

Magnetismo

Lorenzo Monacelli

2 febbraio 2017

Indice

1	Il problema del magnetismo classico	3
1.1	Magnetizzazione di un sistema	5
1.1.1	Magnetizzazione in un sistema classico	6
1.1.2	Magnetizzazione in un sistema quantistico - Atomi	8
1.2	Magnetismo in terre rare	10
1.3	Elettroni D	12
1.4	Ricapitolando	13
1.4.1	Come si dispongono gli elettroni in cristalli localizzati, a simmetria sferica	13
1.5	Esercizi	20
1.5.1	Esercizio 1	20
1.5.2	Esercizio 2	21
1.6	Quenching del momento angolare	23
1.6.1	Effetto Ian-Teller	25
1.7	Accoppiamento spin-Orbita	28
1.8	Paramagnetismo di Van Vleck	31
2	Verso l'hamiltoniana di Haisenberg e il modello di Ising	33
2.1	Interazione tra tanti ioni	33
2.2	Richiamo di seconda quantizzazione	36
2.3	Hamiltoniana di Heisenberg in seconda quantizzazione	37
3	Modello di Heisenberg ed onde di Spin	52
3.1	Soluzione ferromagnetica	52
3.2	Soluzione antiferromagnetica	55

Prefazione

Il testo è tratto dalle lezioni per il corso di dottorato del professor José Lorenzana. Allo stato attuale questi appunti non sono ancora stati sottoposti ad una revisione da parte del professore, pertanto ogni svista, errore, sia esso di battitura o di concetto, è imputabile solo all'autore.

Ogni contributo o suggerimento è gradito, potete scrivere al seguente indirizzo e-mail:

lorenzo.monacelli@roma1.infn.it

Capitolo 1

Il problema del magnetismo classico

L'oggetto del magnetismo sono i momenti magnetici, il momento magnetico è definito in modo corrente in termine di un loop di corrente:

$$\vec{\mu} = IS\hat{n}$$

Dove la superficie del circuito è orientata, in modo che mi definisce il senso di scorrimento della corrente (regola della mano destra).

Mettiamoci in unità gaussiane

$$\vec{\mu} = \frac{i}{c}S\hat{n}$$

Possiamo immaginare che la corrente è generata da una carica singola

$$I = \frac{q}{t} \quad t = \frac{2\pi r}{v}$$

$$\vec{\mu} = \frac{qv}{2c\pi r}\pi r^2\hat{n} = \frac{1}{2}q\vec{r} \times \frac{\vec{v}}{c}$$

Questa è una definizione più microscopica del momento magnetico. Se c'è una distribuzione di carica che si muove ad una certa velocità possiamo moltiplicare questo momento per la densità:

$$\mu_{tot} = \int d^3r \frac{1}{2}\vec{r} \times \underbrace{\vec{v}qn}_{\vec{j}}$$

Se questo loop è immerso in un campo magnetico, agiscono delle forze su questo circuitino. La forza di Lorentz in particolare:

$$\vec{F} = q \left(\vec{E} + \frac{\vec{v}}{c} \times \vec{B} \right)$$

Possiamo scrivere una forma differenziale per la forza, in termini della corrente ($\vec{E} = 0$):

$$\vec{F} = q\frac{\vec{v}}{c} \times \vec{B} = \frac{i}{c}2\pi r\hat{\theta} \times \vec{B}$$

Con $\hat{\theta}$ versore della velocità Con questa forza possiamo scrivere un'equazione differenziale:

$$d\vec{F} = \frac{i}{c} d\vec{l} \times \vec{B}$$

Da cui possiamo calcolare la forza totale integrando su tutto il circuito:

$$\vec{F} = \frac{i}{c} \oint d\vec{l} \times \vec{B} = 0$$

Questo perché il campo magnetico è solenoidale. La forza totale agente su un momento di dipolo è sempre nulla, tuttavia possiamo calcolare il momento torcente che agisce sul dipolo.

$$\vec{\tau} = \oint \vec{r} \times d\vec{F} = \frac{i}{c} \oint \vec{r} \times (d\vec{l} \times \vec{B})$$

$$\vec{\tau} = \frac{i}{c} \oint d\vec{l} (\vec{r} \cdot \vec{B}) - \vec{B} (\vec{r} \cdot d\vec{l})$$

$d\vec{l}$ e \vec{r} sono perpendicolari quindi sopravvive solo il primo termine. Grazie al teorema di Stokes otteniamo:

$$\vec{\tau} = \frac{i}{c} \int dS \hat{n} \times \vec{\nabla} (\vec{r} \cdot \vec{B}) = \frac{i}{c} \int dS \hat{n} \times \vec{B}$$

Da cui si ottiene il risultato finale

$$\vec{\tau} = \vec{\mu} \times \vec{B}$$

Si può pensare che questo termine cerca di allinearsi al campo magnetico. In realtà questo non avviene. Il momento magnetico tende a roteare come una trottola, precedendo attorno al campo magnetico. Però possiamo sempre calcolare quanta energia ci fornisce il momento magnetico se lo allineiamo a forza:

$$U = \int_0^\theta \tau d\theta$$

$$dW = \tau d\theta$$

$$\tau = B\mu \sin\theta$$

$$U = -B\mu \cos\theta = -\vec{B} \cdot \vec{\mu}$$

Associato al momento magnetico abbiamo un momento angolare:

$$\vec{L} = \vec{r} \times \vec{p}$$

Che momenti dobbiamo metterci su \vec{p} ? Siamo in presenza di campo magnetico, quindi siamo in presenza sia di un momento cinetico $\vec{p} = m\vec{v}$, che il termine del potenziale vettore. Nel nostro caso è il momento canonico:

$$\vec{p} = m\vec{v} - q\vec{A}$$

Se ci mettiamo in assenza di campo esterno otteniamo:

$$\vec{\mu} = \frac{q}{2m} \vec{r} \times \vec{v} m = \frac{q}{2m} \vec{l}$$

Quindi c'è un fattore di proporzionalità tra momento magnetico e momento orbitale. Nel caso dell'elettrone il quanto di magnetizzazione lo possiamo scrivere

$$\mu = -\frac{e\hbar}{2m}$$

In più l'elettrone ha spin. Se fosse una sfera classica che ruota il momento giromagnetico dell'elettrone sarebbe questo. In realtà compare il fattore g :

$$\mu = -\frac{eg_0\hbar}{2m} \quad g_0 = 2.0023$$

Torniamo al caso classico, studiamo la dinamica di questo momento di dipolo in presenza di un campo magnetico. La dinamica Newtoniana è

$$\frac{d}{dt}\vec{l} = \vec{\tau} = \vec{\mu} \times \vec{B}$$

$$\frac{d}{dt}\vec{\mu} = \gamma\vec{\mu} \times \vec{B}$$

$$d\vec{\mu} = \gamma\vec{\mu} \times \vec{B}dt$$

Il segno di γ determina il senso della precessione:

$$\omega_L = \gamma B$$

C'è un effetto per verificare questo fenomeno, chiamato *Einstein-de Haas*. Se abbiamo un materiale ferromagnetico sopra la temperatura di Curie tutti i momenti magnetici puntano in una direzione random. Quando lo raffreddiamo gli spin si ordinano. Siccome il momento angolare si deve conservare questo si mette a ruotare.

1.1 Magnetizzazione di un sistema

Possiamo, grazie all'energia potenziale, definire una funzione di partizione del sistema.

$$E = -\vec{B} \cdot \vec{\mu}$$

$$z = \int \prod_{i=1}^n dp_i dr_i e^{-\beta E_i}$$

$$F = -kT \log z \quad \frac{\partial F}{\partial B} = -\frac{1}{Z} \int \prod_{i=1}^n dp_i dr_i e^{-\beta E_i} \mu$$

Da cui otteniamo la magnetizzazione del sistema dal punto di vista termodinamico:

$$\langle \mu \rangle = -\frac{\partial F}{\partial B}$$

1.1.1 Magnetizzazione in un sistema classico

Scriviamo il momento in termini del potenziale vettore:

$$\vec{B} = \vec{\nabla} \times \vec{A} \quad \vec{E} = -\nabla\phi - \frac{1}{c} \frac{\partial \vec{A}}{\partial t}$$

$$m\dot{v} = q\left(-\nabla\phi - \frac{1}{c} \frac{\partial \vec{A}}{\partial t} + \frac{\vec{v}}{c} \times (\vec{\nabla} \times \vec{A})\right)$$

Usiamo la regola di bac - cab

$$\vec{a} \times \vec{b} \times \vec{c} = \vec{b}(\vec{a} \cdot \vec{c}) - \vec{c}(\vec{a} \cdot \vec{b})$$

Dobbiamo ricordarci che il gradiente opera solo su A :

$$m\dot{v} = q \left[-\nabla\phi - \frac{1}{c} \frac{\partial \vec{A}}{\partial t} - \left(\frac{\vec{v}}{c} \cdot \vec{\nabla}\right) \vec{A} + \vec{\nabla}_A \left(\frac{\vec{v}}{c} \cdot \vec{A}\right) \right]$$

Il termine in mezzo è la derivata combettiva, abbiamo una particella che si sta muovendo, la \vec{A} che vede la particella può variare sia a causa della variazione temporale di \vec{A} , che a causa del fatto che la particella può andare da regioni in cui \vec{A} sta cambiando. Questo termine si può riscrivere come:

$$\frac{dA}{dt}$$

Da cui otteniamo:

$$\frac{d}{dt} \left(m\vec{v} + \frac{q}{c} \vec{A} \right) = -q \left(\vec{\nabla}_a - \frac{\vec{v}}{c} \cdot \vec{A} \right)$$

Il termine che appare a sinistra è il momento canonico, quello a destra è il potenziale efficace che agisce sulla particella. La lagrangiana ci definisce il momento canonico. In questo caso la lagrangiana buona del sistema è

$$L = \frac{1}{2} m v^2 - q\phi + \frac{q}{c} \vec{v} \cdot \vec{A}$$

Le equazioni del moto si ottengono in:

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial L}{\partial \dot{r}} = \frac{\partial L}{\partial r}$$

Da cui ricaviamo il momento canonico:

$$\vec{p} = \frac{\partial L}{\partial \vec{v}} = m\vec{v} + \frac{q}{c} \vec{A}$$

Dalla Lagrangiana si può ottenere la Hamiltoniana del sistema:

$$H = \vec{p} \cdot \vec{r} - L(r, \dot{r}) = \left(m\vec{v} + \frac{q}{c} \vec{A} \right) \vec{v}$$

$$H = \frac{1}{2} m v^2 + q\phi$$

Questa sembra banale ma non lo è affatto, perché v non è affatto il momento canonico. Quindi il campo magnetico si nasconde dietro v :

$$H = \frac{\left(\vec{p} - \frac{q}{c}\vec{A}\right)^2}{2m} + q\phi$$

A questo punto possiamo verificare facilmente che le equazioni del movimento seguono direttamente da Hamilton-Jacobi.

Il momento magnetico a questo punto può essere ottenuto direttamente.

$$\mu = \frac{1}{2}qrv = \frac{1}{2}\frac{qr}{m}\left(p - \frac{q}{c}A\right)$$

Questo è necessario se vogliamo fare meccanica statistica, perché la funzione di partizione è integrata lungo le coordinate canoniche.

Prendiamo l'anellino, e ci sono più particelle che girano, e aggiungiamo un campo magnetico. Si può indurre un campo magnetico su un gas classico. Se vogliamo calcolare la magnetizzazione otteniamo:

$$\vec{\mu} = \frac{1}{z} \int \exp\left[-\beta\frac{\left(p - \frac{q}{c}A\right)^2}{2m}\right] \left(p - \frac{q}{c}A\right) \frac{1}{2} \frac{qr}{m} dp$$

Possiamo shiftare l'integrale in p

$$p' = p - \frac{q}{c}A$$

E quindi l'effetto del campo magnetico sparisce, e otteniamo:

$$\mu = 0$$

Questo è un risultato molto generale, anche se abbiamo tante particelle:

$$H = \sum \frac{\left(\vec{p}_i - \frac{q}{c}\vec{A}(r)\right)^2}{2m_i} + V(r_1, \dots, r_n)$$

Adesso la funzione di partizione è

$$Z = \int dp_1 \dots dp_n dr_1 \dots dr_n e^{-\beta H(p_1, \dots, p_n, r_1, \dots, r_n)}$$

Tuttavia la funzione di partizione non dipende dal campo magnetico semplicemente facendo questo cambio di variabili:

$$p' = p - \frac{q}{c}A$$

Quindi la funzione di partizione classica non dipende dal campo magnetico. Quindi F non dipende da B . Da cui otteniamo

$$\mu = \frac{\partial F}{\partial B} = 0$$

Qualunque sistema classico di particelle all'equilibrio ha magnetizzazione nulla. Classicamente la magnetizzazione può essere solo un effetto transiente. Questo è il grosso fallimento della teoria del magnetismo classico.

Questo è il teorema di Bohr - Van Leeuwen.

Gli atomi fanno esattamente la stessa cosa dei superconduttori, con delle correnti permanenti diamagnetiche.

1.1.2 Magnetizzazione in un sistema quantistico - Atomi

Gli atomi possono magnetizzarsi spontaneamente in presenza di un campo magnetico. Per spiegarlo dobbiamo fare una teoria quantistica del magnetismo:

$$H = \frac{(p - \frac{1}{c}A)^2}{2m} + q\phi = \frac{p^2}{2m} + q\phi - \frac{q}{2mc} (\vec{p} \cdot A + \vec{A} \cdot p) + \frac{e^2}{2mc^2} A^2$$

Dobbiamo fare una scelta di gauge. Usiamo la gauge simmetrica:

$$\vec{A} = \frac{1}{2} \vec{r} \times \vec{B} \quad \vec{\nabla} \cdot \vec{A} = 0$$

Prendiamo il termine in cui appare A

$$H' = \frac{ie\hbar B}{4mc} \underbrace{\left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right)}_l + \frac{e^2}{2mc^2} \frac{b^2}{4} (x^2 + y^2)$$

$$A_x = -\frac{1}{2}yB \quad A_y = \frac{1}{2}xB$$

Consideriamo gas nobili, sistemi con una shell chiusa. In modo che il momento angolare orbitale si cancella. In questo modo il primo termine non contribuisce:

$$E_{1s} = \frac{e^2}{2mc^2} \frac{B^2}{4} \langle r^2 \rangle$$

Possiamo anche in questo caso trovare il momento magnetico:

$$\mu = -\frac{\partial E}{\partial B} = -\frac{e^2}{4mc^2} \langle r^2 \rangle B$$

In questo caso appare un momento magnetico opposto al campo magnetico esterno. Il motivo per cui in questo caso non abbiamo la media nulla è che siamo nel limite $T = 0$ quindi la funzione d'onda rimane sempre sull'orbitale $1s$. Quindi il salto $1s \rightarrow 2s$ non è permesso alle temperature ordinarie, perché è molto distante. Quindi il sistema riesce ad avere un momento magnetico.

La densità di corrente può essere espressa in termine di funzione d'onda:

$$j = e\Re\psi^*(r)v\psi(r)$$

Questa quantità è data da:

$$v = \frac{1}{m} \left(\vec{p} - \frac{q}{c} \vec{A} \right)$$

$$\vec{j} = \frac{q}{m} \Re\psi^*(r)\vec{P}\psi(r) - \frac{q}{c} \psi^*\psi\vec{A} \quad \vec{P} = -i\hbar\vec{\nabla}$$

Siccome la funzione d'onda è reale il termine con \vec{P} da un contributo immaginario, che si annulla.

$$\vec{j} = -\frac{q^2}{c} \psi^*(r)\psi(r)\vec{A}(r)$$

Anche se la funzione d'onda non è cambiata è presente una corrente nel sistema, grazie al fatto che il momento canonico ingloba un termine con il potenziale vettore.

$$\vec{j} = -\frac{q^2}{c} \rho(r)\vec{A}(r)$$

Se disegniamo le \vec{A} sono delle circonferenze concentriche, quindi la corrente è diretta con queste circonferenze con asse del campo magnetico \vec{B} .

Quindi l'atomo, senza cambiare funzione d'onda, compare una corrente diamagnetica, che tende ad annullare il passaggio di campo magnetico al suo interno. Nel superconduttore l'effetto Meisner succede esattamente la stessa cosa. Nel superconduttore abbiamo un sistema quantistico che reagisce al campo esterno, generando delle correnti.

In questo caso

$$\vec{\nabla} \times \vec{B} = \frac{4\pi}{c} \vec{J}$$

Risolviamo questa equazione differenziale con una condizione al contorno che fuori dall'atomo coincida con il campo esterno. Abbiamo dimostrato che:

$$\vec{J} = -\rho(x) \frac{e^2}{mc} \vec{A}$$

Applichiamo ancora il rotore:

$$\vec{\nabla} \times \vec{\nabla} \times \vec{B} = -\frac{4\pi\rho(x)e^2}{mc^2} \vec{B}$$

$$\nabla^2 \vec{B} = \frac{4\pi\rho(x)e^2}{mc^2} \vec{B} = \frac{1}{\lambda^2} \vec{B}$$

Con λ che è la lunghezza di penetrazione del campo. Se si fa una stima rozza del sistema:

$$\lambda^2 \approx \frac{mc^2}{\frac{e^2}{a_B}} a_B^2 \sim 50a_B$$

Questo vuol dire che l'atomo non riesce a schermare del tutto il campo magnetico. Il momento magnetico \vec{M} è la densità di dipoli magnetici per unità di volume.

$$\vec{M} = \frac{\vec{\mu}}{V} = -\frac{e^2 z}{4mc^2} (x^2 + y^2) V \vec{B}$$

Nelle molecole le cose possono essere più interessanti. Ad esempio nell'atomo di Idrogeno lo spin tende ad allinearsi al campo, in una molecola i due spin si appaiono.

La suscettività più forte ce l'hanno le molecole ad anello. Compare nell'anello una corrente diamagnetica che scherma il campo. Questo succede nel benzene o nelle molecole di Carbonio, nella grafite o nel grafene. Si riesce a lievitare la grafite in un campo magnetico permanente. Questo si riesce a fare a temperatura ambiente, senza che la grafite sia superconduttrice. Esiste il teorema di Earnshaw's. Lui ha dimostrato che non si possono lievitare sostanze paramagnetiche. L'energia del sistema è:

$$E = -\frac{1}{2} \chi B^2$$

Si può trovare il punto di stabilità. Per far questo dobbiamo avere un minimo nello spazio stabile, per piccole fluttuazioni torna alla posizione di equilibrio:

$$\nabla^2 E < 0$$

Si può dimostrare che

$$\nabla^2 B > 0$$

Quindi per avere un punto di stabilità nel campo magnetico bisogna avere $\chi < 0$. Per una sostanza paramagnetica non ci può essere lievitazione stabile.

C'è un signore che si chiama Gein, che è riuscito a lievitare l'acqua, ed ha dimostrato che si può lievitare anche esseri viventi, facendo lievitare una rana (per il quale ha vinto il premio ignobel, e poi il nobel).

1.2 Magnetismo in terre rare

Facciamo un sale di Terre Rare, $CeCl_3$ ottiene degli isolanti, con un core di shell completa più un solo f . Il vantaggio di orbitali f è che sono orbitali senza nodi, che quindi non penetrano verso l'interno. Questi sono particolarmente semplici da analizzare e si comportano bene con le regole di Hund. Siccome questo nocciolino è molto protetto dall'esterno questi vedono un potenziale a simmetria sferica, che mi permette di usare concetti di fisica atomica anche in questi solidi.

Si conserva il momento angolare totale. Dobbiamo sommare momento angolare orbitale e spin.

$$\vec{L}_T = \sum_{i=1}^m \vec{l}_i \quad \vec{s}_t = \sum_{i=1}^m \vec{s}_i$$

Possiamo comporli e considerare il momento angolare totale. Il modo di chiamare i diversi stati che si usa in convenzione è $^{2s+1}L_j$. I momenti angolari L sono dati con i nomi degli orbitali:

$$S = 0 \quad P = 1 \quad D = 2 \quad F = 3 \quad \dots$$

$$j_{max} = s_t + l_t \quad j_{min} = |s_t - l_t|$$

Come fissiamo tutti questi numeri? Si fa con le regole di Hund. Le regole vengono dalle interazioni. Se teniamo conto dell'interazione coulombiana tra gli elettroni questa rompe tutte le simmetrie e privilegia tutti questi stati.

- Bisogna prendere il massimo spin compatibile con il numero di elettroni.
- Il massimo L compatibile con il punto precedente
- Se $n_e < 2l + 1$, $J = |l - s|$, altrimenti $j = l + s$

Perché l'interazione Coulombiana piace avere massimo spin possibile. Quello che l'orbitale minimizza l'interazione Coulombiana sono orbitali paralleli tra loro. Confrontiamo l'energia di mettere su una scatola spin uguale o spin opposto alle prime due funzioni d'onda.

$$\psi(x_1, x_2) = [\phi_1(x_1)\phi_2(x_2) - \phi_2(x_1)\phi_1(x_2)] |\uparrow\uparrow\rangle$$

Questa funzione d'onda è nulla se i due elettroni sono sulla stessa posizione ($x_1 = x_2$). Da cui se facciamo il valore di aspettazione della funzione d'onda coulombiana di questa funzione d'onda, la distanza media tra gli elettroni è grande, quindi è piccola. Invece se prendiamo lo stato di singoletto, la funzione d'onda è simmetrica, quindi la distanza media tra le particelle è piccola, quindi

il costo di energia è enorme. Questo è il motivo per cui gli spin preferiscono allinearsi, stare in uno stato di tripletto e non di singoletto, così la probabilità di trovare elettroni vicini è piccola.

Il ferromagnetismo è un traditore, è molto facile ottenere il ferromagnetismo. In realtà la funzione antisimmetrica non può essere corretta molto aggiungendo il termine di correlazione, invece il termine simmetrico è molto influenzato dalla termine di correlazione (noi abbiamo fatto Hartree-Fock). Quando non si considera bene il termine di correlazione viene tutto ferromagnetico (perché domina sempre la funzione antisimmetrica, e quindi a spin allineati).

Se abbiamo un solo spin va assegnato al massimo l possibile. La regola di massimizzare l è che gli elettroni che aggiungiamo girano dalla stessa parte. Quest ancora è più conveniente di avere elettroni che girano tutti dallo stesso verso.

Chi decide j totale dipende dallo spin-orbita. Questo è un effetto relativistico. Possiamo fare un conto $1D$. Se abbiamo una carica positiva e un elettrone che gira intorno, dal punto di vista dell'elettrone, lui vede una carica positiva che gli gira intorno. Questa carica positiva produce un campo magnetico sull'elettrone che fa allineare il momento magnetico dell'elettrone. Siccome l'elettrone è negativo, il μ dell'elettrone si vuole allineare parallelo al campo, il momento angolare vuole essere antiparallelo. La conseguenza è che L elettronico e lo spin vogliono allinearsi antiparallelamente:

$$H = \lambda \vec{L} \cdot \vec{S} \quad \lambda > 0$$

Questo va bene fin quando non riempio l'intera shell. A quel punto ho una shell chiusa quindi il momento angolare non c'è più. Se abbiamo tutta la shell piena e togliamo una carica possiamo pensarla come una buca che gira dalla parte contraria. Quindi quella buca vede il nucleo girare dalla parte opposta, e questo fa sì che $\lambda < 0$.

A questo punto abbiamo un momento magnetico in un campo esterno quantizzato, che possiamo calcolare.

$$\chi = \frac{g^2 \mu_B^2 j(j+1)}{3k_B T}$$

Questo viene dalla meccanica statistica:

$$H = -\vec{\mu} \cdot \vec{B} \quad Z = \sum_{j_z=-j}^j e^{-\beta H(j_z)}$$

Dove si scrive μ lungo z in funzione di j_z .

L'hamiltoniano senza campo magnetico è pari a:

$$H = H_0 + \underbrace{\frac{\hbar e}{2mc}}_{\mu_B} B L_z$$

$$\vec{m} u_s = g_0 \mu_B \vec{S}$$

Unendo otteniamo

$$H = \mu_B (\vec{L} + g_0 \vec{S}) \cdot \vec{B}$$

Esiste un teorema: nel sottospazio in cui J_{tot} e S_{tot} sono fissati vale che

$$\vec{L} + g_0 \vec{S} = g_L \vec{J}$$

g_L è calcolato nel Ashcroft.

$$g_L = \frac{3}{2} + \frac{1}{2} \frac{S(S+1) - L(L+1)}{J(J+1)}$$

Per $L = 0$ è banalmente

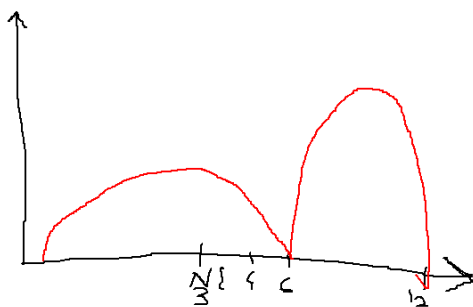
$$g_L = 2$$

Se invece $S = 0$

$$g_L = 1$$

Adesso possiamo scrivere l'hamiltoniana in funzione di \vec{J} e fare il conto della suscettività.

La suscettività è molto facile da misurare. Quindi si può verificare l'andamento in T , e dal prefattore si può dire quanto è il momento magnetico che sta fluttuando. Per le terre rare questa teoria funziona molto bene.



Per il neodimio abbiamo 3 elettroni nella shell esterna su f , quindi abbiamo

$$L_T = 6 \quad s = \frac{3}{2} \quad j = 6 - \frac{3}{2} = \frac{9}{2}$$

Il μ ha due bozzi, ciascun bozzo è collegato ai due massimi di J quando riempio.

1.3 Elettroni D

Cosa succede quando avviene con ossidi metalli di transizione, dove la shell semipiena è una shell di tipo D invece che F . Il J che dobbiamo mettere per fittare gli esperimenti, J non dipende più da L . Questo è il quenching. Questo non vuol dire più che l'orbitale F è protetto dall'esterno, invece l'orbitale D si accorge del sistema ha simmetria cristallina e non più sferica.

Quello che conviene fare sono combinazione lineari di armonici sferici che hanno una struttura buona per minimizzare l'energia rispetto all'ambiente esterno. Si può provare a fare con gli orbitali P . In simmetria sferica abbiamo

$$|\psi_{11}\rangle \quad |\psi_{10}\rangle \quad |\psi_{1-1}\rangle$$

In aggiunta di un campo magnetico questa funzione d'onda si splitta in 3 livelli. Le scale di energia sono tuttavia piccolissime, infatti

$$1eV = 17275\mu_B T$$

Le energie dello splitting sono piccolissime, mentre il contributo di un reticolo esterno è dell'ordine dell'elettronvolt. Possiamo sommare le funzioni d'onda in modo da ottenere funzioni d'onda con altri orbitali che ci diagonalizzano l'energia elettrostatica con gli ioni che stanno attorno. Se l'interazione spin-orbita è forte può esserci un momento angolare che deriva dallo spin.

1.4 Ricapitolando

1.4.1 Come si dispongono gli elettroni in cristalli localizzati, a simmetria sferica

Analizziamo il caso degli orbitali di tipo F . Questi orbitali hanno una distribuzione sferica localizzata attorno al nucleo. Se gli elettroni sono fortemente legati al nucleo (cristalli ionici?) Abbiamo n_e elettroni, se fossero in atomi diversi, avrebbero $l = 3$, in principio possiamo creare un L_T che è il triplo, perché possiamo metterli paralleli, in realtà purtroppo, se sono nello stesso atomo non possono avere lo stesso l_z e spin. La cosa più facile è lavorare con l_z totale. È facile da capire.

$$L_z = \sum l_z$$

Una volta che abbiamo preso uno:

$$l = 3 \quad l_z = 3$$

$$l = 3 \quad l_z = 2$$

$$l = 3 \quad l_z = 1$$

E dobbiamo fare in modo che riempiamo i livelli cominciando da 3 e finendo in -3. Questo mi dà momento angolare pari a :

$$j = |l \pm s|$$

Bisogna usare la meccanica quantistica per collegare il momento magnetico a \vec{j} .

$$\mu = \mu_B(L + g_0 S)$$

Giocando con il momento angolare si può mostrare che

$$L + g_0 S \propto \vec{J}$$

Possiamo calcolare la funzione di Partizione:

$$Z = \sum_{j=-j_z}^{j_z} e^{-\beta H \mu_B J_L J_z}$$

Dove H è il campo magnetico, diretto lungo l'asse delle z . L'hamiltoniana del sistema è:

$$\mathcal{H} = -\vec{\mu} \cdot \vec{H} \quad \mu_z = g_L J_z$$

Da cui ricaviamo la suscettibilità. Spesso non si sa con un nuovo materiale se il campo cristallino domina o meno. Una delle prime cose che si fa è guardare la suscettibilità ad alte temperature. Questa teoria risponde come:

$$\chi_L = \frac{(g_i \mu_b)^2 J(J+1)}{3k_b T}$$

Se abbiamo un adnamento come $\frac{1}{T}$ vuol dire che abbiamo elettroni localizzati sul materiale e quindi i singoli atmi. Questo vuol dire che l'energia dello stato è diviso in un multipletto con $J_Z = -J, +j$ con saltini di energia pari a $\mu_B g_L$. A campo nullo è un sistema degenere. A campo finito e bassa temperatura ci allineamo con campo. Se aggiungiamo la temperatura c'è un'entropia che tende a popolare tutti i livelli, con l'energia che minimizza lo stato.

Dalla pendenza della suscettività otteniamo J , quindi sappiamo quanti elettroni ci sono nello stato. Nei sistemi con shell F questo funziona molto bene, perché l'environment dell'F è molto interno e sferico. Invece tipo d sono più esterni, troviamo che

$$J = S_T$$

C'è un surgelamento delle regole totali. Caso

$$|l = 1 \quad l_z = 1\rangle \quad |10\rangle \quad |1, -1\rangle$$

Questi sono degeneri in assenza di campo magnetici. Ci sono due possibili perturbazioni, uno è il campo magnetico, l'altra è l'ambiente cristallino. Infatti questa degenerazione si trova in simmetria sferica.

Siccome questi tre stati sono degeneri, possiamo usare questa base, che è equivalente anche alla base:

$$|x\rangle \quad |y\rangle \quad |z\rangle$$

Dove

$$|z\rangle = |10\rangle \quad |y\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|11\rangle + |1-1\rangle) \quad |x\rangle = \frac{1}{i\sqrt{2}} (|11\rangle - |1-1\rangle)$$

Gli orbitali sferici con $l = 1$ sono:

$$Y_{10} = \cos \theta \propto z$$

La funzione d'onda

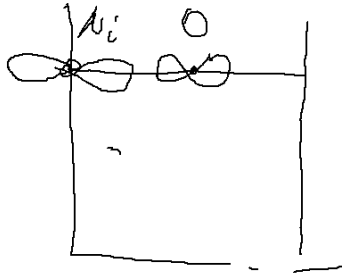
$$\begin{aligned} \langle r|10\rangle &= f(r)z & \langle r|1 \pm 1\rangle &= f(r) \sin \theta (\cos \phi \pm i \sin \phi) = f(r) [x \pm iy] \\ |r|x\rangle &= f(r)x & |r|y\rangle &= f(r)y & \langle r|z\rangle &= f(r)z \end{aligned}$$

Negli ossidi e metalli di transizione abbiamo un orbitale d , come ad esempio ossido di Nichel:

$$N_i^{+2} O^{-2}$$

L'ossigeno si succhia due elettroni. Questa è una struttura Perovskita:

Che potenziale scriviamo come perturbazione dell'atomo di Idrogeno? Normalmente non andiamo a calcolare accuratamente la separazione dei livelli dovuta al campo cristallino, perché è molto difficile. Però possiamo avere un



idea di quale sia la simmetria del problema. Siccome ci interessa la simmetria, approssimiamo le cariche esterne come cariche puntuali. Al di fuori di dove è confinata la carica infatti posso schematizzarla come una carica puntiforme. Quello che è un po' grossolano è prendere questa carica esattamente come pari al numero di elettroni. Questo dipende dal tipo di legame, e dalla percentuale di ionicità del legame. In questo modello di cariche puntuali, possiamo vedere il potenziale che vede questo atomo che sto trattando. Ci interessa la perturbazione dovuta ai quattro ioni laterali. Dobbiamo vedere l'effetto delle cariche del Nichel nella regione dell'atomo. Possiamo sviluppare le cariche degli ioni in serie di Taylor intorno al punto centrale.

$$V = a_1x + b_1y + c_1z + a_2x^2 + b_2y^2 + c_2z^2 + a_3xy + b_3yz + c_3zx \dots$$

Per simmetria sappiamo che se cambiamo $x \rightarrow -x$ il potenziale non deve cambiare. Quindi non possono apparire potenze dispari in nessuna variabile.

$$V = ax^2 + by^2 + cz^2 + \dots$$

Il gradiente del potenziale è il campo elettrico, mentre il laplaciano deve essere proporzionale alla carica. Siccome nel centro non c'è nessuna carica.

$$\nabla^2 V = 0$$

$$a + b + c = 0$$

Quindi i parametri non sono indipendenti. Da cui possiamo scrivere il potenziale come:

$$V(x, y, z) = Ax^2 + By^2 - (A + B)z^2$$

Questa perturbazione è ben più grossa, e quindi domina decisamente rispetto all'applicazione del campo magnetico esterno. Dobbiamo prendere il potenziale e calcolare gli elementi fuori diagonale del potenziale

$$\langle y|V|x\rangle = \int dydxzxyf^2(r)V(x, y, z) = 0$$

Tutti questi termini sono nulli, perché l'integrando è dispari. Rimangono quindi solo i termini diagonali.

$$\langle x|V|x\rangle = \int dx dy dz f^2(r) x^2 [Ax^2 + By^2 - (A + B)z^2]$$

$$\langle x|V|x\rangle = \int dx dy dz f^2(r) [Ax^4 + By^2x^2 - (A+B)x^2z^2]$$

Gli ultimi due integrali y e z sono variabili mute quindi hanno lo stesso valore:

$$\langle x|V|x\rangle = A \int dx dy dz f^2(r) [x^4 - x^2z^2]$$

Possiamo definire

$$I_1 = \int d^3r x^4 f^2(r) \quad I_2 = \int d^3r f^2(r) x^2 y^2$$

Si può mostrare che

$$I_1 = 3I_2 \quad (1.1)$$

(fallo per esercizio, passando in coordinate sferiche). Se fossimo in simmetria cubica abbiamo che $A = B = C$ quindi bisogna andare ai termini quartici. Nella simmetria ortorombica o tetragonale ci possono essere delle differenze dovute al fatto che $A = B$.

$$\langle x|V|x\rangle = A(I_1 - I_2)$$

Possiamo calcolarci

$$\langle y|V|y\rangle = B(I_1 - I_2) \quad \langle z|V|z\rangle = \int d^3r f^2(r) z^2 [Ax^2 + By^2 - (A+B)z^2]$$

$$\langle z|V|z\rangle = (A+B)(I_2 - I_1)$$

In generale in presenza di un campo cristallino con sola simmetria di inversione questi livelli si splittano in tre livelli, con energia pari a:

$$I_1 - I_2 = 2I_2 > 0$$

$$\equiv \begin{cases} \frac{P_x}{P_x} A(I_1 - I_2) \\ \frac{P_y}{P_y} B(I_1 - I_2) \\ \frac{P_z}{P_z} (A+B)(I_2 - I_1) \end{cases}$$

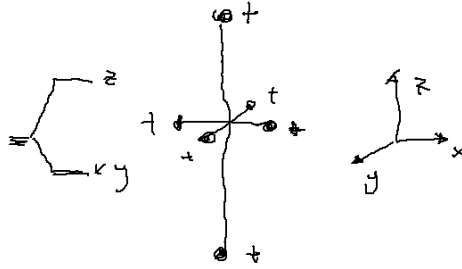
Quello che si vede è che

$$\varepsilon_x + \varepsilon_y + \varepsilon_z = 0$$

Quindi il centro energetico rimane uguale a prima. Si vede subito che se

$$V = Ax^2 + By^2 - (A+B)z^2$$

Se si vede che $A = B$ (simmetria di scambio x e y)



L'orbitale su z scende del doppio rispetto a quanto salgono gli altri. Con questi ragionamenti possiamo ordinare anche come sono i livelli. Se abbiamo cariche tutte positive, quali saranno i livelli che vanno su e quali quelli che vanno giù? Nella situazione in figura c'è l'opposto,

Tipicamente queste differenze che si creano sono dell'ordine dell'elettronvolt, mentre quella data dal campo magnetico esterna, le differenze di energia sono dell'ordine del μeV . In questa situazione tuttavia, possiamo fare uno splitting zeeman tra la degenerazione in x, y . Questi si comporta come se fosse uno spin $\frac{1}{2}$ perché ho un solo elettrone. Tuttavia questo non succede, per via dell'effetto Jahn-Teller, perché all'elettrone conviene rompere la degenerazione, . Se invece l'unico elettrone è su z . nel campo magnetico si comporta esattamente come uno spin, non come un campo orbitale, perché non reagisce al campo magnetico. Questo fenomeno è detto di *quenching* del momento orbitale.

Si può fare la stessa cosa per gli orbitali di tipo d . Se abbiamo un atomo metallico, lui ha degli ossigeni tutti intorno. Dobbiamo guardare che succede agli orbitali D in presenza del campo cristallino. In seguito sono riportate le espressioni del campo cristallino.

$$d_{x^2-y^2} \propto \sqrt{\frac{2\pi}{5}} (Y_2^2 + Y_2^{-2}) = \frac{\sqrt{3}}{2} \frac{x^2 - y^2}{r^2}$$

$$d_{r^2-z^2} = \sqrt{\frac{4\pi}{5}} Y_2^0 = \frac{3z^2 - r^2}{2r^2}$$

$$d_{xy} = \frac{1}{i} \sqrt{\frac{2\pi}{5}} (Y_2^2 - Y_2^{-2}) = \sqrt{3} \frac{xy}{r^2}$$

$$d_{yz} = \sqrt{\frac{2\pi}{5}} (Y_2^{-1} + Y_2^1) = \sqrt{3} \frac{yz}{r^2}$$

$$d_{zx} = \sqrt{\frac{2\pi}{5}} (Y_2^{-1} - Y_2^1) = \sqrt{3} \frac{xz}{r^2}$$

Vogliamo vedere cosa succede in presenza di simmetria cubica. Vorremmo capire come si separano in simmetria cubica. Per il potenziale dobbiamo fare lo stesso ragionamento di prima.

$$V = Ax^2 + By^2 + Cz^2$$

In presenza di simmetria di scambio x e y abbiamo che $A = B$.

$$V = A(x^2 + y^2 - 2z^2) = A(r^2 - 3z^2)$$

Nel caso di simmetria cubica $A = 0$, altrimenti c'è uno sbilanciamento sull'asse delle z . Bisogna andare alla potenza quartica:

$$V = A(x^4 + y^4 + z^4) + B(x^2y^2 + y^2z^2 + x^2z^2)$$

Possiamo guardare che succede quando $\nabla^2 V = 0$ all'origine:

$$12A + 4B = 0$$

Da cui abbiamo che

$$B = -3A$$

$$V(x, y, z) = A [(x^4 + y^4 + z^4) - 3(x^2y^2 + y^2z^2 + x^2z^2)]$$

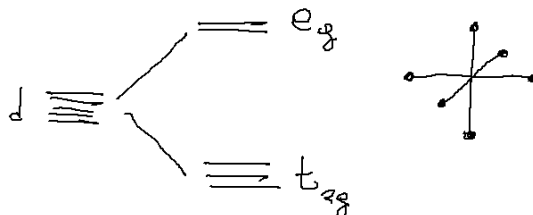
$$r^2 = x^2 + y^2 + z^2$$

$$r^4 = x^4 + y^4 + z^4 + 2x^2y^2 + 2y^2z^2 + 2z^2x^2$$

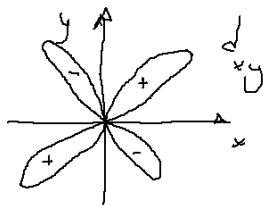
Possiamo usare questo per scrivere

$$V = A \left(x^4 + y^4 + z^4 - \frac{3}{5}r^4 \right)$$

Quello che si trova è che si ha una separazione in tre e due



È semplice da capire che gli orbitali xy , xz , yz in simmetria cubica devono rimanere degeneri tra loro



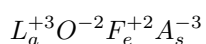
È un po' meno banale vedere l'altra degenerazione. L'orbitale $x^2 - y^2$ è molto simile ma proprio sugli assi. È chiaro che non può avere la stessa energia, siccome l'ossigeno circonda il metallo è carico negativamente, quindi questo

orbitale viene respinto con più forza rispetto a quelli ruotati a 45 gradi, quindi questo termine ha energia minore. Anche in questo caso la somma di tutte le deviazioni di energie è nulla. Meno banale è che l'orbitale dz^2 abbia la stessa energia di $x^2 - y^2$.

Altra cosa interessante sono i composti. Ogni campo ogni 2 anni c'è una grande rivoluzione. Questi sono superconduttori a base di ferro. C'è uno sperimentali che trova una forma



Sono composti dell'Lantano. L'ossigeno succhia due elettroni, il Lantano di solito perde tre elettroni, e l'arsenico si prende tre elettroni.



Poi se fanno raggi x trovano la struttura, poi però in genere non è una struttura cubico, ma si ha un tetraedro

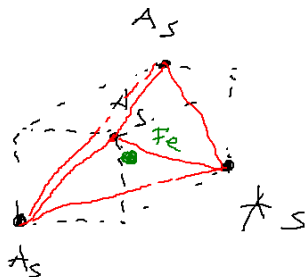
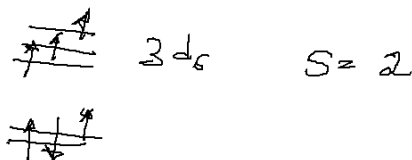


Figura 1.1: Gli arsenici formano un tetraedro, con al centro il ferro

Tendendo conto di tutte le simmetrie il potenziale ha la stessa forma del caso Cubico. Quindi alla fine le degenerazioni sono le stesse. Siccome le cariche negative sono disposte in modo diverso, in questo caso i t_{2g} hanno energia maggiore rispetto ai e_g .

In questo caso il ferro con 2+ rimane in $3d^6$. Bisogna mettere 6 elettroni nel ferro:



1.5 Esercizi

1.5.1 Esercizio 1

Dimostra la relazione (1.1), utilizzata nel testo.

$$I_1 = 3I_2$$

Soluzione

$$I_1 = \int d^3r x^4 f^2(r) \quad I_2 = \int d^3r f^2(r) x^2 y^2$$

Passiamo in coordinate sferiche

$$\begin{cases} x = r \sin \theta \cos \varphi \\ y = r \sin \theta \sin \varphi \\ z = r \cos \theta \end{cases}$$

$$d^3r = r^2 \sin \theta dr d\theta d\varphi$$

Da cui i due integrali diventano:

$$I_1 = \int_0^{2\pi} d\varphi \cos^4(\varphi) \int_0^\pi d\theta \sin^5 \theta \int_0^\infty dr r^5 f^2(r)$$

$$I_2 = \int_0^{2\pi} d\varphi \cos^2(\varphi) \sin^2(\varphi) \int_0^\pi d\theta \sin^5 \theta \int_0^\infty dr r^5 f^2(r)$$

La differenza tra i due integrali è data solo dalla parte in φ . Da cui otteniamo:

$$\int_0^{2\pi} d\varphi \cos^4(\varphi) = \frac{1}{32} [12x + 8 \sin 2x + \sin 4x]_0^{2\pi} = \frac{3}{4}\pi$$

$$\int_0^{2\pi} d\varphi \cos^2(\varphi) \sin^2(\varphi) = \left[\frac{x}{8} - \frac{\sin 4x}{32} \right]_0^{2\pi} = \frac{\pi}{4}$$

Per completezza, anche se ai fini della dimostrazione è superfluo:

$$\int_0^\pi \sin^5 \theta d\theta = \frac{16}{15}$$

Da cui si ricava:

$$I_1 = \frac{3}{4}\pi \frac{16}{15} \int_0^\infty dr r^5 f^2(r) = \frac{4}{5}\pi \int_0^\infty dr r^5 f^2(r)$$

$$I_2 = \frac{4}{15}\pi \int_0^\infty dr r^5 f^2(r)$$

Da cui è evidente la relazione (1.1)

1.5.2 Esercizio 2

Gli orbitali di tipo d soffrono fortemente gli effetti di un campo cristallino. In un cristallo con simmetria cubica il primo termine non banale della perturbazione cristallina vicino al centro ha la forma:

$$V(x, y, z) = x^4 + y^4 + z^4 - \frac{3}{5}r^4 \quad r^2 = x^2 + y^2 + z^2$$

- Mostra che il potenziale soddisfa la relazione $\nabla^2 V = 0$. Che significato fisico ha questa relazione?
- Dimostrare che gli armonici sferici con $m = 2$ possono essere combinati tra loro ottenendo i seguenti orbitali:

$$f_1 = \sqrt{\frac{5}{\pi}} \frac{3z^2 - r^2}{4r^2} \quad f_2 = \sqrt{\frac{15}{\pi}} \frac{x^2 - y^2}{4r^2}$$

$$f_3 = \sqrt{\frac{15}{\pi}} \frac{xy}{2r^2} \quad f_4 = \sqrt{\frac{15}{\pi}} \frac{yz}{2r^2} \quad f_5 = \sqrt{\frac{15}{\pi}} \frac{zx}{2r^2}$$

- Mostrare che gli orbitali al punto precedente diagonalizzano la perturbazione $V(x, y, z)$
- Trovare gli splitting dei livelli introdotta da $V(x, y, z)$ e la loro degenerazione
- Trovare la degenerazione dei livelli finali usando solo le simmetrie del problema (cubica), senza calcolare nessun elemento di matrice.

Soluzione punto 1

Il potenziale cristallino è la perturbazione introdotta in un sito del cristallo dalle cariche ioniche dei siti limitrofi. Deriva dunque da un potenziale di tipo elettrostatico. Poiché le cariche circondano il sito, la divergenza del campo elettrico deve essere nulla (teorema di Gauss), da cui la condizione $\nabla^2 V = 0$, che deve essere sempre soddisfatta.

$$\nabla^2 V = \vec{\nabla} \cdot \vec{\nabla} V = \vec{\nabla} \cdot \begin{pmatrix} 4x^3 - \frac{12}{5}(x^3 + xy^2 + xz^2) \\ 4y^3 - \frac{12}{5}(x^2y + y^3 + yz^2) \\ 4z^3 - \frac{12}{5}(zx^2 + zy^2 + z^3) \end{pmatrix}$$

$$\nabla^2 V = 12x^2 + 12y^2 + 12z - \frac{12}{5}(3x^2 + 3y^2 + 3z^2 + y^2 + z^2 + x^2 + z^2 + x^2 + y^2)$$

$$\nabla^2 V = 12x^2 + 12y^2 + 12z^2 - 12(x^2 + y^2 + z^2) = 0$$

Il potenziale può quindi essere ricavato usando solo considerazioni di simmetria. Per simmetria infatti i coefficienti di x , y e z devono essere uguali (simmetria per scambio di assi), i termini dispari devono essere nulli. Con queste ipotesi il termine del secondo ordine è sempre nullo. Il termine più basso possibile è quindi (a meno di una costante che moltiplica tutto)

$$V(r) = x^2 + y^2 + z^2 + \alpha r^2$$

L'unico α che soddisfa $\nabla^2 V = 0$ è proprio $\alpha = -\frac{3}{5}$.

Soluzione punto 2

Gli armonici sferici di tipo d hanno le seguenti espressioni:

$$\begin{aligned}
 Y_2^{-2} &= \frac{1}{4} \sqrt{\frac{15}{2\pi}} \frac{x^2 - 2ixy - y^2}{r^2} & Y_2^{-1} &= \frac{1}{2} \sqrt{\frac{15}{2\pi}} \frac{xz - iyz}{r^2} \\
 Y_2^0 &= \frac{1}{4} \sqrt{\frac{5}{\pi}} \frac{2z^2 - x^2 - y^2}{r^2} & Y_2^1 &= -\frac{1}{2} \sqrt{\frac{15}{2\pi}} \frac{xz + iyz}{r^2} \\
 Y_2^2 &= \frac{1}{4} \sqrt{\frac{15}{2\pi}} \frac{x^2 + 2ixy - y^2}{r^2}
 \end{aligned}$$

Si vede immediatamente che

$$\begin{aligned}
 f_1 &= Y_2^0 \\
 f_2 &= \frac{1}{\sqrt{2}} (Y_2^{-2} + Y_2^2) \\
 f_3 &= \frac{i}{\sqrt{2}} (Y_2^{-2} - Y_2^2) \\
 f_4 &= \frac{i}{\sqrt{2}} (Y_2^{-1} + Y_2^1) \\
 f_5 &= \frac{1}{\sqrt{2}} (Y_2^1 + Y_2^{-1})
 \end{aligned}$$

Soluzione punto 3

Qui è un po' più rognoso, bisogna calcolare gli elementi di matrice:

$$\langle f_i | V | f_j \rangle \quad i \neq j$$

E mostrare che sono tutti nulli. Per dimostrarlo chiamiamo i seguenti integrali:

$$\langle f_1 | V | f_2 \rangle = A \int dx dy dz f(r) \frac{z^2 x^2 - r^2 x^2 - y^2 z^2 + y^2 r^2}{r^4} (x^4 + y^4 + z^4 - r^4) = 0$$

Poiché x y e z sono variabili muti e il potenziale è simmetrico per scambio nelle variabili.

$$\langle f_1 | V | f_3 \rangle = A \int dx dy dz f(r) \frac{z^2 xy - r^2 xy}{r^4} V(x, y, z) = 0$$

Questo integrale è dispari in x e y .

$$\langle f_1 | V | f_4 \rangle = A \int dx dy dz f(r) \frac{z^3 y - r^2 yz}{r^4} V(x, y, z) = 0$$

$$\langle f_1 | V | f_5 \rangle = 0$$

Per gli stessi motivi, f_2 ha la stessa struttura di f_1 da cui

$$\langle f_2 | V | f_3 \rangle = \langle f_2 | V | f_4 \rangle = \langle f_2 | V | f_5 \rangle = 0$$

Invece gli integrali rimanenti sono nulli, perché hanno sempre almeno una variabile di integrazione in cui l'integrando è dispari.

$$\langle f_3 | V | f_4 \rangle = \langle f_3 | V | f_5 \rangle = \langle f_4 | V | f_5 \rangle = 0$$

Soluzione punto 4

È abbastanza evidente dalla forma degli f che

$$\langle f_3|V|f_3\rangle = \langle f_4|V|f_4\rangle = \langle f_5|V|f_5\rangle$$

Per via del fatto che tutte queste funzioni hanno lo stesso prodotto di xy e sono variabili mute.

Vediamo invece esplicitamente gli altri due

$$\langle f_1|V|f_1\rangle = A \int \frac{9z^4 + r^4 - 6z^2r^2}{r^4} \left(x^2 + y^2 + z^2 - \frac{3}{5}r^2 \right) dx dy dz$$

$$\langle f_2|V|f_2\rangle = 3A \int \frac{x^4 + y^4 - 2x^2y^2}{r^4} \left(x^2 + y^2 + z^2 - \frac{3}{5}r^2 \right) dx dy dz$$

Sfruttando la simmetria per scambio degli assi del potenziale possiamo rinominare le variabili di integrazione:

$$\langle f_2|V|f_2\rangle = A \int \frac{6z^4 - 6z^2y^2}{r^4} V(x, y, z) dx dy dz$$

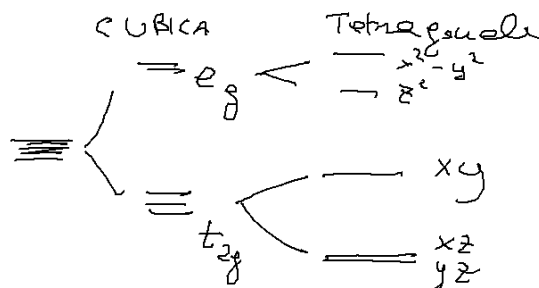
$$\langle f_2|V|f_2\rangle = A \int \frac{9z^4 - 3z^2(x^2 + y^2 + z^2)}{r^4} V(x, y, z) dx dy dz$$

$$\langle f_2|V|f_2\rangle = A \int \frac{9z^4 - 6z^2(x^2 + y^2 + z^2) + (x^2 + y^2 + z^2)(x^2 + y^2 + z^2)}{r^4} V(x, y, z) dx dy dz$$

$$\langle f_2|V|f_2\rangle = A \int \frac{9z^4 - 6z^2r^2 + r^4}{r^4} V(x, y, z) dx dy dz = \langle f_1|V|f_1\rangle$$

1.6 Quenching del momento angolare

Spesso quello che succede è che ci sono dei piani di rame e ossigeno, il metallo è in un ottaedro di ossigeno, con un lato schiacciato. Questo schiacciamento abbassa la simmetria, facendo spezzare la simmetria tra f_1 e f_2 , e creando uno splitting tra questi due livelli. Chiaramente in questo caso la deformazione su z mantiene la stessa base, deformazioni su x o su y sono invece diagonalizzate da combinazioni lineari di f_1 e f_2 .



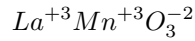
Questa deformazione mantiene degeneri i due piani tangenti all'asse di deformazione (xz e yz), mentre il piano perpendicolare (xy) ha ora una simmetria diversa.

Possiamo abbassare ancora la simmetria, deformando anche l'altro asse (simmetria ortorombica), allora in questo caso $a \neq b \neq c$ abbiamo una completa separazione tra i livelli.

Altra classe di materiali molto importante sono quelli che bloccano il momento angolare, come il Lantano-Manganite-Ossigeno, che sono molto importanti nelle applicazioni tecnologiche grazie alla loro magnetoresistenza colossale.

La magnetoresistenza è la dipendenza della resistenza dal campo magnetico esterno: in funzione del campo magnetico c'è una transizione tra stato metallico e stato isolante. Aggiungendo impurezze si crea il materiale molto vicino alla transizione a temperatura ambiente, quindi è interessante perché è estremamente sensibile al campo magnetico.

L'ossidazione della cella elementare è:



L'atomo centrale in questo caso è il Manganese, che perde tre elettroni, si trova quindi in una configurazione elettronica $3d^4$:



Questo materiale ha una simmetria cubica. Possiamo usare le regole di Hund su questo oggetto. Dobbiamo mettere il massimo spin possibile (4 elettroni):

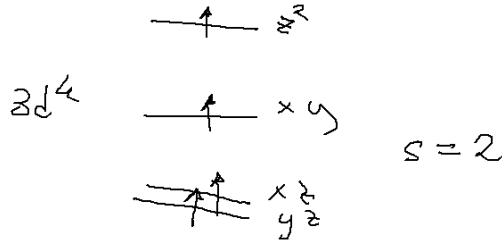


Figura 1.2: Schema ad alto spin per il $LaMnO_3$.

Come si può vedere i cinque orbitali d non sono degeneri, quindi per mettere tutti gli elettroni tra loro antiparalleli è necessario pagare un certo costo di energia. Il guadagno energetico ad avere spin paralleli è J_{Hund} . Quindi abbiamo una competizione tra il guadagno di energia a mettere gli a spin uguale, e quello a mettere gli elettroni a spin diverso. Se l'ultimo spin lo mettessimo alla base avremo uno stato con uno spin totale differente, $s = 1$. C'è una competizione tra la scala di Hund Δ_{Hund} la differenza di energia magnetica tra mettere gli spin paralleli o metterli antiparalleli. Però portare lo spin da z^2 a xz abbiamo un guadagno energetico del campo cristallino Δ_{CF} .

Esistono composti che in funzione della temperatura presentano due fasi diverse, una a spin piccolo e una a spin grande.

Queste due configurazioni hanno spesso anche diverso volume, quindi può avvenire una transizione del primo ordine, quindi esistono due volumi di equilibrio.

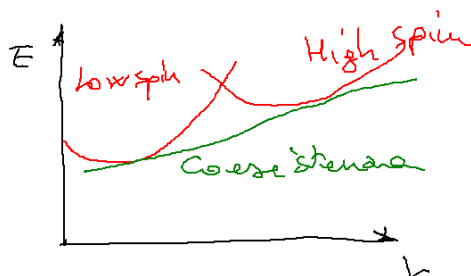


Figura 1.3: Transizione di fase del primo ordine tra sistema a basso e sistema ad alto spin.

Nel caso del manganese abbiamo che la configurazione ad alto spin è vincente, e la banda z^2 è conduttrice. Questo genera la forte magnetoresistenza.

Il Fe^{2+} che ha configurazione $3d^6$ presenta la transizione di fase del primo ordine tra regione high spin e low spin. Il ferro è cubico, perciò abbiamo ancora degenerazione (Figura 1.4).

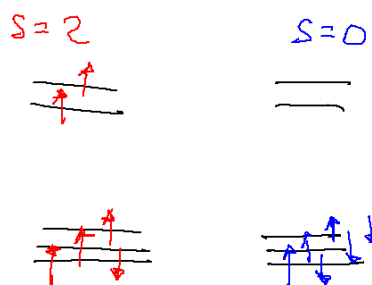


Figura 1.4: Schema della transizione di fase del $LaFeO_2$.

La cosa molto interessante è che lo stato del ferro a basso spin non è magnetico. Aumentare la pressione implica avvicinare gli ossigeni al ferro, e quindi aumentare il potenziale cristallino e quindi Δ_{CF} diventa più grande. Quando diventa maggiore di Δ_H di Hund il ferro transisce nello stato low spin.

1.6.1 Effetto Jahn-Teller

Prendiamo orbitali di tipo p Che succede all'energia che succede se abbiamo una deformazione elastica in cui due ioni negativi si avvicinano a p_x e gli ioni negativi si allontanano a p_y La deformazione di energia avrà un costo elastico, dovuto alla deformazione della deformazione a δ .

$$H_{elastico} = \frac{1}{2}k_{eff}\delta^2$$

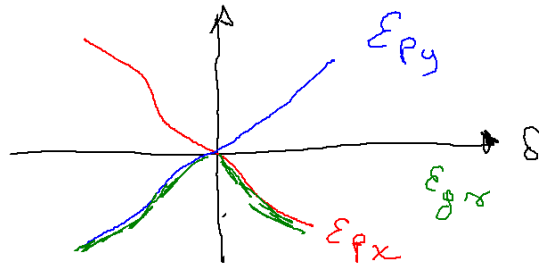


Figura 1.5: Schema energetico degli orbitali quando applichiamo una deformazione δ .

Se abbiamo un solo elettrone è sempre l'energia più bassa, quindi l'elettrone è sempre sull'orbitale più basso in energia.

$$H_{elettronico} = -\alpha|\delta|$$

$$H = \frac{1}{2}k_{eff}\delta^2 - \alpha|\delta|$$

L'energia totale ha un aspetto simile a quello mostrato in Figura ??

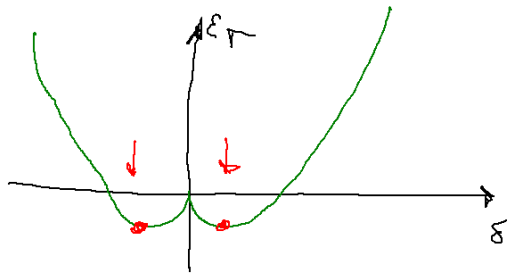


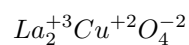
Figura 1.6: Dispersione dell'energia totale del sistema sottoposto a stress elastico. Il minimo di energia non si ha per lo stato simmetrico a $\delta = 0$.

Quindi abbiamo una rottura spontanea della simmetria. Questo è espressione di un teorema più generale. Anche in presenza di spin orbita, in assenza di un campo magnetico esterno. Al minimo non può esserci degenerazione maggiore di 2 se abbiamo un numero dispari di elettroni.

La degenerazione 2 è detta generazione di Kramer (time reversal).

Se questo effetto è piccolo perché il reticolo è molto rigido, spesso scandando il sistema si popolano entrambi i livelli dello splitting Jahn-Teller. Quindi ad alta temperatura abbiamo una simmetria più alta, mentre a bassa temperatura possiamo avere una transizione di fase Jahn-Teller con la rottura della simmetria.

Un esempio di materiale sensibile a effetto Jahn-Teller è il $LaCuO$, con configurazione elettronica:



Lo stato elettronico del rame è:

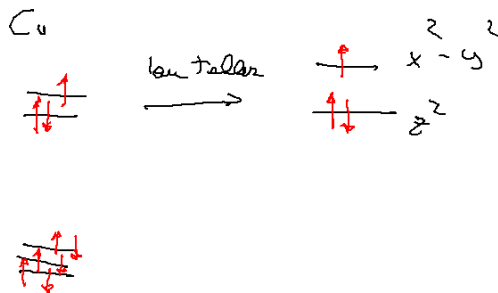
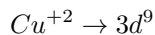


Figura 1.7: Schema elettronico del $La_2^{+3}Cu^{+2}O_4^{-2}$.

Il rame ha una fortissima tendenza a rompere questa simmetria e crea delle bande di $x^2 - y^2$ tra rami vicini, passando attraverso gli orbitali degli altri atomi e creando una struttura metallica che può essere trattata con un modello a tight-banding.

Anche il



Ha l'effetto Jahn Teller per l'elettrone superiore. Questi ottaedri non sono isolati, ma sono l'uno affianco all'altro. C'è un effetto cooperativo tra i vari siti del cristallo. In questo materiale succede una cosa molto divertente, perché gli orbitali che scelgono di deformarsi in modo non simmetrico, come mostrato in Figura 1.8

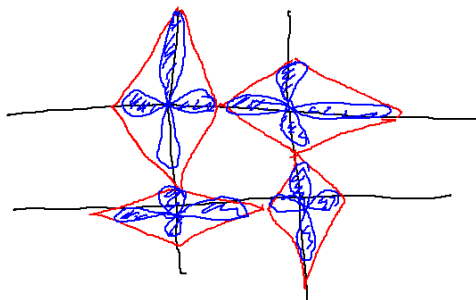


Figura 1.8: deformazione degli orbitali in alcuni materiali per effetto Jahn-Teller.

Questa distorsione è un "ordine orbitale". A alte temperatura non c'è questa distorsione, questi livelli diventano degeneri perché sono termicamente occupati in uguale misura. Al disotto di una certa temperatura c'è lo splitting Jahn-Teller. Quindi ogni orbitale si splitta, si genera un ising antiferromagnetico, quindi abbiamo una transizione di tipo Ising, il sistema si ordina con questo tipo di transizione.

1.7 Accoppiamento spin-Orbita

Gli orbitali di tipo p_x e p_y possono essere mescolati come la polarizzazione della luce per creare degli elettroni che girano. Usiamo questo trucco per calcolare cosa avviene quando l'interazione spin orbita non è trascurabile. Una volta che usiamo il campo magnetico per allineare \vec{S} è conveniente mescolare p_x e p_y (come se fosse luce polarizzata ellitticamente), per ottenere un momento angolare non nullo.

In assenza di Spin-Orbita il campo magnetico è dato da:

$$\mu = \mu_0 g_0 m \quad m = s_z = \pm \frac{1}{2}$$

Lo spin orbita modifica la costante g , per via della generazione di un momento angolare dal mescolamento degli orbitali p_x e p_y :

$$g = g_0 \left[1 \pm \frac{\lambda}{\Delta} \right]$$

Dove λ è l'accoppiamento spin-orbita, mentre Δ è la differenza di energia tra p_x e p_y . Questo si chiama il recupero di momento magnetico. Il + vale quando $n_e > 2l + 1$ il meno vale quando $n_e < 2l + 1$.

Prendiamo un materiale a simmetria ortorombica, con un solo elettrone (Figura 1.9)

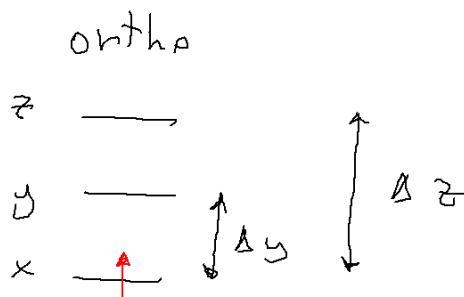


Figura 1.9: Schema dei livelli p in un materiale ortorombico.

Definiamo un momento angolare:

$$\hbar \vec{L} = \vec{r} \times \vec{p}$$

$$L_x = -i(y\partial_z - z\partial_y) \quad L_y = -i(z\partial_x - x\partial_z)$$

$$L_z = -i(x\partial_y - y\partial_x)$$

Le funzioni d'onda degli orbitali p sono fatte in modo che valga la seguente relazione:

$$\langle \vec{r} | p_x \rangle = f(r)x \quad \langle \vec{r} | p_y \rangle = f(r)y \quad \langle \vec{r} | p_z \rangle = f(r)z$$

$$\langle \vec{r} | \varphi_\mu \rangle = f(r)\mu$$

Applicare gli operatori alla funzione d'onda è facile:

$$\langle \vec{r} | L_x | \varphi_\mu \rangle = f(r) L_x \mu$$

Procediamo applicando la teoria delle perturbazioni all'hamiltoniana di interazione Spin-Orbita H' :

$$H' = \lambda \vec{S} \cdot \vec{L}$$

Dobbiamo vedere come agisce questo operatore sulla funzione d'onda che vogliamo perturbare.

	L_x	L_y	L_z
$ x\rangle$	0	$-i z\rangle$	$i y\rangle$
$ y\rangle$	$i z\rangle$	0	$-i x\rangle$
$ z\rangle$	$-i y\rangle$	$i x\rangle$	0

Dove gli elementi di matrici sono calcolati con il seguente modo:

$$L_y \varphi_x = -i f(r) z = -i \varphi_z \quad L_z \varphi_x = +i \varphi_y$$

La cosa interessante è che per tutte le componenti vale:

$$\langle \mu | L_\mu | \mu \rangle = 0$$

Questo vuol dire che il momento angolare è surgelato. Tuttavia se applichiamo L^2

$$L^2 |x\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} L^2 (|11\rangle + |1-1\rangle)$$

$$L^2 |x\rangle = l(l+1) |x\rangle$$

Quindi L^2 continua ad essere un buon numero quantico. È un vettore che ha media zero ma momento quadratico non nullo. Vogliamo applicare la teoria delle perturbazioni. La perturbazione è spin-orbita più campo cristallino. Il campo cristallino il problema è diagonale.

$$H_0 = \varepsilon_x |x\rangle \langle x| + \varepsilon_y |y\rangle \langle y| + \varepsilon_z |z\rangle \langle z|$$

Invece il problema spin orbita è

$$H_{so} = \lambda \vec{S} \cdot \vec{L}$$

$$H = H_0 + H_{so}$$

La funzione d'onda totale che vogliamo considerare è un prodotto di parte orbitale e parte di spin. Le funzioni d'onda perturbate possono essere riscritte come

$$|x \uparrow\rangle' = |x \uparrow\rangle + \sum_{\nu} \frac{\langle \nu | H'_{so} | x \uparrow \rangle}{E_{x \uparrow} - E_{\nu}} |\nu\rangle$$

Dobbiamo vedere l'hamiltoniana come agisce sugli stati $|\mu\sigma\rangle$ quindi dobbiamo ripetere la tabellina per lo spin.

$$s^+ = |\uparrow\rangle \langle \downarrow| \quad s^- = |\downarrow\rangle \langle \uparrow|$$

$$s^x = \frac{s^+ + s^-}{2} \quad s^y = \frac{s^+ - s^-}{2i} \quad s^z = \frac{|\uparrow\rangle \langle \uparrow| - |\downarrow\rangle \langle \downarrow|}{2}$$

Da cui riscriviamo l'hamiltoniana di Spin-Orbita:

$$H_{so} = \lambda (s_x L_x + s_y L_y + s_z L_z)$$

Facciamo la tabella

	s_x	s_y	s_z
$ \uparrow\rangle$	$\frac{1}{2} \downarrow\rangle$	$\frac{i}{2} \downarrow\rangle$	$\frac{1}{2} \uparrow\rangle$
$ \downarrow\rangle$	$\frac{1}{2} \uparrow\rangle$	$-\frac{i}{2} \uparrow\rangle$	$-\frac{1}{2} \downarrow\rangle$

Applicando l'hamiltoniana a $|x \uparrow\rangle$ Otteniamo

$$H_{so} |x \uparrow\rangle = \lambda \left(-i|z\rangle \frac{i}{2} |\downarrow\rangle + i|y\rangle \frac{1}{2} |\uparrow\rangle \right) = \frac{\lambda}{2} (|z \downarrow\rangle + i|y \uparrow\rangle)$$

Quindi troviamo il nuovo stato in teoria delle perturbazioni al primo ordine.

$$|x \uparrow\rangle' = |x \uparrow\rangle - \frac{\lambda}{2\Delta_z} |z \downarrow\rangle - i \frac{\lambda}{2\Delta_y} |y \uparrow\rangle$$

Adesso possiamo calcolare il momento magnetico $\vec{\mu}$.

$$\vec{\mu} = -\mu_B (\vec{L} + g_0 \vec{S})$$

Vediamo il momento magnetico in questo stato perturbato:

$$' \langle x \uparrow | \mu_z | x \uparrow \rangle'$$

Quindi dobbiamo calcolarlo come

$$\begin{aligned} & L_z + g_0 S_z \\ S_z |x \uparrow\rangle' &= \frac{1}{2} |x \uparrow\rangle + \frac{\lambda}{4\Delta_z} |z \downarrow\rangle - \frac{i\lambda}{4\Delta_y} |y \uparrow\rangle \\ ' \langle x \uparrow | S_z | x \uparrow \rangle' &= \frac{1}{2} - \frac{\lambda^2}{8\Delta_z^2} + \frac{\lambda^2}{8\Delta_y^2} \end{aligned}$$

Dobbiamo fare la stessa cosa per L_z

$$\begin{aligned} L_z |x \uparrow\rangle' &= i|y \uparrow\rangle - \frac{\lambda}{2\Delta_y} |x \uparrow\rangle \\ ' \langle x \uparrow | L_z | x \uparrow \rangle' &= -\frac{\lambda}{2\Delta_y} - \frac{\lambda}{2\Delta_y} = -\frac{\lambda}{\Delta_y} \end{aligned}$$

In generale abbiamo $m = \pm \frac{1}{2}$

$$' \langle xm | L_z | xm \rangle' = -2m \frac{\lambda}{\Delta_y}$$

Possiamo buttare via i termini λ^2 perché stiamo facendo l'ordine lineare in λ .

$$' \langle xm | S_z | xm \rangle' = m$$

Da cui otteniamo

$$' \langle xm | L_z + 2S_z | xm \rangle' = 2m - 2m \frac{\lambda}{\Delta_y} = 2m \left(1 - \frac{\lambda}{\Delta_y} \right) = g_{eff}$$

Da cui abbiamo dimostrato

$$g_{eff} = g_0 \left(1 - \frac{\lambda}{\Delta_y} \right)$$

Dalla suscettività otteniamo il momento magnetico, da cui possiamo stimare il valore dello spin-orbita. La distanza tra livelli si misura con esperimenti di spettroscopia. Questo vale per la direzione z . Nel caso avessimo calcolato questo effetto in un'altra direzione avremmo ottenuto in effetto differente. In generale è possibile definire un tensore g_{eff} , che ha le seguenti componenti:

$$g_{eff} = \begin{pmatrix} 2 & 0 & 0 \\ 0 & 2 - \frac{\lambda}{\Delta_z} & 0 \\ 0 & 0 & 2 - \frac{\lambda}{\Delta_y} \end{pmatrix}$$

1.8 Paramagnetismo di Van Vleck

Torniamo un momento sul magnetismo atomico, dove l'atomo ha orbitali f , che non risentono significativamente del potenziale cristallino.

$$H = \sum_i \frac{p_i^2}{2m} - \underbrace{\mu_B (\vec{L} + g_0 \vec{S}) \cdot \vec{B}}_{H'} + \frac{e^2 B^2}{2mc^2} \sum_i (x_i^2 + y_i^2) + \lambda \vec{L} \cdot \vec{S}$$

La magnetizzazione è pari a

$$M = -\frac{E}{B} \quad \chi = -\frac{1}{V} \frac{\partial^2 E}{\partial B^2}$$

Se vogliamo andare a vedere la perturbazione al secondo ordine anche del primo termine è

$$\Delta E = - \sum_{\nu} \frac{|\langle \nu | H' | 0 \rangle|^2}{E_1 - E_0} = \mu_B^2 \sum_{\nu} \frac{|\langle \vec{L} + g_0 \vec{S} | 0 \rangle|^2}{E_{\nu} - E_0} B^2$$

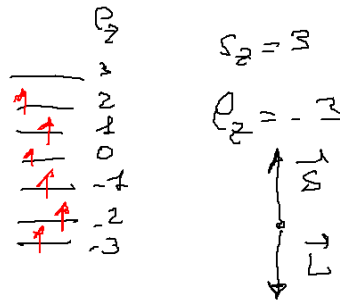
Questo da un contributo quadratico in B che mi permette di calcolare la suscettività:

$$\chi_{VV} = \frac{2\mu_B^2}{V} \sum_{\nu} \frac{|\langle \vec{L} + g_0 \vec{S} | 0 \rangle|^2}{E_{\nu} - E_0}$$

Questa è la suscettività di Van Vleck, è paramagnetica perché ha un contributo positivo. Se il ground state è degenere il paramagnetismo più importante è quello al primo ordine, e quello domina. Questo termine viene dalle perturbazioni non degeneri, con $\vec{J} = 0$.

Se siamo su sistemi closed shell le differenze di energie sono molto grandi quindi non danno un contributo molto importante. La cosa diventa dominante per Shell chiuse.

Nell'europio siamo abbiamo gli sette orbitali $l = 3$, e 6 spin: Disponendo gli spin paralleli abbiamo uno spin totale $s = 3$. Per l'europio $\lambda > 0$, quindi L ed S si mettono antiparalleli tra loro, ed hanno pari modulo



Quindi abbiamo uno stato totale $\vec{J} = 0$

$7F_0$

Vogliamo vedere qual è la differenza di energia per $J = 1$. Questa differenza di energia è determinata dallo spin orbita.

$$J^2 = (\vec{L} + \vec{S})^2 = L^2 + S^2 + 2\vec{L} \cdot \vec{S}$$

$$\vec{L} \cdot \vec{S} = \frac{1}{2} [J^2 - L^2 - S^2] = \frac{1}{2} [j(j+1) - l(l+1) - s(s+1)]$$

Quello che stiamo cercando di vedere è il costo di energia per mettere spin e momento angolare orbitale non esattamente paralleli, introducendo un angolo tra loro. Questo perché se aggiungessimo un elettrone non avrebbe nessun costo di energia far mettere gli spin paralleli o antiparalleli ad \vec{L}

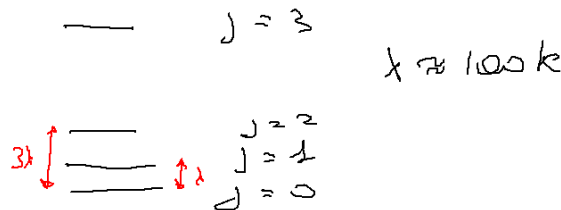
Lo spin totale non può essere cambiato, perché abbiamo un energia di Hund molto grande J_H , perché gli orbitali sono molto localizzati, ed è dell'ordine dell'elettronvolt. Quindi lo stato fondamentale $j = 0$ ha energia pari a

$$E_0 = -12\lambda \quad j = 0$$

$$E_1 = -12\lambda + \lambda \quad j = 1$$

$$E_2 = -12\lambda + 3\lambda \quad j = 2$$

Quindi abbiamo una scala di stati eccitato detta multipletto



Ci troviamo ad una transizione di fase che può far nascere un J non nullo e quindi una suscettività magnetica.

Capitolo 2

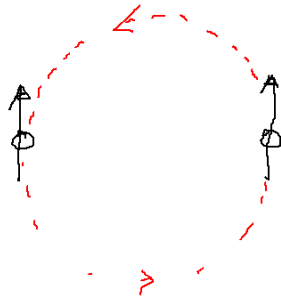
Verso l'hamiltoniana di Haisenberg e il modello di Ising

2.1 Interazione tra tanti ioni

Quando abbiamo tanti ioni con uno spin, classicamente abbiamo un'interazione dipolare che tende ad antialinearle.

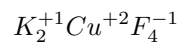
L'interazione

$$H = g^2 \mu_B^2 \frac{\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2}{r^3}$$

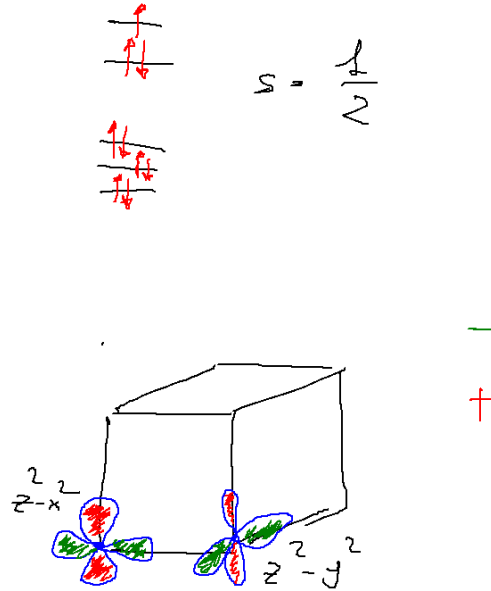


La differenza di energia introdotta tra stato parallelo e anti parallelo è dell'ordine di $1K$, quindi questa interazione non può spiegare il ferromagnetismo a temperatura ambiente, perché i due stati sarebbero egualmente popolati.

Ci devono essere altri effetti dominanti. Vediamo ora il caso di K_2CuF_4 :



Questo composto ha la stessa struttura del La_2CuO_4 , il rame è sempre con valenza $+2$. Il La_2CuO_4 è un superconduttore ad alta temperatura, mentre il K_2CuF_4 no. Questo materiale ha una struttura a peroskrite:



Si può fare un modello a Tight-Binding, Quindi si introduce un termine di Hopping:

$$H = H_0 - \underbrace{\sum_{R_i \neq 0} \frac{ze^2}{|r - R_i|}}_{H_R}$$

La somma è fatta su $R_i \neq 0$ perché il termine all'origine è contenuto dentro H_0 perché è l'hamiltoniana self. L'hamiltoniana perturbativa è detto termine di hopping.

Il contributo di Hopping è

$$t = \langle \varphi_1 | H_R | \varphi_0 \rangle$$

Nel nostro caso gli orbitali sono quelli riportati in figura, per cui abbiamo:

$$t = \int \varphi_2(r) \frac{-ze^2}{|r - R_i|} \varphi_1(r) d^3r$$

In questo caso il termine di Hopping è nullo, perché gli orbitali sono ortogonali tra loro quindi

$$t = 0$$

Quindi un ordine orbitale di tipo antiferro Ian-Teller. Per questo materiale possiamo dire che mettiamo una sola buca di spin pari a $\frac{1}{2}$.

La separazione dei due stati finali per Ian-Teller è dovuta alla buca. Vorremo calcolare l'interazione fra questi due spin $\frac{1}{2}$ dati dalla buca. Lo scambio di Hund favorisce il ferromagnetismo.

Lo stato fondamentale di una coppia è

$$|0\rangle = \psi_{s=0} = \frac{1}{\sqrt{2}} [\varphi_1(x_1)\varphi_2(x_2) + \varphi_1(x_2)\varphi_2(x_1)] \frac{1}{\sqrt{2}} (|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle)$$

Questa è l'interazione magnetica fra due ioni soltanto, che formano un singoletto. Oppure possono formare un tripletto.

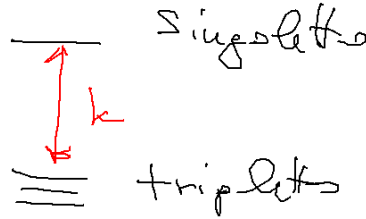
$$|0\rangle = \psi_{s=1} = \frac{1}{\sqrt{2}} [\varphi_1(x_1)\varphi_2(x_2) - \varphi_1(x_2)\varphi_2(x_1)] \begin{cases} |\uparrow\uparrow\rangle \\ \frac{1}{\sqrt{2}} (|\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle) \\ |\downarrow\downarrow\rangle \end{cases}$$

$$H = \frac{p_1^2}{2m} + \frac{p_2^2}{2m} + \frac{e^2}{|r_1 - r_2|} + \frac{z^2 e^2}{|R_1 - R_2|} - \sum \frac{ze^2}{|r_i - R_j|}$$

$$\langle 0|H|0\rangle = 2\varepsilon_d + \langle 0|\frac{e^2}{|r_1 - r_2|}|0\rangle$$

$$\langle 1m|H|1m\rangle = 2\varepsilon_d + \langle 1m|\frac{e^2}{|r_1 - r_2|}|1m\rangle$$

La parte spaziale non dipende dallo spin, l'unica cosa che vi dipende è la simmetria spaziale della funzione d'onda, quindi conviene avere una funzione d'onda spaziale antisimmetrica e quindi lo stato di tripletto è favorito.



Quindi abbiamo il tripletto di ground state e uno stato eccitato k . Possiamo introdurre un hamiltoniana efficace che produce lo stesso spettro di bassa energia:

$$H_{eff} = -k\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2$$

Possiamo riscrivere il prodotto scalare con il solito trucco

$$\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 = \frac{1}{2} (S_{tot}^2 - 2S_i^2)$$

In questo caso

$$S_i^2 = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{2} + 1 \right) = \frac{3}{4}$$

Da cui l'hamiltoniana efficace diventa:

$$H_{eff} = -\frac{k}{2} \left(S_T^2 - \frac{3}{2} \right)$$

Per il caso di singoletto $S_T = 0$ da cui otteniamo

$$H|0\rangle = \frac{3}{4}k|0\rangle$$

Per il tripletto

$$H |1m\rangle = -\frac{1}{4}k |1m\rangle$$

C'è una differenza tra lo stato fondamentale di tripletto e il primo eccitato è k . Quindi questa hamiltoniana effettivamente riproduce la stessa casistica dell'hamiltoniana più complicata. L'idea interessante è che gli stati di più bassa energia permettono agli spin di fluttuare ma non si permettono transizioni fra stati diverso è ben descritto da un hamiltoniana efficace.

$$H_H = -k \sum : \langle ij \rangle \vec{s}_i \cdot \vec{s}_j$$

Quindi abbiamo ricavato l'hamiltoniana di Haisenberg.

2.2 Richiamo di seconda quantizzazione

Se si fanno questi conti in prima quantizzazione diventa infernale, perché bisogna scrivere i determinanti di Slater. La seconda quantizzazione è un modo molto più compatto per ottenere lo stesso risultato. Si dice solo quali sono gli orbitali occupati, e quali non sono occupati. Quindi si lavora con i numeri di occupazione degli orbitali.

Si rimane con una ricetta con cui passare dalla prima alla seconda quantizzazione che è abbastanza intuitiva.

$$\langle x|x'\rangle = \varphi_{x'}(x) = \delta(x-x')$$

Se questo lo sviluppiamo in onde piane possiamo scriverlo come

$$\langle x|x'\rangle = \frac{1}{V} \sum_k e^{-ik(x-x')} = \sum_k \phi_k^*(x') \phi_k(x)$$

In seconda quantizzazione questo stato può essere scritto come

$$c_k^\dagger |0\rangle = \langle x|k\rangle$$

Quindi abbiamo

$$\psi^\dagger(x') |0\rangle = \sum_k \phi_k^*(x') c_k^\dagger |0\rangle$$

Si definiscono questi operatori di campo che creano queste funzioni d'onda. La definizione dell'operatore di campo è

$$\psi^\dagger(x') = \sum_k \phi_k^*(x') c_k^\dagger$$

Quindi occorre una base completa degli operatori ad una particella, con un peso dato dalla funzione d'onda coniugata della particella. Eventualmente si può aggiungere anche lo spin.

$$\psi^\dagger(x, \sigma) = \sum_k \phi_k^*(x') c_{k\sigma}^\dagger \quad \psi(x, \sigma) = \sum_k \phi_k(x) c_{k\sigma}$$

Questi operatori creano o distruggono una particella sul punto x e con spin σ . Questi operatori hanno regole di commutazione (bosoni) o di anticommutazione (fermioni). In questo corso ci soffermiamo sui fermioni, che anticommutano.

$$\{\psi^\dagger(x, \sigma), \psi^\dagger(x', \sigma')\} = 0$$

$$\{\psi(x, \sigma), \psi^\dagger(x', \sigma')\} = \delta(x - x')\delta_{\sigma\sigma'}$$

La cosa importante è come passare tra prima e seconda quantizzazione. La ricetta è il tipo di operatore. Gli operatori ad una sola particella (come energia cinetica o potenziali esterni), si trasformano nel seguente modo:

$$F = \sum_i f(x_i) \quad \Longrightarrow \quad \hat{F} = \int dx \psi^\dagger(x) f(x) \psi(x)$$

Un esempio è l'operatore densità:

$$\rho(x) = \sum_i \delta(x - \hat{x}_i) \quad \Longrightarrow \quad \hat{\rho} = \int dx' \psi^\dagger(x') \delta(x - x') \psi(x') = \psi^\dagger(x) \psi(x)$$

Ma in prima quantizzazione abbiamo

$$F = \sum_i f(x_i) = \int dx' \sum_i \delta(x - x') f(x') = \int dx' \rho(x') f(x')$$

Sostituendo ρ con $\hat{\rho}$ si ottiene l'osservabile in seconda quantizzazione.

Se invece abbiamo operatori a due particelle come un termine di interazione:

$$V = \frac{1}{2} \sum_{ij} v(x_i - x_j) \stackrel{?}{=} \frac{1}{2} \int dx dx' \rho(x) \rho(x') v(x - x')$$

Però il passaggio in seconda quantizzazione è problematico, infatti le densità si espandono in modo:

$$\psi^\dagger(x) \psi(x) \psi^\dagger(x') \psi(x')$$

Questo non è l'ordine corretto degli operatori. Se avessimo una sola particella, quando $x = x'$, otteniamo un risultato che non è zero, e quindi l'energia di interazione viene infinita, che è una autointerazione. Per eliminare l'auto-interazione dobbiamo distruggere due particelle all'inizio. Però non possiamo spostare un solo operatore, altrimenti cambia segno. Da cui otteniamo che l'ordine giusto è :

$$\psi^\dagger(x') \psi^\dagger(x) \psi(x) \psi(x')$$

Da cui abbiamo

$$V = \frac{1}{2} \int dx dx' \psi^\dagger(x') \psi^\dagger(x) v(x - x') \psi(x) \psi(x')$$

2.3 Hamiltoniana di Heisenberg in seconda quantizzazione

Si può fare il mapping uno a uno tra questi stati e gli stati in cui abbiamo variabili di spin

$$\varphi_m(x_1, x_2) \rightarrow |s_i, s_j\rangle$$

Se ci restringiamo allo spettro di bassa energia, possiamo riprodurlo con un hamiltoniana efficace, e si possono mappare 1 a 1 le funzioni d'onda dell'hamiltoniana di partenza nel sottospazio di Hilbert di più bassa energia.

L'hamiltoniana di partenza è l'hamiltoniana elettronica che dipende da un numero enorme di variabile, mentre quello di Heisenberg dipende soltanto dagli spin:

$$H_{el}(x_1, x_2, \dots) \quad H = J \vec{s}_1 \cdot \vec{s}_2$$

Per la termodinamica, come la funzione di partizione, non c'è nessuna differenza, perché l'unica cosa che importa è lo spettro. Se vogliamo però calcolare le funzioni di correlazione. Se facciamo uno esperimento di scattering possiamo guardare le eccitazioni magnetiche, e quindi si può osservare la transizione tra lo stato di singoletto e quello di tripletto.

L'elemento di matrice della transizione tra singoletto e tripletto coinvolge le funzioni d'onda, quindi bisogna fare attenzione a questa analogia (le funzioni d'onda mappate infatti non sono le stesse).

Nel modello elettronico lo spin è delocalizzato in una certa ampiezza spaziale, mentre in Heisenberg lo spin è un punto sul reticolo. Questo è importante negli esperimenti di scattering dei neutroni.

Vediamo come si può scrivere un hamiltoniana con gli stati di bassa energia più formalmente.

Lo spin può essere visto come un numero quantico dell'operatore e lasciare x come variabile:

$$\psi_\sigma^\dagger(x) = \sum_\nu \phi_\nu(x) c_\sigma^\dagger$$

Una possibilità è quella di mettere le onde piane come base completa:

$$\phi_k(x) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{ikx}$$

In seconda quantizzazione l'energia cinetica diventa

$$T = \sum_i \frac{p_i^2}{2m} = \int d^3r \rho(x) \frac{p^2(x)}{2m} \quad \Rightarrow \quad \hat{T} = \sum_\sigma \int d^3x \psi_\sigma^\dagger(x) \frac{p^2}{2m} \psi_\sigma(x)$$

$$\hat{T} = \sum_{k\sigma} \frac{\hbar^2 k^2}{2m} c_{k\sigma}^\dagger c_{k\sigma} = \sum_{k\sigma} \varepsilon_k c_{k\sigma}^\dagger c_{k\sigma}$$

Spesso si può scrivere un hamiltoniana che tenga conto solo degli stati importanti. Quindi si può riscrivere l'operatore di campo tenendo nella somma solo gli orbitali dello stato localizzato. Possiamo prendere una base di Stati di Vanier, localizzati nel sito, e possiamo sommare su tutti i siti :

$$f(x - x') = \sum_R \phi_R^*(x) \phi_R(x')$$

Le funzioni di Vanier non sono un set completo, perché ci stiamo limitando a considerare solo la banda di Tight-Binding voluto

$$\psi \approx \sum_R \phi_R(x) c_R \sigma^\dagger$$

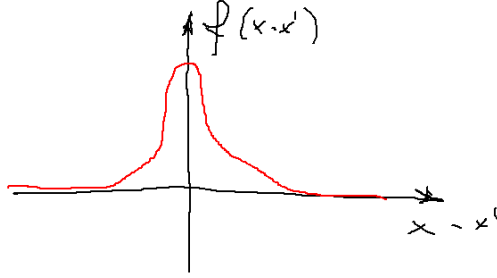


Figura 2.1: L'allargamento della funzione delta di Vanier è una "misura" dell'incompletezza del set descritto. Tuttavia, se la risoluzione atomica è maggiore della larghezza di questa delta, allora la nostra descrizione va abbastanza bene per molte applicazioni in cui piazziamo gli atomi su reticolo e $x - x'$ al minimo è la distanza interatomica (e quindi effettivamente si comporta come una delta di kroneker).

In questo caso l'operatore $c_{R\sigma}^\dagger$ crea una particella sul sito R con spin σ . L'hamiltoniana ad una sola particella in questo caso diventa:

$$H_{1p} = \sum \frac{p_i^2}{2m} - \sum_{iR} \frac{Ze^2}{|r_i - R|} = \sum_i \left[\frac{p^2}{2m} + v(r_i) \right]$$

Anche questa può essere trasposta in seconda quantizzazione

$$\hat{H}_{1p} = \sum_{\sigma RR'} \int dx^3 \psi_\sigma^\dagger(x) H_{1p} \psi_\sigma(x)$$

$$\hat{H}_{1p} = \sum_{RR'} \int d^3x \underbrace{\phi_R(x) \left[\frac{p^2(x)}{2m} + v(x) \right] \phi_{R'}^\dagger(x)}_{R|h|R'} c_{R\sigma}^\dagger c_{R'\sigma}$$

Dove h è l'espressione dell'hamiltoniana. Gli elementi di matrice sono i termini seguenti:

$$\langle R|h|R \rangle = \varepsilon \quad \langle R|h|R \pm \delta \rangle = -t$$

Il secondo è il termine di Hopping.

La parte ad una sola particella la possiamo scrivere come:

$$\hat{H}_{1p} = \sum_{R\sigma} \varepsilon c_{R\sigma}^\dagger c_{R\sigma} - t \sum_{\langle R,R' \rangle, \sigma} c_{R\sigma}^\dagger c_{R'\sigma} + h.c.$$

Questa è l'hamiltoniana in seconda quantizzazione per il modello a Tight-Banding.

Ora dobbiamo ricavare la parte a molti corpi.

$$H_{2p} = \frac{1}{2} \sum_{ij} \underbrace{e^2}_{|r_i - r_j|} V_{(r_i - r_j)} = \int d^3r d^3r' V(r - r') \rho(r) \rho(r')$$

In realtà per togliere l'energia di autointerazione bisogna riordinare gli operatori passando in seconda quantizzazione:

$$H_{2p} = \frac{1}{2} \sum_{\sigma, \sigma'} \int d^3r d^3r' \psi_\sigma^\dagger(r) \psi_{\sigma'}^\dagger(r') V(r - r') \psi_{\sigma'}(r') \psi_\sigma(r)$$

Sostituendo gli operatori di campo con la loro espressione è data da:

$$H_{2p} = \frac{1}{2} \sum_{\sigma, \sigma'} \sum_{R_1, R_2, R_3, R_4} \underbrace{\int d^3r d^3r' \phi_{R_1}^*(r) \phi_{R_2}^*(r') V(r-r') \phi_{R_3}(r') \phi_{R_4}(r)}_{\langle R_1 R_2 | V | R_3 R_4 \rangle} c_{R_1, \sigma}^\dagger c_{R_2, \sigma'}^\dagger c_{R_3, \sigma'} c_{R_4, \sigma}$$

Sembra molto complicato ma in realtà la grande maggioranza di questi elementi di Vanier sono zero. Infatti se R_2 e R_3 non sono lo stesso o primi vicini, l'overlap delle funzioni d'onda è nullo.

In prima approssimazione possiamo dire che sono sempre nulli a meno che:

$$R_2 = R_3 \quad R_1 = R_4$$

Per calcoli più sofisticati si possono tenere anche i primi vicini, che però sono spesso molto piccoli.

In questo caso otteniamo:

$$H_{2p} = \sum_{\sigma \sigma'} \sum_{R_1 R_2} \langle R_1 R_2 | V | R_2 R_1 \rangle c_{R_1, \sigma}^\dagger c_{R_2, \sigma'}^\dagger c_{R_2, \sigma'} c_{R_1, \sigma}$$

L'elemento di matrice è l'elemento di Hartree della repulsione Coulombiana.

$$\langle R_1 R_2 | V | R_2 R_1 \rangle = \frac{1}{2} \int d^3r d^3r' \rho_R(r) \rho_{R'}(r') = \frac{e^2}{|r - r'|}$$

Definendo l'operatore numero:

$$\hat{n}_r = \sum_{\sigma} c_{r, \sigma}^\dagger c_{r, \sigma}$$

È possibile dare una riscrittura semplice del termine di matrice. Vediamo il caso per $R \neq R'$: Questa è la repulsione coulombiana tra due oggetti lontani. Per il teorema di Gauss, essendo sferiche le distribuzioni di carica di Vanier, questo integrale è analogo alla repulsione tra due cariche puntiformi:

$$\langle RR' | V | R'R \rangle = \frac{e^2}{|R - R'|}$$

E l'hamiltoniana diventa.

$$H_{2p} = \frac{1}{2} \sum_{R \neq R'} \hat{n}_R \hat{n}_{R'} \frac{e^2}{|R - R'|} + \dots$$

Se invece $R = R'$ l'energia è molto maggiore, quindi bisogna calcolare esplicitamente l'integrale, che vale U (energia coulombiana che bisogna pagare per mettere due elettroni sullo stesso orbitale).

$$\langle RR | V | RR \rangle = \frac{U}{2}$$

Vediamo gli elementi:

$$c_{R, \sigma}^\dagger c_{R, \sigma'}^\dagger c_{R, \sigma'} c_{R, \sigma}$$

Questo termine è nullo a meno che $\sigma \neq \sigma'$ (perché distruggerei due volte lo stesso stato). Da cui $\sigma' = -\sigma$

$$c_{R\sigma}^\dagger c_{R\sigma}^\dagger c_{R-\sigma} c_{R\sigma} = \hat{n}_{R\sigma} \hat{n}_{R-\sigma}$$

$$H_{2p} = \frac{1}{2} \sum_{R \neq R'} \hat{n}_R \hat{n}_{R'} \frac{e^2}{|R - R'|} + \frac{1}{2} U \sum_R (n_{R\uparrow} n_{R\downarrow} + n_{R\downarrow} n_{R\uparrow})$$

Gli operatori n commutano, quindi otteniamo semplicemente:

$$H_{2p} = \frac{1}{2} \sum_{R \neq R'} \hat{n}_R \hat{n}_{R'} \frac{e^2}{|R - R'|} + U \sum_R n_{R\uparrow} n_{R\downarrow}$$

Supponiamo di conoscere lo stato fondamentale esatto della parte a due particelle e la parte one body:

$$\langle \psi | H_{2p} | \psi \rangle$$

Possiamo calcolare la funzione di correlazione:

$$g_{RR'} = \langle \psi | \hat{n}_R \hat{n}_{R'} | \psi \rangle$$

Possiamo sempre scrivere la parte one body:

$$c_{k\sigma} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_R e^{ikR} c_{R\sigma}$$

E li inseriamo dentro la parte one-body la diagonalizziamo:

$$\hat{H}_{1p} = \sum_k \varepsilon_k c_{k\sigma}^\dagger c_{k\sigma}$$

In realtà quindi bastano le quantità seguenti per calcolare l'energia totale.

$$n^2 g_{RR'} = \langle \psi | \hat{n}_R \hat{n}_{R'} | \psi \rangle \quad \langle |\psi\rangle | n_k | \psi \rangle$$

Dove $n = \frac{N_e}{N}$ con N_e numero di elettroni e N numero di siti.

$$\hat{N} = \sum_{R\sigma} \hat{n}_{R\sigma} \quad \langle \hat{N} \rangle = \sum_R \langle n_R \rangle = N_e$$

Quindi l'operatore densità è definito come

$$n = \frac{N_e}{N} = \frac{1}{N} \hat{N}$$

Se R è molto lontano da R' non c'è più correlazione tra quello che avviene in R e quello che avviene in R'

$$n^2 g_{RR'} = n^2$$

Dunque nell'hamiltoniana nello stato fondamentale è una buona approssimazione se $R \neq R'$ trattare il potenziale tra due elettroni in Hartree-Fock, ed aggiungerlo alla parte one-body. Questo corrisponde a dire:

$$n_r n_{r'} \approx \langle n_r \rangle n_{r'} + n_r \langle n_{r'} \rangle - \langle n \rangle_r \langle n_{r'} \rangle$$

Questo è il teorema di Wick per gli operatori fermionici + il prodotto ordinato. Quindi il termine esatto sarebbe:

$$n_r n_{r'} = \langle n_r \rangle n_{r'} + n_r \langle n_{r'} \rangle - \langle n \rangle_r \langle n_{r'} \rangle + : n_r n_{r'} :$$

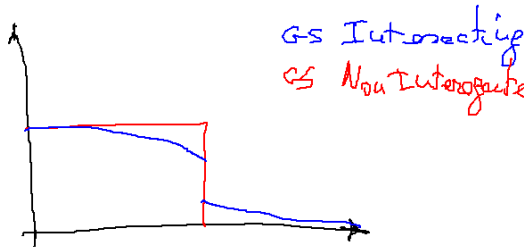
Quindi stiamo trascurando il termine ben ordinato. Questa è una approssimazione di campo medio, in cui diciamo che su ciascun sito l'elettrone sente campo esterno efficace generato dalla media della posizione di un altro elettrone su tutti gli altri siti. Spesso per migliorare le cose è possibile introdurre quantitativamente i primi vicini. Comunque il campo medio può essere inserito nel termine 1 body. Questo è il modello di Hubbard. Se $U = 0$ abbiamo la diagonalizzazione analitica, perché questo termine corrisponde a tight binding. Il termine di interazione nello spazio k diventa abbastanza complicato.

$$H_i = \sum_{k_1 k_2 k_3 k_4} U c_{k_1}^\dagger c_{k_2}^\dagger c_{k_3} c_{k_4} \delta(k_1 + k_2 - k_3 - k_4)$$

Lo stato fondamentale di 1 particella è lo stato di hartree-fock:

$$|HF\rangle = \prod_{k < k_f} c_{k\sigma}^\dagger |0\rangle$$

Se ci applichiamo l'operatore otteniamo che distruggiamo due stati occupati nel mare di fermi e crea particelle fuori dal mare di Fermi. Quello che succede è che questo svuota parzialmente lo stato di fermi:



Il termine di interazione si risolve però da solo molto facilmente in spazio reale. Possiamo lavorare con i numeri di occupazione nello spazio reale, ad esempio

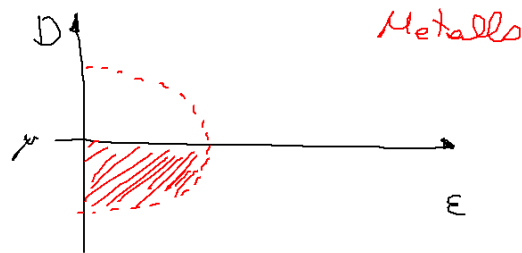
$$|0 \uparrow 0 \downarrow 0 \uparrow \dots\rangle$$

In alcuni siti possono esserci doppi elettroni come indicato da $\uparrow\downarrow$. Se applichiamo l'operatore

$$n_{R\uparrow} n_{R\downarrow} c_{R\uparrow}^\dagger c_{R\downarrow}^\dagger |0\rangle = c_{R\downarrow}^\dagger |0\rangle$$

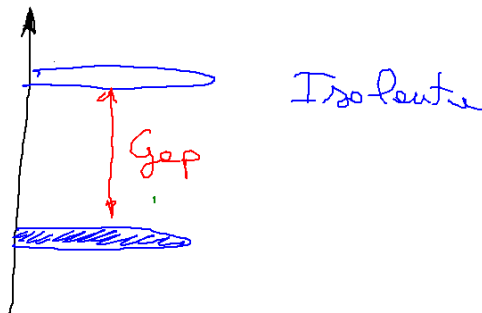
$$n_{R\uparrow} n_{R\downarrow} c_{R\sigma}^\dagger |0\rangle = 0$$

Quindi questo operatore mi conta gli stati completamente pieno. Se trascuriamo la parte one-body in questo caso se $N_e = N$ allora abbiamo che tutti i siti si occupano e abbiamo 2^N degenerazioni. L'eccitazione per muovere una carica costa un energia che vale U , perché dobbiamo portare un elettrone in uno



stato doppiamente occupato. Questo apre una *gap* nello spettro per muovere le particelle dato da U . Quindi il sistema si comporta come un isolante.

L'energia per aggiungere o togliere una particella costa sempre μ . Questo vuol dire che non c'è una *gap* per togliere o aggiungere una particella. In un isolante di banda non è più così



L'energia ora per togliere un elettrone è ε , mentre per aggiungere la particella devo metterla in un sito in cui c'è già una particella :

$$E_{N-1} = \varepsilon(N-1) \quad E_N = N\varepsilon$$

$$\mu^- = E_N - E_{N-1} = \varepsilon$$

$$E_{N+1} = N\varepsilon + U \quad \mu^+ = E_{N+1} - E_N = U$$

Quindi

$$\mu^+ \neq \mu^-$$

Si apre una *gap*.

Questo è un isolante di Mott. Partendo dal Tight-Badnign si può aumentare periodicamente U e si ha la transizione di Mott:

Il modello di Hubbard si riesce a risolvere in teoria del campo medio dinamico. Ci sono due limiti in cui si risolve il modello di Hubbard, nel caso di due atomi. L'altro limite è in una dimensione, con lo stesso metodo del modello di Haisen-berg con l'ansatz di Bethe, che è una soluzione esatta della fisica matematica. Il limite di infinite dimensioni ci sono molte semplificazioni e si riesce a mappare il problema sul reticolo in un problema di impurezza.

La suscettibilità meccanica del sistema è la funzione di lindard:

$$\chi_f = \frac{2}{N} \sum_k \frac{n(k+q) - n(k)}{\varepsilon_{k+q} - \varepsilon_k}$$

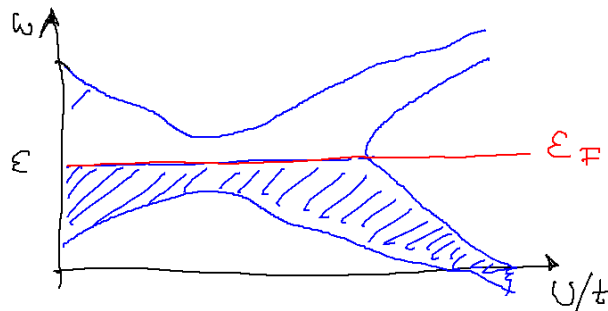
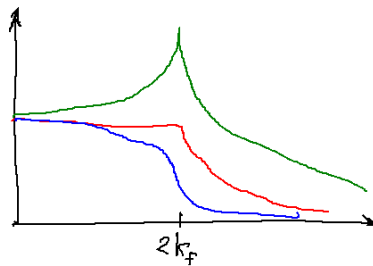


Figura 2.2: Schema a bande in una transizione di Mott.

Se prendiamo un gas di fermi e aggiungiamo un potenziale esterno, e studiamo come si perturba l'onda di carica.

In una dimensione, in funzione di q , se q è piccolino



Se $V(r)$ è una $\delta(r)$, come si modifica la carica? La risposta di carica è

$$\delta n(r) = \sum_q \chi_q v$$

C'è una singolarità sempre a $2k_f$, quindi quando faccio questa trasformata di Fourier pari a $2k_f$. Quando aggiungiamo un'impurezza su un metallo il metallo risponde con un'oscillazione di

$$\lambda = \frac{2\pi}{2k_f}$$

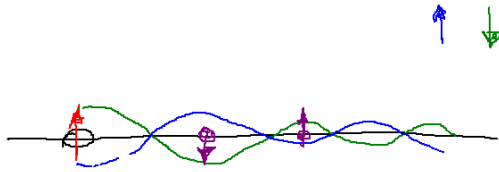
Abbiamo un'oscillazione spaziale che decade. Se c'è un'interazione di scambio tra il gas di elettroni e l'impurezza, gli spin \uparrow vedono un potenziale diverso dagli spin \downarrow .

Il gas di elettroni e gli spin \uparrow vedono un potenziale diverso dagli spin \downarrow , perché l'impurezza ha spin orientato., e l'ampiezza di interazione non è uguale tra ferro e antiferro.

Da cui gli spin reagiscono diversamente:

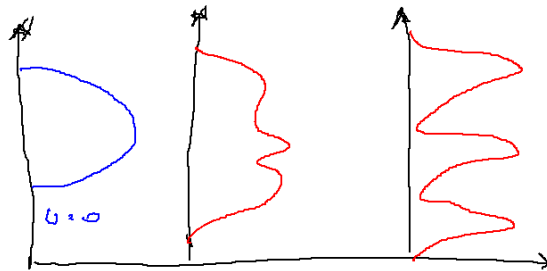
Quindi abbiamo che le interazioni delle impurezze è un segno che può essere completamente random. Questi sono i vetri di spin. Questa approssimazione si chiama RKKY.

In infinite dimensioni si può mappare che l'effetto di tutti gli spin si comporta come un metallo. Abbiamo uno spin che interagisce con un liquido di fermi, che

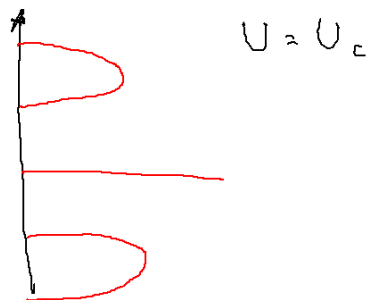


ha una densità degli stati che rappresenta un bagno di fermioni che rappresenta tutti gli altri spin del sistema. Quindi il tutto il resto è rappresentato di un metallo efficace, quindi si mappa il problema del modello di Hubbard in infinite dimensione in un problema di impurezza con metallo.

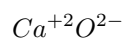
Questa soluzione di dinamica campo medio, la funzione spettrale (parte immaginaria della funzione di green). Per $U = 0$ è solo la densità degli stati per un metallo.

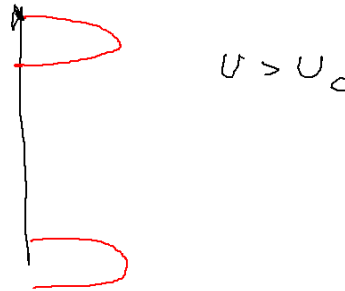


Le bande si spezzano, fino ad ottenere un nuovo metallo con una banda ri-normalizzata, quando aumentiamo la correlazione diventa più difficile per le particelle muoversi, quindi aumenta tanto la massa efficace. In infinite dimensioni c'è una transizione di Mott.



Se si guardano gli ossidi dei metalli di transizione, come Carsio-ossigeno:





Il Cario ha un cuore di Argon, e basta perché i due elettroni sono donati tutti all'ossigeno. E così per tutti gli altri come TiO Quando le bande si incrociano la repulsione di Hubbard è nulla.

$$U^0 = \frac{1}{2} \int dr dr' \frac{r^2 f(r) f(r')}{|r - r'|}$$

Questo funziona molto bene se lo confrontiamo con l' U di un atomo isolato. Immaginiamo di voler conoscere U dell'idrogeno. Abbiamo due atomi di Idrogeno molto lontano. U lo possiamo definire operativamente senza Hopping.

$$H = U (n_{1\uparrow} n_{1\downarrow} + n_{2\uparrow} n_{2\downarrow}) + \varepsilon_{1s} (n_1 + n_2)$$

L'energia dello stato iniziale è semplicemente:

$$E_i = 2\varepsilon_{1s}$$

Poi possiamo fare un'eccitazione che consiste nello ionizzare il primo atomo e portare entrambi gli elettroni sul secondo atomo. L'energia dello stato finale è

$$E_f = 2\varepsilon_{1s} + u$$

Quindi l'energia dell'eccitazione è proprio u :

$$\Delta E = u$$

Possiamo definire u come l'energia di ionizzazione meno l'energia di affinità:

$$U = E_i - E_a = 13.6\text{eV} - 0.7\text{eV} = 12.9\text{eV}$$

Queste energie sono tutte tabulate anche per gli ioni.

Quindi possiamo calcolare facilmente l' U nudo. In realtà se si guarda questo esperimento nel solido U è molto più piccolo, questo vuol dire che ci sono dei processi di schermo. Se gli orbitali s sono vicini a quelli d lo screening è molto forte, perché abbiamo orbitali metallici. Quindi lo screening è molto forte. Questi materiali normalmente si trovano nella regione $U < U_c$. L' U_c normalmente si ha quando $U \sim W$ con W larghezza di banda. I materiali con larghezza di banda piccola e separata dalla banda s , U di Hubbard sono schermati. Questi materiali sono isolanti. La gap è molto grande. Nel caso del Nichel, il density functional theory da un isolante con una gap molto piccola. Se si fa una correzione della local density approximation, (che corrisponde ad aggiungere l' u a mano) si ottiene un valore simile a quello sperimentale.

Ora vediamo la molecola di idrogeno, aggiungendo anche un termine di legame.

$$H = U (n_{1\uparrow}n_{1\downarrow} + n_{2\uparrow}n_{2\downarrow}) + \varepsilon_{1s} (n_1 + n_2) - t (c_{1\sigma}^\dagger c_{2\sigma} + h.c.)$$

Dove t è l'overlap delle funzioni d'onda e dipende dalla distanza.

Vorremmo risolvere questa molecola. Per $U = 0$, abbiamo un csosemplice, e la soluzione è prendere due stati $N_e = N = 2$.

In questo caso la soluzione è un determinante di Slater molto semplice. Diventa un problema non interagente per $U = 0$, gli stati che diagonalizzano il termine di Hopping. Questi stati;

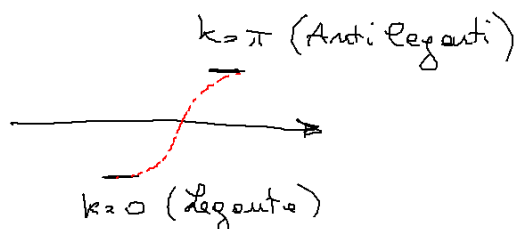
$$a_{1\sigma} = \frac{1}{\sqrt{2}} (c_{1\sigma} + c_{2\sigma})$$

$$a_{2\sigma} = \frac{1}{\sqrt{2}} (c_{1\sigma} - c_{2\sigma})$$

Questa è una trasformazione canonica. Si può riscrivere l'hamiltoninana:

$$H = \varepsilon_{1s} \sum_{i,\sigma} a_{i,\sigma}^\dagger a_{i\sigma} - t (a_{1\sigma}^\dagger a_{1\sigma} - a_{2\sigma}^\dagger a_{2\sigma})$$

Quindi gli stati si dividono in due orbitali, uno legante e uno antilegante. Questo corrisponde a



Il ground state per due elettroni, che è lo stato di Hartree-Fock. L'approssimazione di Hartree-Fock è quella di elettroni indipendenti, e soluzione data da un solo determinante di Slater.

$$|HF\rangle = a_{1\uparrow}^\dagger a_{1\downarrow}^\dagger |0\rangle$$

L'energia di questo stato è

$$E = 2\varepsilon_s - 2t$$

Questo è un legame covalente. Se aggiungiamo anche la U cambiano un po' le cose. Prendiamo lo stato fondamentale di Hartree-Fock

$$|HF\rangle = \frac{1}{2} (c_{1\uparrow}^\dagger c_{1\downarrow}^\dagger + c_{2\uparrow}^\dagger c_{2\downarrow}^\dagger + c_{1\uparrow}^\dagger c_{2\downarrow}^\dagger + c_{2\uparrow}^\dagger c_{1\downarrow}^\dagger) |0\rangle$$

$$|HF\rangle = \frac{1}{2} (|\uparrow\downarrow 0\rangle + |0 \uparrow\downarrow\rangle + |\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle)$$

Calcoliamo il termine ad un corpo:

$$H_{1b}|HF\rangle = -2(\varepsilon_s + t)|HF\rangle$$

Se calcoliamo il termine di Hubbard sullo stato

$$\langle HF|H_U|HF\rangle = \frac{1}{4}(u + u) = \frac{u}{2}$$

L'energia in Hartree-Fock è

$$\langle HF|H_{tot}|HF\rangle = -2(\varepsilon_s + t) + \frac{u}{2}$$

Questo è lo sviluppo perturbativo in piccolo U . Lo stesso calcolo si può calcolare con $t = 0$. In questo caso il ground state è degenere, però è un singoletto (infatti U impedisce di mettere due spin nello stesso atomo).

Quindi prendiamo lo stato Hilder-London con $s_z = 0$. Vediamo come si splittano i livelli tra singoletto e tripletto.

$$|HL\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow\downarrow\rangle \pm |\downarrow\uparrow\rangle)$$

$$E_{HL} = -2\varepsilon_s$$

Ora dobbiamo fare teoria di interazioni nella parte ad un corpo con t .

$$H_0 = H_u + H_\varepsilon$$

$$H_T = -t \sum_{\sigma} (c_{1\sigma}^\dagger c_{2\sigma} + hc)$$

$$\Delta E = - \sum_{\nu} \frac{|\langle \nu | H_T | HL \rangle|^2}{E_{\nu} - E_0}$$

Applichiamo l'operatore

$$H_T |HL\rangle = \frac{-t}{\sqrt{2}} (c_{2\uparrow}^\dagger c_{2\downarrow} + c_{1\uparrow}^\dagger c_{1\downarrow} + c_{1\uparrow}^\dagger c_{1\downarrow} + c_{2\uparrow}^\dagger c_{2\downarrow})$$

$$H_T |HL\rangle = -t\sqrt{2}(|0 \uparrow\downarrow\rangle + |\uparrow\downarrow 0\rangle)$$

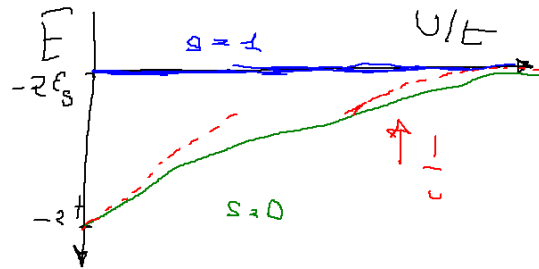
Da cui abbiamo solo due termini nella somma. La differenza di energia nel ground state è sempre pari a U , Da cui otteniamo la somma

$$\Delta E = -\frac{2t^2}{U} - \frac{2t^2}{U} = \frac{4t^2}{U}$$

L'energia al secondo ordine è corretta

$$E_{HL} = E_0 - \frac{4t^2}{U}$$

Il vantaggio di questo è che lo stesso conto può essere fatto con N siti nel caso metallico.



Allo stesso modo si può fare il tripletto, quindi si può prendere la funzione d'onda ad esempio $|\uparrow\uparrow\rangle$, tanto l'intera hamiltoniana è degenere in s_z , quindi possiamo prendere qualunque stato.

In questo caso

$$H_T c_{1\uparrow}^\dagger c_{2\uparrow} |0\rangle = 0$$

Dunque l'energia del tripletto ha il vantaggio che è un autostato per cui conosciamo tutti i valori esatti:

$$H |s = 1, m\rangle = -2\varepsilon_s$$

Quindi è costante.

Da cui abbiamo calcolato la differenza di energia tra singoletto e tripletto. Il singoletto è sempre sotto. Nel singoletto le particelle possono delocalizzarsi. Questa delocalizzazione favorisce l'interazione antiferro rispetto a quella ferromagnetica. Quando non c'è overlap tra gli orbitali vince l'interazione ferromagnetica. Tuttavia quando c'è una sovrapposizione di orbitali è favorito da Hubbard la configurazione antiferromagnetica.

$$J = -\frac{4t^2}{U}$$

Adesso l'hamiltoniana di Heisenberg è

$$H_h = J \vec{s}_1 \cdot \vec{s}_2$$

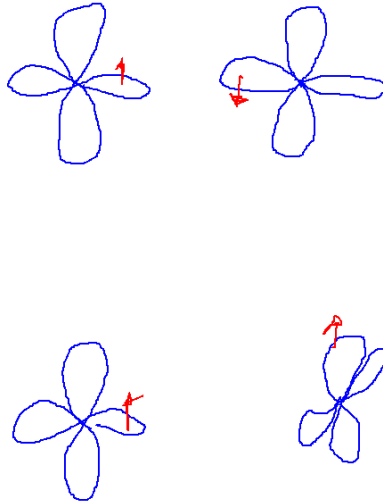
Questo è un antiferromagnete. Se consideriamo anche l'integrale di scambio diretto coulombiano c'è una competizione:

$$J = -\frac{4t^2}{U} + K$$

C'è la regola del pollice. Quando abbiamo orbitali ortogonali vince l'accoppiamento ferromagnetico. Se gli orbitali non sono ortogonali vince l'accoppiamento antiferromagnetico. Questo meccanismo si chiama superscambio J (lo ha inventato Anderson). Ci sono vari tipologie di sistemi magnetici, c'è un ordine non collineare, in cui la magnetizzazione ruota e fa una spirale.

Ci sono regole semi empiriche per capire se l'ordine sarà antiferromagnetico o ferromagnetico fatte da Anderson, Goodenough e Kanamori.

Se abbiamo orbitali d abbiamo sistemi antiferro



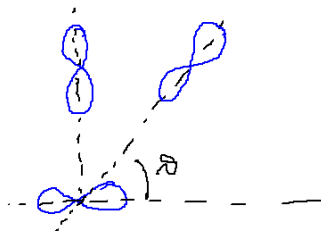
Se gli orbitali sono ortogonali vince il ferromagnetismo (grazie al termine di scambio), se non sono ortogonali c'è un termine di superscambio alla Andersonn, che fa sì che gli spin tendono a formare coppie antielettanti.

C'è un hamiltoniana di Komaskii-Krugel. Un modello di Ising mescolato ad un Heisemberg:

$$H = J \sum_{ij} \sigma_i \sigma_j \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j$$

Con la luce si può cambiare ordine orbitale, che a sua volta cambia il grado di libertà magnetico. C'è anche l'interazione elettrone-fonone. Se abbiamo due orbitali p ortogonali, in cui l'interazione è ferro.

Immaginiamo di avere studiare il funzione dell'angolo. Chiaramente per



$\theta = 0$ abbiamo antiferro, $\theta = \pi/2$ abbiamo ferro. È interessante il problema al variare di θ per farlo basta decomporre l'orbitale come:

$$|\varphi(\theta)\rangle = |\varphi_y\rangle \cos \theta + |\varphi_x\rangle \sin \theta$$

E ora possiamo calcolare le funzioni d'onda orbitali.

Capitolo 3

Modello di Heisenberg ed onde di Spin

3.1 Soluzione ferromagnetica

Consideriamo il modello di Heisenberg con interazione ferromagnetiche.

$$H = -J \sum_{ij} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j$$

Lo stato è indentificato da

$$|m_1 \cdots m_n\rangle \quad m_i = s_i^z$$

Lo spazio di Hilbert è molto grande, perché è dato da:

$$(2s + 1)^N \quad N \approx 10^{21}$$

Il modello di Heisenberg ferromagnetico ha il miracolo che si riesce il ground state molto facilmente. Il ground state è banalmente quello in cui abbiamo tutti gli spin diretti nella stessa direzione.

$$\begin{aligned} \vec{s}_i \cdot \vec{s}_j &= s_i^x s_j^x + s_i^y s_j^y + s_i^z s_j^z \\ s_x &= \frac{1}{2} (s^+ + s^-) \quad s_y = \frac{1}{2i} (s^+ - s^-) \\ s_i^x s_j^x + s_i^y s_j^y &= \frac{1}{2} (s_i^- s_j^+ + s_i^+ s_j^-) \\ H &= -J \sum_{\langle ij \rangle} \left[s_i^z s_j^z + \frac{1}{2} (s_i^+ s_j^- + s_i^- s_j^+) \right] \end{aligned}$$

Per fortuna nello stato ferromagnetico, siccome tutti hanno lo spin massimo ogni volta che applichiamo s^+ ad un sito con spin massimo è sempre zero. Quindi abbiamo un autostato:

$$H |s, \dots, s\rangle = -J \left(\sum_{\langle ij \rangle} s^2 \right) \underbrace{|s, \dots, s\rangle}_{|\psi_0\rangle}$$

Dove la somma è un conteggio del numero di legami. In un reticolo quadrato abbiamo due legami per sito. Chiamiamo ζ il numero di coordinazione (in questo caso 4)

$$\zeta = 2d \quad \text{Reticoli ipercubici}$$

$$E_0 = -\frac{JNs^2\zeta}{2}$$

Questo ground state è molto degenere. Questo è uno stato che ha M_T dato da:

$$s_T^z = \sum_i s_i^z \quad s_T^z |\psi_0\rangle = NS |\psi_0\rangle$$

Possiamo costruire l'operatore S_T^-

$$s_T^- = \sum_i s_i^- \quad \vec{s}_T = (s_t^x, s_t^y, s_t^z)$$

È facile dimostrare che

$$S_T = NS$$

Il modello di Heisenberg commuta con lo spin totale.

$$[H, \vec{S}_T] = 0 \quad [H, \vec{S}_T^z] = 0$$

Quindi possiamo usare S_T^z e S_t per classificare gli autostati di H . Il nostro ground state sarà pertanto:

$$|\psi_0\rangle = |Ns, Ns\rangle$$

Se applichiamo

$$S_T^- |Ns, Ns\rangle = \sum_i s_i^- |s, \dots, s\rangle = \sum_i (2s)^{\frac{1}{2}} |s, \dots, s-1, \dots, s\rangle$$

Definiamo uno stato $|i\rangle$

$$|i\rangle = \frac{s_i^-}{(2s)^{\frac{1}{2}}} |s, \dots, s\rangle$$

$$S_T^- |\psi_0\rangle = \sum_i (2s)^{\frac{1}{2}} |i\rangle$$

Questi stati sembrano delle eccitazioni, perché stiamo combinando stati eccitati.

$$H |l\rangle = -j \sum_{\langle ij \rangle} \left[s_i^z s_j^z + \frac{1}{2} (s_i^+ s_j^- + s_j^- s_i^+) \right] |s, \dots, s-1, \dots, s\rangle$$

Questa sarà la stessa di prima, più qualcosa che cambia quando siamo vicino al difetto del sito l . Vediamo il termine che moltiplica il contributo a $s_i^z s_j^z$:

$$E_0 - (-js^2\zeta) + (-js(s-1)\zeta)$$

$$H |l\rangle = (E_0 + js\zeta) |l\rangle - \frac{J}{2} 2s (|l+1\rangle + |l-1\rangle) \quad 1D$$

Da cui abbiamo che

$$H |l\rangle = (E_0 + js\zeta) |l\rangle - Js(|l+1\rangle + |l-1\rangle)$$

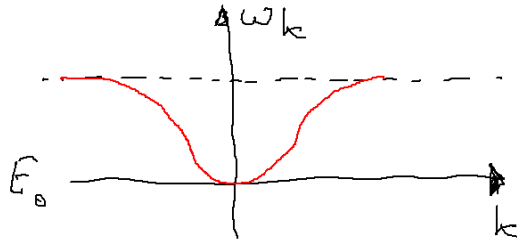
Questo è lo stesso risultato che avremo ottenuto se avessimo studiato una catena di elettroni, si può risolvere nello stesso modo, possiamo creare stati di Bloch.

$$|k\rangle = \frac{1}{N} \sum_l e^{ikl} |l\rangle \quad H |k\rangle = [E_0 + 2js(1 - \cos k)] |k\rangle \quad a = 1$$

Abbiamo trovato non solo lo stato fondamentale ma anche stati eccitati che sono ancora autostati.

$$|N_s, N_s - 1\rangle$$

Ma questo è ancora lo stato fondamentale, perché fa parte dello stesso sottospazio. Questo è simile al tripletto il spin totale rimane invariato, cambia solo la direzione.



Abbiamo uno stato che sembrava un'eccitazione. Delocalizzando però lo stato ho un guadagno di energia. Il centro della banda è il costo dell'eccitazione di Ising. La parte che muove gli spin che è una parte di scambio che dà un guadagno. Per $k = 0$ questo guadagno si compensa esattamente con il costo di eccitazione tanto che diventa anche lui uno stato fondamentale.

$$|k = 0\rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_l |l\rangle$$

Questo è anche lui uno stato fondamentale il motivo è che lo stato fondamentale precedente rompeva la simmetria dell'hamiltoniana (scegliendo arbitrariamente la direzione z). Il teorema di Boston ci dice che esistono dei modi ad energia arbitrariamente bassa, sono quelli in cui la magnetizzazione gira tutta insieme (e quindi l'energia non cambia).

Si può studiare la termodinamica di questi stati, che si comportano come eccitazioni bosoniche, come i fononi. Per piccole temperature si può verificare che il numero di occupazione rispetta il caso bosonico:

$$n_k = \frac{1}{e^{\beta\omega_k} - 1}$$

3.2 Soluzione antiferromagnetica

Se nel caso ferromagnetico avevamo una soluzione esatta. Nel caso antiferromagnetico questo non è vero.

$$H = J \sum_{\langle ij \rangle} \vec{s}_i \cdot \vec{s}_j$$

Porviamo ad usare un ground state antiferromagnetico:

$$|s, -s, s, -s, \dots\rangle$$

La parte in s_z è diagonale, però il termine fuori diagonale mischia tutti i pezzi.

$$s_i^- s_j^+ |s, \dots, s, -s, \dots\rangle \propto |s, \dots, s-1, s+1, \dots\rangle$$

Qui abbiamo un miscuglio di 10^{20} stati.

Questo è un problema molto più difficile. Non si riesce a trovare una soluzione esatta, ma si possono fare delle buone approssimazioni.

L'approssimazione interessante da fare è quella di Holslain-Primakoff. Immaginiamo un S in un campo magnetico H . In fondo l'effetto dei primi vicini è quello di un campo magnetico, questo splitta gli stati dello spin.

Sono $2s + 1$ stati. Questo è molto simile ad uno oscillatore armonico.

Dobbiamo dividere il problema in due sottoreticoli. Abbiamo un sottoreticolo A dove lo spin è $-s$ e sottoreticolo B dove lo spin è S .

Bisogna mappare l'operatore S^+ all'operatore a^\dagger :

$$s_j^+ = \sqrt{2s} a_j^\dagger \left[1 - \frac{a_j^\dagger a_j}{2s} \right]^{\frac{1}{2}} \quad |s, -s\rangle \rightarrow |0\rangle$$

A questo punto lo stato $|s, -s + 1\rangle$ può essere ottenuto applicando a^\dagger :

$$\langle s, -s + 1 | s^+ | s, -s \rangle = \langle 1 | s^+ | 0 \rangle$$

Quindi bisogna mappare s^+ in modo da ottenere lo stesso valore.

L'effetto è che quando arriviamo allo stato

$$|s, s\rangle \rightarrow |2s\rangle$$

La cosa interessante è che l'elemento di matrice tra

$$\langle 2s + 1 | s^+ | 2s \rangle = 0$$

Tutti gli stati $|2s + \alpha\rangle$ non sono stati fisici perché non esistono, ma tanto il fatto che l'elemento di matrice sia nullo fa sì che questi termini non possono comunicare tra loro:

$$s_j^- = (s_j^+)^\dagger = \sqrt{2s} \left[1 - \frac{a_j^\dagger a_j}{2s} \right]^{\frac{1}{2}} a_j$$

$$s_j^z = -s + a_j^\dagger a_j$$

Possiamo verificare che tutte le regole di commutazione degli operatori di spin vengono riprodotte da questa rappresentazione bosonica.

Il vantaggio è che a questo punto, mentre con gli spin non sappiamo cosa fare, con gli oscillatori armonici siamo molto bravi.

Prendiamo il sottoreticolo A , questo ha un vuoto di bosoni, mentre nel sito B abbiamo un pieno di bosoni, quindi cambiamo il significato delle eccitazioni:

$$s_j^+ = \sqrt{2s} \left(1 - \frac{n_j}{2s} \right)^{\frac{1}{2}} a_j \quad s_j^- = \sqrt{2s} a_j^\dagger \left(1 - \frac{n_j}{2s} \right)^{\frac{1}{2}}$$

$$s_j^z = s - n_j$$

In assenza di bosoni abbiamo spin massimo. Ora possiamo usare questa rappresentazione per scrivere l'hamiltoniana. Se scriviamo l'hamiltoniana con questo vengono tantissimi termini.

Se nella funzione d'onda dello stato fondamentale immaginiamo che lo spin sia vicino. Possiamo aspettarci che il numero di bosoni che c'è in un sito, è la speranza che questo sia piccolo. Quindi se lo spin è grande possiamo trascurare il termine

$$\frac{n_j}{2s} \ll 1$$

Questa approssimazione purtroppo reintroduce tutti gli stati non fisici.

Siccome la somma è su primi vicini i e j appartengono sempre a sottoreticoli differenti.

$$\vec{s}_i \cdot \vec{s}_j = \underbrace{-s^2 + (n_i + n_j) - n_i n_j}_{s_i^z s_j^z} + s (a_i a_j + a_i^\dagger a_j^\dagger)$$

Teniamo tutti i termini quadratici negli operatori bosonici, $n_i n_j$ quindi può essere trascurato. Lo stato classico di prima, nel linguaggio dei bosoni si scrive come:

$$|s, -s, s, -s, \dots\rangle \rightarrow |0, 0, 0, 0, \dots\rangle$$

Quindi gli stati di vuoto si mescolano con gli stati che hanno due bosoni grazie al termine $a_j^\dagger a_i^\dagger$ che crea delle eccitazioni bosoniche.

Passiamo prima nello stato di Fourier:

$$a_k = \frac{1}{N} \sum_k e^{ikr_i} a_i$$

Da cui passiamo al risultato:

$$H = E_N + 2sJ \sum_k a_k^\dagger a_k + sJ \sum_k \cos k (a_k^\dagger a_{-k}^\dagger + h.c.)$$

Dove E_n energia dello stato di Néel che è la parte del GS "classico":

$$E_N = -\frac{ns^2\zeta}{2}$$

Questa hamiltoniana può essere diagonalizzata con la trasformazione di Bogoliukov, cercando dei nuovi operatori ottenuti come combinazioni lineari degli operatori vecchi:

$$\alpha_k^\dagger = v_k a_k^\dagger - v_k a_{-k} \quad \alpha_k = -v_k a_k^\dagger + u_k a_k$$

Si può verificare che la trasformazione è canonica se e solo se:

$$u_k^2 - v_k^2 = 1$$

Vogliamo trovare quali operatori hanno commutatori che soddisfano:

$$\left[H, \alpha_k^\dagger \right] = \omega_k \alpha_k^\dagger \quad (3.1)$$

Se questo è vero questi operatori stanno eccitando il ground state fondamentale.

$$H \alpha_k^\dagger - \alpha_k^\dagger H = \omega_k \alpha_k^\dagger$$

Definiamo il nuovo vuoto, che è il vero ground state del sistema:

$$|\tilde{0}\rangle$$

Possiamo mostrare che

$$H \alpha_k^\dagger |\tilde{0}\rangle - \alpha_k^\dagger H |\tilde{0}\rangle = \omega_k \alpha_k^\dagger |\tilde{0}\rangle$$

$$H \alpha_k^\dagger |\tilde{0}\rangle = (E_0 + \omega_k) \alpha_k^\dagger |\tilde{0}\rangle$$

Quindi l'operatore α_k crea effettivamente un'eccitazione che è ancora un autostato dell'hamiltoniana. Quello che va fatto è risolvere l'equazione di Bogoliukov:

$$\left[H, \alpha_k^\dagger \right] = \omega_k \alpha_k^\dagger \quad (3.2)$$

Questo porta all'equazione agli autovalori.

$$\begin{pmatrix} \varepsilon_0 - \omega_k & J_s \zeta \gamma_j \\ J_s \zeta \gamma_k & \varepsilon_0 + \omega_k \end{pmatrix} \begin{pmatrix} u_k \\ v_k \end{pmatrix} = 0$$

Dove

$$\gamma_k = \frac{1}{d} \sum_{\nu} \cos k_{\nu}$$