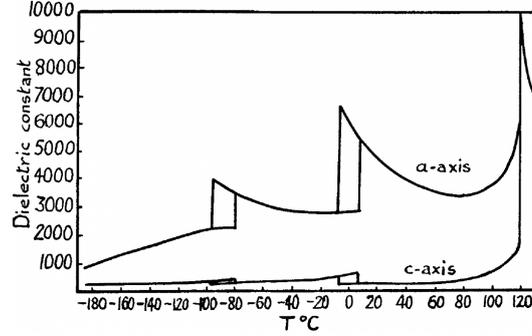


Figura 4.7: Costante dielettrica di cristalli di  $BaTiO_3$  con domini orientati parallelamente.

Al di sopra del primo punto di transizione  $T_{c1} = 120^\circ\text{C}$  il reticolo è cubico e per simmetria la costante dielettrica è isotropa. I risultati sperimentali sono in accordo con la legge di Curie-Weiss

$$\epsilon(T) = \frac{A}{T - T_0} + \epsilon_0 \quad (4.9)$$

dove  $A \simeq 5000^\circ\text{C}$  è molto grande. Nelle fasi ferroelettriche il cristallo non ha più simmetria cubica. Misure della costante dielettrica lungo i 3 assi  $\epsilon_{ii}$ ,  $i = 1, 2, 3$  sono complicate, a causa della formazione di domini orientati in modo diverso. Applicando però campi elettrici sufficientemente grandi è possibile forzarne l'orientamento durante la formazione. I risultati sperimentali sono riportati in Fig. (4.7). Si osserva come in corrispondenza delle tre transizioni la costante dielettrica subisce una discontinuità finita, comportamento tipico di una transizione al primo ordine (vedi 3.6).

## 4.4 Teoria di Devonshire

Applicando la teoria fenomenologica di Landau è possibile dare una spiegazione alle tre transizioni successive osservate nel  $BaTiO_3$ . Nel seguito verrà esposta una parte della teoria fenomenologica di Devonshire [6], [7]. L'idea è utilizzare i dati sperimentali, come le temperature di transizione, il valore della costante dielettrica nella regione cubica o il valore di saturazione spontanea nella prima transizione, per ottenere dei valori ragionevoli dei coefficienti di espansione dell'energia libera. In questo modo, come vedremo, si è in grado di predire gli andamenti della polarizzazione e della suscettività elettrica in funzione della temperatura. Le variabili termodinamiche che si prendono in considerazione sono la temperatura ( $T$ ), la polarizzazione ( $P_i$ ) e la deformazione ( $\sigma_{ij}$ ), infine il campo elettrico applicato ( $E_i$ ) e gli sforzi esterni ( $\tau_{ij}$ ). Un possibile *Ansatz* per lo sviluppo dell'energia libera, che è sempre esprimibile in funzione di 10 variabili, utilizza le variabili "interne"  $T$ , ( $P_i$ ) e ( $\sigma_{ij}$ ).

In questa trattazione si considera il caso in cui la deformazione è identicamente nulla  $\sigma_{ij} = 0$ , che si assume essere un equilibrio stabile del materiale.

$$\begin{aligned} \Phi = & \frac{1}{2}A(T) (P_x^2 + P_y^2 + P_z^2) + \frac{1}{4}B (P_x^4 + P_y^4 + P_z^4) + \\ & + \frac{1}{2}B' (P_x^2 P_y^2 + P_x^2 P_z^2 + P_y^2 P_z^2) + \frac{1}{6}C (P_x^6 + P_y^6 + P_z^6) \end{aligned} \quad (4.10)$$

L'equilibrio termodinamico è determinato da tre equazioni del tipo:

$$\frac{\partial \Phi}{\partial P_x} = E_x = AP_x + BP_x^3 + B'P_x(P_y^2 + P_z^2) + CP_x^5 \quad (4.11)$$

Notiamo quindi che  $A = \chi^{-1}$  è il reciproco della suscettività quando la polarizzazione è nulla. Pertanto è misurabile sperimentalmente nella regione cubica, al di sopra della prima transizione. Si misura infatti un andamento  $A(T)$  lineare che, da un'estrapolazione, mostra uno 0 appena sotto la temperatura critica della prima transizione  $T_{c1} = 120^\circ\text{C}$ , che risulta pertanto di prima specie. Si assume infine  $B < 0$ ,  $B' > 0$ .

### 4.4.1 Polarizzazione

In assenza di campo elettrico otteniamo il seguente set di equazioni

$$\frac{\partial \Phi}{\partial P_{x_i}} = 0 \leftrightarrow \begin{cases} P_x = 0 & \vee & A + BP_x^2 + B'(P_y^2 + P_z^2) + CP_x^4 = 0 \\ P_y = 0 & \vee & A + BP_y^2 + B'(P_x^2 + P_z^2) + CP_y^4 = 0 \\ P_z = 0 & \vee & A + BP_z^2 + B'(P_x^2 + P_y^2) + CP_z^4 = 0 \end{cases} \quad (4.12)$$

che presenta quattro set di soluzioni che corrispondono ad un minimo del potenziale

$$\left\{ \begin{array}{l} (a) \quad P_x = P_y = P_z = 0 \\ (b) \quad P_x = P_y = 0 \quad \wedge \quad A + BP_z^2 + CP_z^4 = 0 \\ (c) \quad P_x = 0 \quad \wedge \quad P_y = P_z \quad \wedge \quad A + (B + B')P_z^2 + CP_z^4 = 0 \\ (d) \quad P_x = P_y = P_z \quad \wedge \quad A + (B + 2B')P_z^2 + CP_z^4 = 0 \end{array} \right. \quad (4.13)$$

Naturalmente le 3 direzioni sono interscambiabili, dunque otteniamo le stesse equazioni anche nelle altre due componenti della polarizzazione. Sostituendo le (4.13) nella (4.10) otteniamo i valori di energia libera corrispondenti.

$$\left\{ \begin{array}{l} (a) \quad \Phi = 0 \\ (b) \quad \Phi = \frac{1}{2}AP_z^2 + \frac{1}{4}BP_z^4 + \frac{1}{6}CP_z^6 \\ (c) \quad \Phi = AP_z^2 + \frac{1}{2}(B + B')P_z^4 + \frac{1}{3}CP_z^6 \\ (d) \quad \Phi = \frac{3}{2}AP_z^2 + \frac{3}{4}(B + 2B')P_z^4 + \frac{1}{2}CP_z^6 \end{array} \right. \quad (4.14)$$

Perchè tali punti siano dei minimi, devono essere soddisfatte

$$\left\{ \begin{array}{l} (a) \quad A > 0 \\ (b) \quad A + B'P_z^2 > 0 \quad \wedge \quad \frac{1}{2}B + CP_z^2 > 0 \\ (c) \quad A + 2B'P_z^2 > 0 \quad \wedge \quad \frac{1}{2}B + CP_z^2 > 0 \\ (d) \quad \frac{1}{2}B + CP_z^2 > 0 \end{array} \right. \quad (4.15)$$

L'energia libera può avere più di un minimo, pertanto bisogna determinare quale sia quello più stabile. Plottando l'energia libera in funzione di  $A(T)$ , per  $B$  e  $B'$  fissati, vediamo che il minimo assoluto è inizialmente lo zero, determinato dalle eq. (a). Al diminuire della temperatura il minimo viene determinato successivamente dalle eq. (b), (c), (d).

Quando il minimo (b) è uguale ad (a) sono soddisfatte, dalle (4.14) e (4.13) (b)

$$\left\{ \begin{array}{l} \Phi = \frac{1}{2}AP_z^2 + \frac{1}{4}BP_z^4 + \frac{1}{6}CP_z^6 = 0 \\ A + BP_z^2 + CP_z^4 = 0 \end{array} \right. \quad (4.16)$$

Risolvendo questo sistema, otteniamo

$$\begin{cases} C = 3A_0/P_1^4 \\ B = -4A_0/P_1^2 \end{cases} \quad (4.17)$$

dove denotiamo con  $A = A_0 = \chi_0^{-1}$  e  $P_z = P_1$  i valori che soddisfano tale condizione. A questo punto, assumendo che i valori di  $B$  e  $C$  siano indipendenti dalla temperatura e determinati dalla (4.17), avendo assunto  $B' < 0$ , possiamo riesprimere in tutta generalità le grandezze d'interesse nel seguente modo:

$$B' = -\alpha B = 4\alpha A_0/P_1^2 \quad P_{x_i}^2 = x_i P_1^2 \quad A(T) = tA_0 \quad (4.18)$$

dove  $t$  si assume essere una funzione lineare della temperatura. Sostituendo queste espressioni nelle (4.13) (4.14), otteniamo delle equazioni che dipendono solo da due variabili e un parametro: il coefficiente di proporzionalità  $z = P_1/P_z$ ,  $t$  e  $\alpha$ .

$$\begin{cases} (a) & x = y = z = 0 \\ (b) & x = y = 0 \quad \wedge \quad 3z^2 - 4z + t = 0 \\ (c) & x = 0 \quad \wedge \quad y = z \quad \wedge \quad 3z^2 - 4z + t = 0 \\ (d) & x = y = z \quad \wedge \quad 3z^2 + 4(-1 - 2\alpha)z + t = 0 \end{cases} \quad (4.19)$$

$$\begin{cases} (a) & \Phi = 0 \\ (b) & \Phi = A_0 P_1^2 \left( \frac{1}{2} z^3 - z^2 + \frac{1}{2} z t \right) \\ (c) & \Phi = A_0 P_1^2 (z^3 + 2(-1 + \alpha)z^2 + z t) \\ (d) & \Phi = A_0 P_1^2 \left( \frac{3}{2} z^3 + 3(-1 + 2\alpha)z^2 + \frac{1}{2} z t \right) \end{cases} \quad (4.20)$$

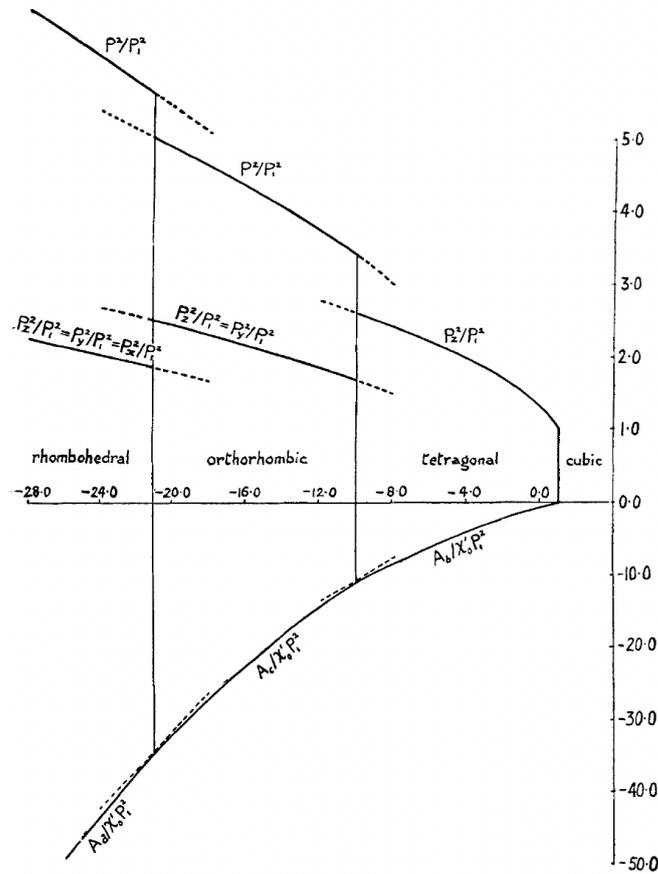


Figura 4.8: *Andamenti teorici della polarizzazione e energia libera in funzione della temperatura.*

Dalle (4.19) è chiaro che l'equilibrio del sistema passa da una polarizzazione nulla (a), ad una polarizzazione non nulla (b) che punta nella direzione (0,0,1), poi nella direzione (0,1,1), dunque lungo la diagonale di uno spigolo del cubo (c), e infine della direzione (1,1,1), lungo la diagonale del cubo stesso (d). Le stesse equazioni indicano che  $z$  subisce delle discontinuità nei 3 punti di transizione, che sono pertanto del primo ordine.

#### 4.4.2 Coefficienti di espansione

Per un'analisi quantitativa è necessario, sulla base dei risultati sperimentali, determinare i valori delle costanti utilizzate e quindi dei coefficienti di espansione dell'energia libera.

- Parametro  $t$   
 Abbiamo definito  $A(T) = tA_0$ , dunque nel punto di transizione  $t = 1$ . Inoltre sperimentalmente l'inverso della suscettività è lineare nella temperatura. Queste

considerazioni portano alla forma

$$t = \frac{T - T_0}{T_{c_1} - T_0} \quad (4.21)$$

dove  $T_0$  è la temperatura alla quale l'inverso della suscettività si annulla  $A(T) = \chi^{-1}(T) = 0$ , dunque è misurabile sperimentalmente attraverso un'estrapolazione dell'andamento lineare nella fase cubica.

- Costante  $A_0 = \chi_0^{-1}$

$$\chi^{-1} = t\chi_0^{-1} = \frac{\chi_0^{-1}}{T_{c_1} - T_0}(T - T_0) \quad (4.22)$$

Sperimentalmente  $T_{c_1} - T_0 \simeq 10^\circ\text{C}$ , mentre la slope dell'andamento (4.22) risulta  $\sim 1 \cdot 10^{-4}$ , da cui

$$A_0 = \chi_0^{-1} \simeq 1 \cdot 10^{-3} \quad (4.23)$$

- Polarizzazione

Il valore  $P_1$  si determina dal valore sperimentale di polarizzazione spontanea nella fase tetragonale, ossia  $P_z \simeq 16\text{mC}/\text{cm}^2$ . Dalle equazioni (4.18) e (4.19) otteniamo

$$P_1 \simeq 10 \text{ mC}/\text{cm}^2 \quad (4.24)$$

- Costante  $\alpha$  si determina in modo tale che le temperature delle due transizioni successive coincidano con i valori sperimentali  $T_{c_2} = -10^\circ\text{C}$  e  $T_{c_2} = -70^\circ\text{C}$ . Questo valore si trova essere

$$\alpha \simeq 1.2 \quad (4.25)$$

- Sostituendo questi valori nelle (4.18), (4.17) si ottengono i coefficienti di espansione dell'energia libera

$$\left\{ \begin{array}{l} B = -4.4 \cdot 10^{-12} \\ B' = -5.3 \cdot 10^{-12} \\ C = 3.7 \cdot 10^{-21} \end{array} \right. \quad (4.26)$$

In Fig. (4.8) vengono graficati gli andamenti di  $z = P_z^2/P_1^2$  e  $\Phi/(A_0P_1^2)$  in funzione della temperatura con  $\alpha = 1.2$ . Si osservano discontinuità finite delle componenti della polarizzazione in corrispondenza dei tre punti critici, tipiche di transizioni di prima specie (vedi (3.3)). L'energia libera corrispondente ai valori trovati (4.30) è naturalmente una funzione decrescente della temperatura, ad indicare lo spostamento verso zone di maggior equilibrio.

### 4.4.3 Costante dielettrica

Per piccoli valori di campo elettrico e polarizzazioni, valgono le relazioni lineari

$$E_x = \chi_{xx}^{-1}P_x + \chi_{xy}^{-1}P_y + \chi_{xz}^{-1}P_z \quad P_x = \chi_{xx}E_x + \chi_{xy}E_y + \chi_{xz}E_z \quad (4.27)$$

e le analoghe per le altre componenti, dove

$$\chi_{ij}^{-1} = \frac{\partial E_i}{\partial P_j} = \frac{\partial^2 \Phi}{\partial P_j \partial P_i} \quad (4.28)$$

è l'inverso della suscettività. Derivando l'energia libera (4.10) otteniamo

$$\begin{cases} \chi_{zz}^{-1} = A + 3BP_z^2 + B'(P_x^2 + P_y^2) + 5CP_z^4 \\ \chi_{xy}^{-1} = 2B'P_xP_y \end{cases} \quad (4.29)$$

e sostituendo i parametri (4.18), (4.17)

$$\begin{cases} \chi_{zz}^{-1} = A_0(t - 12z + 4\alpha(x + y) + 15z^2) \\ \chi_{xy}^{-1} = 4\alpha A_0(xy)^{\frac{1}{2}} \end{cases} \quad (4.30)$$

Espressioni analoghe si trovano per le altre componenti. Considerando ora in sequenza le 4 fasi trovate, determinate dalle condizioni (4.19), otteniamo

$$\left\{ \begin{array}{l} (a) \quad \chi_{xx}^{-1} = \chi_{yy}^{-1} = \chi_{zz}^{-1} = A_0t \\ \quad \chi_{xz}^{-1} = \chi_{xy}^{-1} = \chi_{yz}^{-1} = 0 \\ (b) \quad \chi_{xx}^{-1} = \chi_{yy}^{-1} = A_0(t + 4\alpha z) \\ \quad \chi_{zz}^{-1} = A_0(t - 12z + 15z^2) \\ \quad \chi_{xz}^{-1} = \chi_{xy}^{-1} = \chi_{yz}^{-1} = 0 \\ (c) \quad \chi_{xx}^{-1} = A_0(t + 8\alpha z) \\ \quad \chi_{zz}^{-1} = \chi_{yy}^{-1} = A_0(t + (4\alpha - 12)z + 15z^2) \\ \quad \chi_{xy}^{-1} = \chi_{xz}^{-1} = 0 \\ \quad \chi_{yz}^{-1} = 4A_0\alpha z \\ (d) \quad \chi_{xx}^{-1} = \chi_{yy}^{-1} = \chi_{zz}^{-1} = A_0(t + (8\alpha - 12)z + 15z^2) \\ \quad \chi_{xz}^{-1} = \chi_{xy}^{-1} = \chi_{yz}^{-1} = 4A_0\alpha z \end{array} \right. \quad (4.31)$$

Vediamo quindi che nelle prime due fasi, quella cubica (a) e quella tetraedrica (b), l'inverso della suscettività è diagonale: le direzioni principali sono quelle degli assi coordinati, mentre non lo sono nelle ultime due fasi.

Nella fase ortorombica (c) le direzioni principali sono l'asse x e le due diagonali nel piano y-z. In queste direzioni si ha

$$\left\{ \begin{array}{l} \chi_{xx}^{-1} = A_0(t + 8\alpha z) \\ (c) \quad \chi_{\beta\beta}^{-1} = \chi_{zz}^{-1} + \chi_{yz}^{-1} = A_0(t + (8\alpha - 12)z + 15z^2) \\ \chi_{\gamma\gamma}^{-1} = \chi_{zz}^{-1} - \chi_{yz}^{-1} = A_0(t - 12z + 15z^2) \end{array} \right. \quad (4.32)$$

dove  $\chi_{\beta\beta}^{-1}$  è il reciproco della suscettività nella direzione di polarizzazione.

Nella fase romboedrica (d) le direzioni principali sono una diagonale della cella reticolare e le direzioni ad essa perpendicolari.

$$\left\{ \begin{array}{l} (d) \quad \chi_{\alpha\alpha}^{-1} = \chi_{zz}^{-1} + 2\chi_{yz}^{-1} = A_0(t + (16\alpha - 12)z + 15z^2) \\ \chi_{\delta\delta}^{-1} = \chi_{zz}^{-1} - \chi_{yz}^{-1} = A_0(t + (4\alpha - 12)z + 15z^2) \end{array} \right. \quad (4.33)$$

dove  $\chi_{\alpha\alpha}^{-1}$  è il reciproco della suscettività nella direzione di polarizzazione, mentre  $\chi_{\delta\delta}^{-1}$  è la stessa in tutte le direzioni perpendicolari.

A questo punto, utilizzando i valori delle costanti (4.4.2) determinati precedentemente, è possibile ottenere l'andamento della costante dielettrica in funzione della temperatura

$$\epsilon(T) = 1 + 4\pi\chi(T) \quad (4.34)$$

Tale andamento, riportato in Fig.(4.9), è da confrontare coi risultati sperimentali in Fig. (4.7).

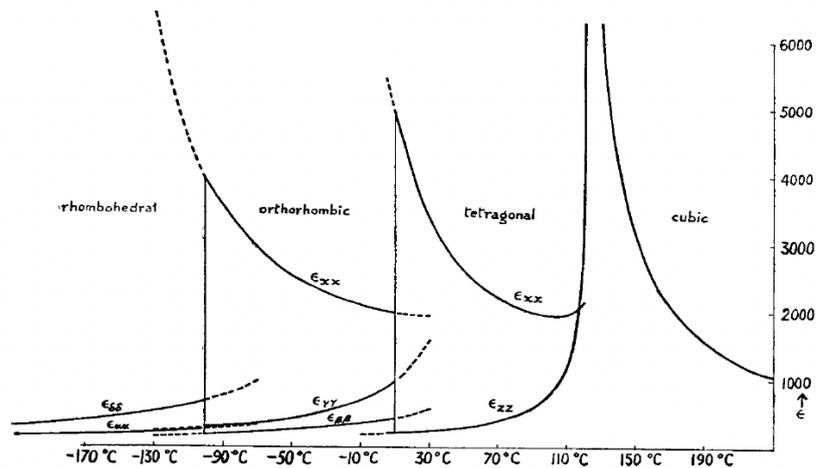


Figura 4.9: Andamenti teorici della costante dielettrica nelle direzioni principali, in funzione della temperatura.

Qualitativamente gli andamenti sono coerenti, ma non c'è accordo numerico.

- Nella regione tetragonale  $\epsilon_a = \epsilon_{xx}$  e  $\epsilon_c = \epsilon_{zz}$  corrispondono alle direzioni principali. L'andamento coincide qualitativamente con quello sperimentale.
- Nella regione ortorombica dalle (4.32) ci si aspetta

$$\epsilon_c = \epsilon_{zz} = \frac{1}{2} (\epsilon_{\beta\beta} + 2\epsilon_{\gamma\gamma})$$

mentre  $\epsilon_a = \epsilon_{xx}$  dev'essere una media delle tre. Vediamo che l'andamento coincide qualitativamente con quello sperimentale.

- Nella regione romboedrica ci si aspetta dalle (4.33)

$$\epsilon_a = \epsilon_c = \epsilon_{zz} = \frac{1}{3} (\epsilon_{\alpha\alpha} + 2\epsilon_{\delta\delta})$$

Notiamo però dalla Fig. (4.7) che  $\epsilon_a$  risulta molto superiore a  $\epsilon_c$ . Una possibile spiegazione sta nel fatto che la misura delle componenti della costante dielettrica richiede l'applicazione di campi elettrici intensi, che forzano l'orientazione dei domini durante la loro formazione. Questo potrebbe causare un'alterazione della polarizzazione nella direzione (a), che senza forzature esterne sarebbe orientata in modo casuale (positiva o negativa), da cui un incremento di  $\epsilon_a$ .

# Capitolo 5

## Teoria del funzionale della densità

### 5.1 Introduzione

Nei capitoli precedenti si è visto come la teoria Ginzburg-Landau permetta lo studio delle transizioni di fase di primo e secondo ordine utilizzando l'approssimazione di campo medio, dunque attraverso una rappresentazione *coarse-grained* del materiale che ne ignora totalmente la struttura microscopica. Uno studio di tipo quantitativo richiede però un approccio strettamente fenomenologico, come visto nel caso delle transizioni del  $BaTiO_3$ : per ottenere gli andamenti teorici delle grandezze termodinamiche di interesse in funzione della temperatura sono stati utilizzati numerosi dati sperimentali, come le temperature di transizione, il valore della polarizzazione spontanea e l'andamento sperimentale della costante dielettrica.

Un approccio complementare al problema è l'utilizzo di modelli *a primi principi*, che utilizzano la strategia opposta: conoscendo la struttura microscopica del materiale, quindi quali atomi lo compongono e la loro disposizione spaziale, è possibile in linea di principio calcolare tutte le grandezze fisiche d'interesse utilizzando la meccanica quantistica. Tale modellizzazione, basata essenzialmente sulla risoluzione (approssimata) dell'equazione di Schrödinger a molti corpi, richiede naturalmente l'utilizzo di numerose tecniche sia per quanto riguarda l'aspetto teorico che computazionale. La maggior parte di queste si basano sulla *DFT* (Density Functional Theory), nata nel 1964 con la pubblicazione del noto manoscritto di Hohenberg e Kohn [8]. Il successo della teoria sta in larga parte nella sua semplicità a livello teorico, oltre che nell'enorme sviluppo dei software di calcolo degli ultimi decenni.

## 5.2 Equazione di Schrödinger a molti corpi

In linea di principio è possibile trovare una soluzione numerica dell'equazione di Schrödinger di un sistema di atomi interagenti conoscendo semplicemente le masse nucleari  $M_I$  e i numeri atomici  $Z_I$  in gioco <sup>1</sup>

$$\left( -\sum_i \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_I \frac{1}{2} \frac{\nabla_I^2}{M_I} - \sum_{i,I} \frac{Z_I}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I|} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{r_{ij}} + \frac{1}{2} \sum_{I \neq J} \frac{Z_I Z_J}{R_{IJ}} \right) \Psi = E_T \Psi \quad (5.1)$$

dove  $i = 1 \dots N$  indicizza gli elettroni mentre  $I = 1 \dots M$  indicizza i nuclei e  $\Psi = \Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N, \mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_M)$  è la funzione d'onda del sistema. Nella maggior parte dei casi i termini da includere nel calcolo sono estremamente numerosi, basti pensare che in un solido metallico come il rame la densità dei soli elettroni di conduzione è  $\sim 8.5 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ . Per questo motivo si ricorre ad una serie di approssimazioni, che possono risultare più o meno accurate in base al problema in esame.

### 1. Born-Oppenheimer

Considerando la differenza tra le masse in gioco  $m_i/M_I \in [10^{-5}, 10^{-3}]$ , risulta ragionevole disaccoppiare la dinamica degli elettroni da quella dei nuclei

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N, \mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_M) = \Psi_e(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) \Psi_n(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_M) \quad (5.2)$$

Questo permette di risolvere l'equazione per gli elettroni trattando le coordinate nucleari come parametri e infine risolvere la parte nucleare. Tale approssimazione risulta molto utile nello studio dei legami molecolari, in cui gli atomi in gioco sono relativamente pochi.

### 2. Clamped-Nuclei

Nel caso dei solidi è valida un'ulteriore approssimazione, ossia considerare i nuclei come particelle immobili. Sotto tale ipotesi l'interazione coulombiana nucleare si riduce ad una costante (che possiamo inglobare nell'energia). L'equazione 5.1 si riduce alle sole  $3^n$  variabili relative agli elettroni

$$\left( -\sum_i \frac{1}{2} \nabla_i^2 + \sum_i V_n(\mathbf{r}_i) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{r_{ij}} \right) \Psi = \hat{H}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) \Psi = E_T \Psi \quad (5.3)$$

dove  $V_n(\mathbf{r}_i) = -\sum_I \frac{Z_I}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I|}$  è il potenziale coulombiano di interazione  $e^-$ -nucleo e la funzione d'onda si riduce a quella elettronica  $\Psi = \Psi_e(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$ .

$$\hat{H}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = \sum_i \hat{H}_0(\mathbf{r}_i) + \hat{H}_{int} \quad (5.4)$$

---

<sup>1</sup>in seguito si utilizza per convenienza il sistema di unità atomiche

L' hamiltoniano è ora scomponibile in  $N$  hamiltoniani di singolo-elettrone

$$\hat{H}_0(\mathbf{r}_i) = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 + V_n(\mathbf{r}_i) \quad (5.5)$$

e una parte di interazione

$$\hat{H}_{int} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{r_{ij}} \quad (5.6)$$

### 3. Independent electrons

Un'ulteriore approssimazione è quella di campo medio, già introdotta nei capitoli precedenti. Di fatto si considera il singolo elettrone come fosse immerso in un potenziale elettrostatico medio generato dagli altri. In questo modo gli elettroni sono tra loro indipendenti, dunque la probabilità di trovarli nelle posizioni  $(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$  dev'essere il prodotto delle singole probabilità.

Un primo Ansatz è la semplice fattorizzazione della funzione d'onda totale nel prodotto di singole funzioni d'onda

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = \psi_1(\mathbf{r}_1) \cdot \dots \cdot \psi_N(\mathbf{r}_N) \quad (5.7)$$

le quali sono soluzioni dell'equazione di Schrödinger di singolo elettrone

$$\hat{H}_0(\mathbf{r})\psi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i\psi_i(\mathbf{r}) \quad (5.8)$$

In tal modo la densità elettronica, definita come la probabilità di trovare uno degli elettroni in un punto  $\mathbf{r}$ <sup>2</sup>

$$n(\mathbf{r}) = \sum_i P(\mathbf{r}_i = \mathbf{r}) = N \int d\mathbf{r} |\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)|^2 \quad (5.9)$$

si riduce a

$$n(\mathbf{r}) = \sum_i |\psi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (5.10)$$

Un Ansatz più preciso deve tener conto dell'antisimmetria dell'autofunzione totale rispetto allo scambio di due fermioni. Un metodo generale per costruirlo è il noto *determinante di Slater*

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(\mathbf{r}_1) & \psi_2(\mathbf{r}_1) & \dots & \psi_N(\mathbf{r}_1) \\ \psi_1(\mathbf{r}_2) & \psi_2(\mathbf{r}_2) & \dots & \psi_N(\mathbf{r}_2) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \psi_1(\mathbf{r}_N) & \psi_2(\mathbf{r}_N) & \dots & \psi_N(\mathbf{r}_N) \end{vmatrix} \quad (5.11)$$

---

<sup>2</sup>la formula compatta segue dal principio di indistinguibilità degli  $e^-$

ed è facile verificare che continuano a valere le equazioni precedenti (5.10), (5.8). Il potenziale di campo medio, detto *di Hartree*, è un potenziale classico che rappresenta fisicamente l'interazione coulombiana di ogni singolo elettrone con la densità di carica generata dagli altri; deve pertanto soddisfare l'equazione di Poisson:

$$\nabla^2 V_H(\mathbf{r}) = -4\pi n(\mathbf{r}) \quad (5.12)$$

la cui soluzione formale è:

$$V_H(\mathbf{r}) = \int d\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \quad (5.13)$$

Queste approssimazioni permettono in sostanza di passare da un problema a N corpi ad N problemi ad un corpo, dunque alla risoluzione di N equazioni di Schrödinger di singolo elettrone

$$\left( -\frac{1}{2}\nabla^2 + V_n(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r}) \right) \psi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \psi_i(\mathbf{r}) \quad (5.14)$$

Questo metodo è detto a *self-consistent-field*: le funzioni d'onda  $\psi_i(\mathbf{r})$  definiscono simultaneamente il potenziale di Hartree (5.13) e il problema di Schrödinger (5.8), dunque per risolvere le equazioni *di Hartree* (5.14) è necessario adottare un metodo iterativo.

#### 4. Equazioni di Hartree-Fock

L'approssimazione di campo medio è puramente classica, nel senso che approssima l'interazione tra elettroni ad un termine coulombiano, trascurandone la natura quantistica. E' possibile estendere tale approssimazione attraverso la teoria variazionale: il valore di aspettazione dell'energia dello stato fondamentale si trova minimizzando il funzionale

$$E = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle \quad (5.15)$$

rispetto ai parametri utilizzati, dove  $\hat{H}$  è definito dalla (5.4). Nell'ipotesi in cui il termine di interazione (5.6) sia comunque "piccolo" rispetto agli altri, si può continuare ad utilizzare come Ansatz per la funzione d'onda totale  $\Psi$  il determinante di Slater (5.11). A questo punto, utilizzando come parametri le funzioni d'onda stesse e minimizzando il funzionale energia (5.21) rispetto ad esse nel vincolo di ortonormalità

$$\frac{\partial E}{\partial \phi_i} = \frac{\partial E}{\partial \phi_i^*} = 0, \quad \langle \psi | \psi_j \rangle = \delta_{ij}$$

si ottengono le equazioni di Hartree-Fock

$$\left( -\frac{1}{2}\nabla^2 + V_n(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r}) \right) \psi_i(\mathbf{r}) + \int d\mathbf{r}' V_x(\mathbf{r}', \mathbf{r}) \psi_i(\mathbf{r}') = \epsilon_i \psi_i(\mathbf{r}) \quad (5.16)$$

che rispetto alle equazioni di campo medio, puramente classiche, contengono il contributo di un potenziale *non locale*  $V_x$  detto *potenziale di scambio*, dovuto essenzialmente all'antisimmetria dell'autofunzione totale, dunque al principio di Pauli

$$V_x(\mathbf{r}', \mathbf{r}) = - \sum_j \frac{\psi_i(\mathbf{r}')\psi_j(\mathbf{r})}{r_{ij}} \quad (5.17)$$

Dal punto di vista computazionale questo termine complica notevolmente i calcoli, in quanto richiede l'integrazione su un'ulteriore variabile  $\mathbf{r}'$ .

### 5. Equazioni di Kohn-Sham

L'approssimazione di una funzione d'onda fattorizzabile utilizzata sin'ora non permette di tener conto di un ultimo termine, ossia la correlazione tra gli elettroni: a causa della repulsione coulombiana, la probabilità di trovare un elettrone in una determinata posizione spaziale diminuisce se sono presenti altri elettroni "vicini"

$$|\Psi(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j)|^2 < |\psi(\mathbf{r}_i)\psi(\mathbf{r}_j)|^2$$

Un modo per tenerne conto senza abbandonare questa approssimazione, necessaria alla semplificazione dell'equazione di Schrödinger, è aggiungere semplicemente un termine  $V_c(\mathbf{r})$  all'hamiltoniano. Non se ne conosce la forma esatta, ma se ne cercano approssimazioni sempre più accurate in base al problema in esame.

Un'ultima approssimazione, nella maggior parte dei casi necessaria da un punto di vista computazionale, è quella di ridurre il potenziale di scambio (5.17) ad un potenziale locale  $V_x(\mathbf{r})$ . Questa serie di semplificazioni porta alle equazioni di Kohn-Sham:

$$\left( -\frac{1}{2}\nabla^2 + V_n(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r}) + V_x(\mathbf{r}) + V_c(\mathbf{r}) \right) \psi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \psi_i(\mathbf{r}) \quad (5.18)$$

## 5.3 DFT

L'hamiltoniano di un sistema a molti elettroni nella forma (approssimata) (5.4) non dipende dal particolare materiale considerato, dunque variazioni dei livelli energetici  $E$  sono necessariamente associate a variazioni nella funzione d'onda totale  $\Psi$  o, in altre parole,  $E$  è un funzionale di  $\Psi$

$$E = E[\Psi] \quad (5.19)$$

La DFT si basa sul teorema di Hohenberg-Kohn, secondo il quale l'energia totale dello *stato fondamentale* di un sistema a molti elettroni è un funzionale della sola densità elettronica (5.9).

$$E_0 = E_0[n] \quad (5.20)$$

Questo fatto permette di ridurre il problema a  $3^N$  variabili ad uno a sole 3 variabili. In sostanza finché ci si limita allo stato fondamentale, la funzione d'onda totale (a  $n$  variabili) contiene molte più informazioni rispetto al necessario. Tutte le grandezze fisiche si riconducono infatti alla sola densità elettronica.

Per provarlo basta dimostrare che la densità elettronica determina in modo univoco il potenziale di interazione  $e^-$ -nucleo

$$n(\mathbf{r}) \leftrightarrow \sum_i V_n(\mathbf{r}_i)$$

in quanto questo potenziale, che dipende dalla configurazione spaziale degli atomi del sistema, determina a sua volta in modo univoco la funzione d'onda totale  $\Psi$ . A questo punto dalla (5.19) segue la (5.20)

Per fare ciò consideriamo il valore di aspettazione dell'energia dello stato fondamentale <sup>3</sup>

$$E_0 = \langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_0 \rangle = \langle \Psi_0 | \sum_i V_n(\mathbf{r}_i) | \Psi_0 \rangle + \langle \Psi_0 | (\hat{T} + \hat{H}_{int}) | \Psi_0 \rangle \quad (5.21)$$

Il valore di aspettazione del potenziale può essere espresso in termini della densità (5.9):

$$\begin{aligned} \langle \Psi_0 | \sum_i V_n(\mathbf{r}_i) | \Psi_0 \rangle &= n \int d\mathbf{r}_1 V_n(r_1) \int d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_n \Psi_0(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n)^* \Psi_0(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n) \\ &= \int d\mathbf{r} V_n(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) \end{aligned} \quad (5.22)$$

Supponiamo per assurdo che un altro potenziale  $V'_n \neq V_n$  generi la stessa densità elettronica. A questo potenziale corrisponde un hamiltoniano  $\hat{H}'$  differente, dunque soluzioni  $\Psi'_0$  e  $E'_0$  dell'equazione di Schrödinger (5.3) differenti.  $\Psi_0$  non è la funzione d'onda di ground-state di  $\hat{H}'$ , pertanto si può affermare che

$$E'_0 < \langle \Psi_0 | \hat{H}' | \Psi_0 \rangle = \langle \Psi_0 | \sum_i V'_n(\mathbf{r}_i) | \Psi_0 \rangle + \langle \Psi_0 | (\hat{T} + \hat{H}_{int}) | \Psi_0 \rangle \quad (5.23)$$

Combinando le ultime due equazioni otteniamo

$$E_0 - E'_0 > \langle \Psi_0 | \sum_i [V_n(\mathbf{r}_i) - V'_n(\mathbf{r}_i)] | \Psi_0 \rangle = \int d\mathbf{r} [V'_n(\mathbf{r}) - V_n(\mathbf{r})] n(\mathbf{r})$$

Non avendo fatto alcuna ipotesi sui potenziali, un'equazione analoga alla (5.23) può essere scritta per  $\hat{H}$

$$E'_0 - E_0 > \int d\mathbf{r} [V'_n(\mathbf{r}) - V_n(\mathbf{r})] n(\mathbf{r})$$

---

<sup>3</sup>Il fatto di trovarsi allo stato fondamentale, al quale corrisponde la minor energia possibile, è centrale nella dimostrazione

Nell'ipotesi  $V'_n \neq V_n$  porterebbe ad un assurdo ( $0 > 0$ ).

Questo teorema è fondamentale da un punto di vista teorico, ma è pressoché inutile da un punto di vista pratico, in quanto non si conosce né la forma di questo funzionale né il modo di calcolare la densità elettronica e l'energia di ground-state.

Il primo passo è definire un funzionale della densità universale:

$$F[n] = \int d\mathbf{r} V_n(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) + \langle \Psi[n] | (\hat{T} + \hat{H}_{int}) | \Psi[n] \rangle \quad (5.24)$$

che non è altro che il valore di aspettazione dell'energia. A questo punto si utilizza il *principio variazionale di Hohenberg-Kohn*, o *secondo teorema di Hohenberg-Kohn*:

$$E_0 \leq F[n]$$

l'energia dello stato fondamentale si trova minimizzando il funzionale (5.24) rispetto alla densità  $n$ , in altre parole, la densità dello stato fondamentale è quella che minimizza il funzionale energia

$$\left. \frac{\partial F[n]}{\partial n} \right|_{n_0} = 0 \quad (5.25)$$

Nonostante la forma (5.24) sia esatta, non è utilizzabile nella pratica, in quanto il secondo termine è solo implicitamente dipendente dalla densità elettronica.

L'idea di Kohn e Sham fu di utilizzare l'approssimazione di campo centrale (elettroni indipendenti) e di aggiungere un termine "extra" ignoto che tenga conto delle differenze dal sistema reale, nella speranza sia piccolo rispetto agli altri

$$F[n] = \int d\mathbf{r} V_n(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) - \sum_i \int d\mathbf{r} \psi_i^*(\mathbf{r}) \frac{\nabla^2}{2} \psi_i(\mathbf{r}) - \frac{1}{2} \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + E_{xc}[n] \quad (5.26)$$

dove l'ultimo termine, detto *di scambio e correlazione*, è definito dalla condizione

$$V_{xc}(\mathbf{r}) = \left. \frac{\partial E_{xc}[n]}{\partial n} \right|_{n(\mathbf{r})} \quad (5.27)$$

Tutti i termini di interazione di cui non si conosce un'espressione esplicita sono "inglobati" in quest'ultimo, di cui per l'appunto non è nota una forma esatta. Uno dei successi della teoria sta proprio nelle sue diverse formulazioni (e.g. Local Spin Density Approximation, Generalized Gradient Approximation) che risultano altamente accurate per una

vasta gamma di sistemi. Imponendo il vincolo di ortonormalità delle autofunzioni  $\psi_i(\mathbf{r})$ , il principio variazionale porta alle *equazioni di Kohn-Sham*

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_n(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r}) + V_{xc}(\mathbf{r})\right) \psi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \psi_i(\mathbf{r}) \quad (5.28)$$

Come nel caso delle equazioni di Hartree (5.14) e Hartree-Fock (5.16), le equazioni di Kohn-Sham si risolvono in modo iterativo:

- attraverso dati cristallografici si determina la disposizione spaziale dei nuclei del sistema, dunque si calcola il potenziale  $V_n$  di interazione  $e^-$ -nucleo;
- si utilizza  $V_n$  come primo Ansatz per il potenziale totale, oppure si utilizza un Ansatz per la densità elettronica  $n(\mathbf{r})$  per calcolare gli altri potenziali (5.13), (5.27);
- a questo punto è possibile ottenere le prime soluzioni numeriche  $\psi_i(\mathbf{r})$  e  $\epsilon_i$  delle equazioni (5.26);
- queste soluzioni non sono fisicamente rilevanti, in quanto approssimazioni, ma permettono di ricostruire in modo più o meno accurato la densità di carica (5.10) che, limitandosi allo stato fondamentale, è sufficiente ad estrarre l'informazione fisica d'interesse;
- attraverso la densità elettronica si calcola l'energia di ground-state (5.26);
- il processo si ripete fin quando la differenza dell'energia  $dE_T$  ottenuta (o alternativamente la densità elettronica) tra due iterazioni successive è inferiore ad un valore  $\delta$  deciso a priori.

## 5.4 Rappresentazione in onde piane

Uno dei metodi più utilizzati per la risoluzione numerica delle equazioni di Hohenberg-Kohn (5.28) è la rappresentazione delle funzioni d'onda in serie di Fourier. Questo metodo risulta particolarmente efficace se combinato a condizioni al contorno periodiche, ad esempio nello studio dei solidi cristallini

$$\psi_i(x_1 + a_1, x_2, x_3) = \psi_i(x_1, x_2, x_3), \quad \nabla \psi_i(x_1 + a_1, x_2, x_3) = \nabla \psi_i(x_1, x_2, x_3) \quad (5.29)$$

dove il problema può essere ridotto alla singola cella primitiva. La funzione d'onda si può espandere in serie di Fourier

$$\psi_i(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} c_i(\mathbf{G}) e^{i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}} \quad (5.30)$$

$\mathbf{G}$  è un vettore del *reticolo reciproco*, definito in modo tale che l'onda piana con vettore d'onda  $\mathbf{G}$  abbia la stessa periodicità del *reticolo di Bravais*, i cui siti sono definiti dal vettore  $\mathbf{x}$

$$\mathbf{x} = l_1 \mathbf{x}_1 + l_2 \mathbf{x}_2 + l_3 \mathbf{x}_3, \quad \mathbf{G} = m_1 \mathbf{k}_1 + m_2 \mathbf{k}_2 + m_3 \mathbf{k}_3, \quad l_i, m_i \in \mathbb{N} \quad (5.31)$$

Consideriamo per semplicità un reticolo cubico. La condizione (5.29) diventa

$$e^{i\mathbf{G} \cdot (\mathbf{r} + a\mathbf{x}_1)} = e^{i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}} \rightarrow e^{im_1 a (\mathbf{k}_1 \cdot \mathbf{x}_1)} = 1$$

$$\mathbf{k}_i = \frac{2\pi}{a} \mathbf{x}_i \quad (5.32)$$

<sup>4</sup> In linea di principio i vettori  $\mathbf{G}$  sono infiniti, dunque perché l'espansione sia utile da un punto di vista pratico è necessario troncare la serie di Fourier (5.30). Il vettore d'onda più grande definisce il livello di dettaglio con cui si sceglie di descrivere la struttura del materiale, in quanto

$$m_i = \frac{a}{\lambda_i} \Rightarrow \lambda_{i,min} = \frac{a}{m_{i,max}}$$

La tecnica più comune consiste nel definire un *cutoff* per l'energia cinetica

$$T_{cut} = \frac{|\mathbf{G}_{max}|^2}{2} \quad (5.33)$$

A questo punto le equazioni Hohenberg-Kohn in questa rappresentazione (nello spazio dei momenti) si esprimono in termini coefficienti di Fourier, che definiscono una serie di  $N_G = (2m_{max})^3$  numeri complessi. Inserendo l'espansione (5.30) nelle (5.28) e indicando

$$v_{tot}(\mathbf{r}) = V_n(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r}) + V_{xc}(\mathbf{r})$$

si ottiene

$$\frac{|\mathbf{G}|^2}{2} c_i(\mathbf{G}) + \sum_{\mathbf{G}'} v_{tot}(\mathbf{G} - \mathbf{G}') c_i(\mathbf{G}') = \epsilon_i c_i(\mathbf{G}) \quad (5.34)$$

dove  $v_{tot}(\mathbf{G})$  è l'antitrasformata di Fourier del potenziale (periodico)

$$v_{tot}(\mathbf{G}) = \frac{1}{a^3} \int d\mathbf{r} v_{tot}(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}} \quad (5.35)$$

L'utilità di questa rappresentazione sta quindi in primo luogo nel poter sfruttare la periodicità del reticolo limitando i calcoli alla *zona di Brillouin*. In secondo luogo la

---

<sup>4</sup>la condizione per un reticolo generico è  $\mathbf{k}_i = 2\pi \frac{\mathbf{x}_j \times \mathbf{x}_k}{\mathbf{x}_i \cdot (\mathbf{x}_j \times \mathbf{x}_k)}$ , che soddisfa  $\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{x}_j = 2\pi \delta_{ij}$

valutazione dei gradienti (e dei laplaciani), quindi del termine cinetico e del potenziale di Hartree 5.12, diventano immediati

$$T(\mathbf{G}) = \frac{|\mathbf{G}|^2}{2} \quad V_H(\mathbf{G}) = \frac{4\pi}{|\mathbf{G}|^2} n(\mathbf{G}) \quad (5.36)$$

<sup>5</sup> Infine permette di definire il livello di dettaglio con cui si descrive il sistema mediante il numero di onde piane che si utilizzano nell'espansione di Fourier, dunque è possibile ottenere soluzioni tanto più accurate quanto maggiore è la potenza di calcolo a disposizione.

## 5.5 Pseudo-potenziali

In linea di principio il livello di dettaglio richiesto per la descrizione di tutti gli elettroni del sistema  $\lambda_{min}$  è definito dallo stato più legato 1s, o più in generale dalle energie di legame degli elettroni di core. Una descrizione completa richiederebbe un numero di coefficienti di Fourier incredibilmente elevato. Per ovviare al problema si introduce il concetto di pseudopotenziale.

In sostanza si rinuncia alla descrizione degli elettroni di core, i quali sono poco significativi dal punto di vista della formazione di legami con gli altri atomi, introducendo un potenziale fittizio che agisce sugli elettroni di valenza e che simuli il potenziale attrattivo coulombiano col nucleo, oltre che l'effetto di schermatura del core. Naturalmente la distinzione tra elettroni di core e di valenza non è definita a priori, ma dipende sia dal particolare sistema che si sta descrivendo, sia dal livello di accuratezza che si vuole raggiungere.

Senza entrare nel dettaglio [9], la costruzione di questi potenziali si basa su due osservazioni principali:

- le funzioni d'onda di valenza presentano dei nodi nelle vicinanze del nucleo, in quanto devono rispettare l'ortonormalità rispetto a quelle di core. Pertanto semplicemente ignorando quest'ultime, non risulta possibile riprodurre la corretta struttura nodale delle autofunzioni di valenza;
- anche fosse possibile riprodurre correttamente l'andamento oscillante delle autofunzioni, sarebbe molto difficile effettuarne una discretizzazione accurata, date le alte frequenze in gioco, come si osserva in Fig. (5.2).

---

<sup>5</sup>Notiamo però parallelamente che per valutazione di altri termini, come la densità elettronica e il termine di scambio e correlazione, è conveniente operare nello spazio delle configurazioni e solo successivamente effettuare una trasformata di Fourier.

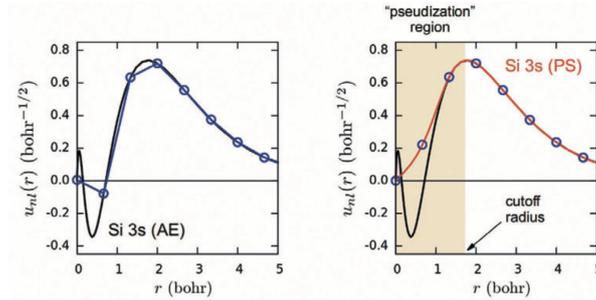


Figura 5.1: Nella figura di sinistra si osserva come appaiono le funzioni d'onda 3s del Si utilizzando un campionamento  $\lambda = 0.3\text{\AA}$ : la mancanza dei dettagli nelle vicinanze del nucleo porterebbe ad inaccurately nei calcoli. Nella figura di destra viene introdotta la pseudo-funzione d'onda, definita dal "cutoff"  $r_c$ .

L'idea è di sostituire la parte oscillante delle funzioni d'onda nella regione di core con una curva regolare e senza nodi. Per fare ciò:

- si definisce un *cutoff* radiale  $r_c$  che definisce la regione di core, o *pseudisation region*;
- all'interno di questa regione si sostituisce la funzione d'onda completa con una curva regolare e senza nodi (ad es. polinomiale);
- questa curva viene definita in modo tale che riproduca la densità elettronica reale all'interno della *pseudisation region* e che per  $r > r_c$  coincida con la funzione d'onda reale
- Queste pseudo-funzioni d'onda definiscono il cosiddetto *pseudopotenziale*, che per  $r > r_c$  coincide col potenziale di Kohn-Sham.

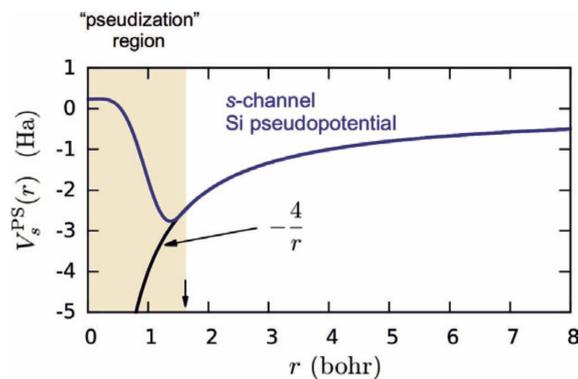


Figura 5.2: La curva blu rappresenta il pseudo-potenziale risultante dalla pseudo-funzione d'onda 3s del Si (5.2).

Naturalmente la teoria dei pseudo-potenziali è stata sviluppata in modo rigoroso su una base matematica solida. E' inoltre una delle parti della DFT più finemente ottimizzate in termini di software e negli ultimi decenni sono stati sviluppati metodi sempre più specializzati.

## 5.6 Applicazione al $BaTiO_3$

Utilizzando il pacchetto di simulazione VASP [10], è stata applicata la DFT allo studio della prima transizione del  $BaTiO_3$ , in cui il reticolo passa da una configurazione cubica, tipica delle perovskiti <sup>6</sup>, ad una tetraedrica. Nella fase paramagnetica il reticolo di Bravais è un cubo di spigolo  $a = b = c = 4.010 \text{ \AA}$ , ai vertici del quale si trovano gli atomi di Ba. I 3 ossigeni si trovano al centro delle facce

$$\mathbf{x}_{O_1} = \left(\frac{c}{2}, \frac{c}{2}, 0\right), \quad \mathbf{x}_{O_2} = \left(\frac{c}{2}, 0, \frac{c}{2}\right), \quad \mathbf{x}_{O_3} = \left(0, \frac{c}{2}, \frac{c}{2}\right)$$

mentre il Ti si trova al centro della cella

$$\mathbf{x}_{Ti} = \left(\frac{c}{2}, \frac{c}{2}, \frac{c}{2}\right)$$

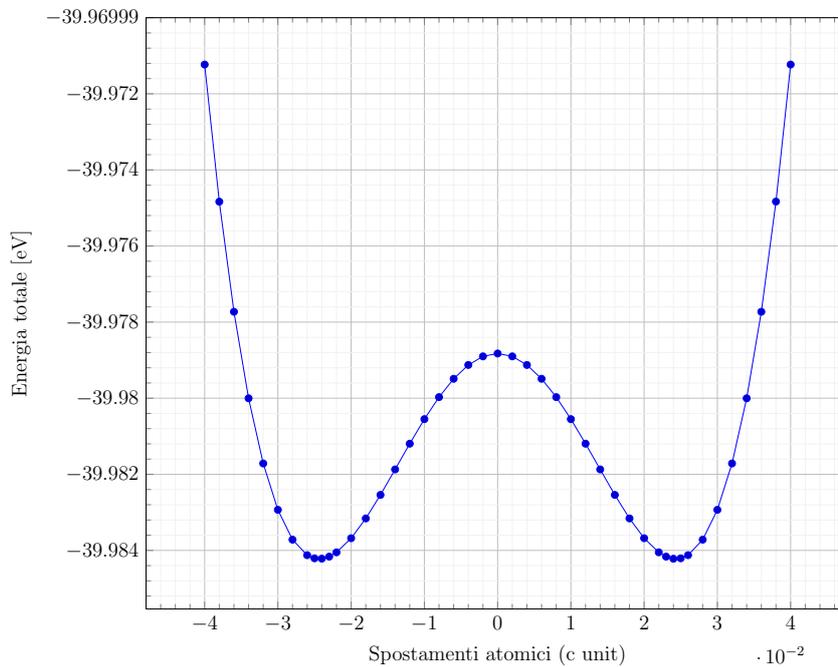


Figura 5.3: Energia totale in funzione degli spostamenti atomici in unità di  $c=4.010 \text{ \AA}$

<sup>6</sup>ossidi misti di due metalli  $A, B$  con formula chimica  $ABO_3$

E' stato effettuato il calcolo dell'energia totale del sistema al variare della posizione del Ti in una direzione arbitraria  $\hat{\mathbf{z}} = (0, 0, 1)$ , con un campionamento di 20 punti ad intervalli regolari  $\Delta z = 0.002c$ . Il codice utilizza un *energy cutoff* di 850 eV, corrispondente a circa 3600 onde piane e un criterio di convergenza definito da  $\Delta E < 10^{-6}eV$ . La discretizzazione della *zona di Brillouin* è effettuata mediante (4 x 4 x 4) punti nello spazio dei momenti (*k-points*) spazati in modo uniforme (*regular mesh*).

L'andamento risultante viene riportato in Fig.(5.6). Nonostante siano stati trascurati totalmente gli effetti della deformazione della cella reticolare, oltre agli spostamenti degli atomi di O, la curva mette in luce la centralità degli spostamenti del Ti nella transizione di fase. Si ottengono infatti due minimi di energia corrispondenti agli spostamenti

$$\mathbf{x}_{Ti,min} = \left(\frac{c}{2}, \frac{c}{2}, \frac{c}{2} \pm 0.024c\right)$$

con un energia di stabilizzazione pari a circa

$$\Delta E \sim 5.4meV$$

Naturalmente questi risultati non sono fisicamente rilevanti, data la natura qualitativa del calcolo. Calcoli più avanzati [11] mostrano infatti che sia la deformazione volumetrica che gli spostamenti degli atomi O sono determinanti nel calcolo della configurazione di equilibrio. Oltre a determinare altre grandezze fisiche, come la polarizzazione e la costante dielettrica, questi calcoli permettono di indagare in che modo i legami molecolari si modificano durante la transizione e in particolare quali orbitali sono maggiormente coinvolti.

# Conclusioni

Nel primo capitolo si introduce il fenomeno delle transizioni di fase, in particolare attraverso il confronto tra due esempi fisicamente differenti: la transizione tra due stati di aggregazione della materia (liquido-gas) e la transizione ferromagnetica. Quest'ultimo esempio, date le simmetrie che lo caratterizzano, viene poi preso a modello per generalizzare il concetto di transizione di primo ordine e di fenomeno critico.

Nel secondo capitolo si analizza il fenomeno di transizione ferromagnetica da un punto di vista microscopico attraverso il noto modello di Ising, che riduce la struttura del materiale ad un semplice reticolo di spin interagenti. Nonostante l'estrema semplificazione, il modello è in grado di cogliere il meccanismo alla base dei fenomeni critici, ossia la correlazione tra i costituenti elementari del materiale in un intorno del punto critico: al di sotto della temperatura critica le fluttuazioni degli spin diventano correlate su grandi distanze, dunque emerge una magnetizzazione spontanea. Viene introdotta l'approssimazione di campo medio, che da un lato permette una facile risoluzione del modello, dall'altro mette in luce l'importanza della dimensionalità nello studio di questi fenomeni; infatti solamente per dimensioni  $d > 2$  i risultati trovati con tale approssimazione sono coerenti con la soluzione esatta del modello.

Nel terzo capitolo viene presentata la teoria di Landau, che utilizza l'approccio di campo medio per uno studio delle transizioni di fase da un punto di vista macroscopico e fenomenologico, basandosi su semplici considerazioni di simmetria. La teoria permette di ricavare in modo semplice l'andamento delle principali grandezze fisiche, come il parametro d'ordine, la suscettività del materiale e la lunghezza di correlazione, limitandosi però ad un intorno del punto critico, in cui è possibile una rappresentazione *coarse-grained* del materiale. Infine se ne indagano i limiti di applicabilità ricavando il criterio di Landau-Ginzburg.

Nel quarto capitolo si introduce un esempio particolare di transizione di fase, ossia quello dei materiali ferroelettrici: da un lato si mettono in luce le differenze e complessità rispetto al caso ferromagnetico, ad esempio il ruolo della deformazione e degli effetti di schermatura durante la transizione. Dall'altro si evince che le transizioni ferroelettriche, in cui prevalgono le interazioni a lungo range, risultano più adatte all'utilizzo della teoria di Landau. Si presenta quindi un'applicazione della teoria fenomenologica di Landau-Devonshire alla transizione del  $BaTiO_3$ , un cristallo del gruppo delle perovskiti.

Nel quinto capitolo viene presentata la *Density functional theory*, teoria quantistica microscopica per lo studio di sistemi a molti elettroni, dunque un modello a primi principi che permette un approccio complementare al problema rispetto alla teoria fenomenologica utilizzata in precedenza. Viene infine presentata una semplice applicazione alla transizione del  $BaTiO_3$ , utilizzando il pacchetto di simulazione VASP, che segue e implementa la teoria.

# Bibliografia

- <sup>1</sup>B. Bransden e C. Joachain, *Physics of atoms and molecules* (Longman Scientific & Technical, 1983), p. 675.
- <sup>2</sup>K. Huang, *Statistical Mechanics* (John Wiley & Sons, 1987), p. 493.
- <sup>3</sup>L. D. Landau, *Fisica Statistica* (Editori Riuniti, university press, 2010), p. 591.
- <sup>4</sup>P. Chandra e P. Littlewood, «A Landau primer for ferroelectrics», in *Physics of ferroelectrics* (Springer, 2007), pp. 69–116.
- <sup>5</sup>V. Wadhawan, «Ferroelasticity», *Bulletin of Materials Science* **6**, 733–753 (1984).
- <sup>6</sup>A. Devonshire, «XCVI. Theory of barium titanate: Part I», *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science* **40**, 1040–1063 (1949).
- <sup>7</sup>A. Devonshire, «CIX. Theory of barium titanate—Part II», *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science* **42**, 1065–1079 (1951).
- <sup>8</sup>P. Hohenberg e W. Kohn, «Inhomogeneous electron gas», *Physical review* **136**, B864 (1964).
- <sup>9</sup>F. Giustino, *Materials Modeling using Density Functional Theory* (Oxford University Press, 2014), p. 263.
- <sup>10</sup>Wikipedia contributors, *The VASP Manual — Wikipedia, The Free Encyclopedia*, 2010.
- <sup>11</sup>Z.-X. Chen, Y. Chen e Y.-S. Jiang, «DFT study on ferroelectricity of BaTiO<sub>3</sub>», *The Journal of Physical Chemistry B* **105**, 5766–5771 (2001).
- <sup>12</sup>M. P. Kenneth, *Essential Statistical Physics* (Cambridge University Press, 2021), p. 250.