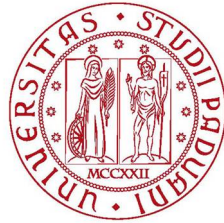


UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA



DIPARTIMENTO DI FISICA E ASTRONOMIA “GALILEO GALILEI”

DIPARTIMENTO DI MATEMATICA “TULLIO LEVI-CITA”

LAUREA TRIENNALE IN FISICA

Limite “Hard-Core” dei potenziali molecolari

RELATORE:
PROF. ANTONIO PONNO

LAUREANDO:
GIUSEPPE ORSATTI

ANNO ACCADEMICO 2016/2017

Indice

1	Introduzione	5
2	Potenziale di Mie e suo limite “Hard-core”	7
2.1	Limite per $n \rightarrow +\infty$	8
2.1.1	Prima dimostrazione	10
2.1.2	Seconda dimostrazione	11
3	Applicazioni	15
3.1	1-D: problema di Fermi-Pasta-Ulam	15
3.2	Stato Solido	17
3.2.1	Estensione in 3-D	17
3.2.2	Caso particolare: struttura <i>simple cubic</i>	20
3.2.3	I Caso: cristalli molecolari di gas nobili	22
3.2.4	II Caso: cristalli ionici	24
4	Conclusioni	27
	Bibliografia	27
	Riferimenti bibliografici	27

Alla mia famiglia e ai miei amici

Capitolo 1

Introduzione

Esistono in natura vari tipi di interazione tra atomi o molecole. I modelli di oscillatori non lineari (come il Fermi-Pasta-Ulam [1] o il Toda [2]) sono un buon punto di partenza per capire, almeno in una dimensione, il comportamento di particelle legate tra di loro e la termodinamica che ne deriva.

Tali potenziali molecolari si possono dividere in due componenti:

- Una parte attrattiva che dipende da leggi di interazioni fisiche (interazione coulombiana o interazione dipolo-dipolo);
- Una parte repulsiva che cerca di modellizzare la repulsione dovuta al principio di esclusione di Pauli.

Un esempio è il potenziale di Lennard-Jones (o 12-6), che descrive l'interazione covalente tra due atomi o molecole non polari:

$$\phi_{L-J}(r) = 4\epsilon_0 \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (1.1)$$

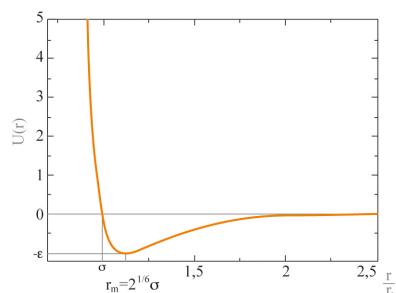


Figura 1.1: Potenziale di Lennard-Jones

La parte attrattiva è data da $-(\frac{\sigma}{r})^6$, derivante dalla forza di Van der Waals, mentre quella repulsiva da $(\frac{\sigma}{r})^{12}$. L'esponente 12 non ha alcun significato fisico, è presente perché fenomenologicamente, per $r \rightarrow 0$, deve esserci una barriera

di potenziale che impedisce il contatto tra le due particelle; in modo tale che il principio di Pauli sia soddisfatto.

Quindi possono esistere casi in cui l'esponente sia più elevato, come per l'Argon [6].

Il nostro scopo è quello di studiare il limite in cui tale esponente sia estremamente elevato, detto anche limite "Hard-Core".

Per farlo utilizzeremo una generalizzazione dei potenziali molecolari, detto potenziale di Mie.

Nel capitolo due dimostreremo che, in un intorno del fondo buca, il potenziale di Mie è tangente al potenziale di Toda per esponenti elevati, il che lo rende asintoticamente integrabile nel caso unidimensionale.

Successivamente tratteremo una serie di applicazioni in sistemi fisici, estendendo il risultato in tre dimensioni e riportando anche dei dati sperimentali trovati nella letteratura presente sull'argomento.

Capitolo 2

Potenziale di Mie e suo limite “Hard-core”

Il potenziale di Mie è una generalizzazione delle interazioni molecolari. La formula che lo definisce è la seguente:

$$\phi_{mn}(r) = C_{mn}\epsilon_0 \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^n - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^m \right]. \quad (2.1)$$

Dove:

- r è la distanza tra i due atomi;
- C_{mn} è una costante adimensionale che dipende solo dai numeri interi positivi m ed n , con $n > m$;
- σ è il punto in cui la funzione si annulla;
- ϵ_0 è il valore al fondo buca del potenziale.

Calcoliamoci la costante C_{mn} e la posizione di equilibrio r_* (punto di minimo di $\phi_{mn}(r)$) derivando l'equazione (2.1) rispetto a r e ponendola uguale a 0.

$$\phi'_{mn}(r) = C_{mn}\epsilon_0 \left[-n \left(\frac{\sigma^n}{r^{n+1}} \right) + m \left(\frac{\sigma^m}{r^{m+1}} \right) \right] = 0$$

e quindi si ha $r^{n-m} = \left(\frac{n}{m} \right) \sigma^{n-m}$.

Questa formula si risolve in:

$$r_* = \left(\frac{n}{m} \right)^{\frac{1}{n-m}} \sigma$$

dove per un Lenard-Jones ($n = 12$ e $m = 6$) è $r_* = 1.35\sigma$

Sapendo che nel fondo buca il valore del potenziale è $-\epsilon_0$, possiamo calcolarci la costante C_{mn} :

$$\phi_{mn}(r_*) = C_{mn}\epsilon_0 \left[\left(\frac{m}{n}\right)^{\frac{n}{n-m}} - \left(\frac{m}{n}\right)^{\frac{m}{n-m}} \right] = C_{mn}\epsilon_0 \left(\frac{m}{n}\right)^{\frac{m}{n-m}} \left[\frac{m}{n} - 1 \right] = -\epsilon_0$$

e otteniamo $C_{mn} = \frac{n}{n-m} \left(\frac{n}{m}\right)^{\frac{m}{n-m}}$.

Alla fine il potenziale (2.1) diventa:

$$\phi_{mn}(r) = \frac{n}{n-m} \left(\frac{n}{m}\right)^{\frac{m}{n-m}} \epsilon_0 \left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^n - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^m \right]. \quad (2.2)$$

Un'altra quantità importante da calcolare è la larghezza della buca di potenziale, ma per farlo bisogna trovare il punto dove si annulla la derivata seconda del potenziale r_{**} :

$$\phi''_{mn}(r) = \frac{n}{n-m} \left(\frac{n}{m}\right)^{\frac{m}{n-m}} \epsilon_0 \left[n(n+1) \frac{\sigma^n}{r^{n+2}} - m(m+1) \frac{\sigma^m}{r^{m+2}} \right] = 0$$

che implica

$$r^{n-m} = \left(\frac{n(n+1)}{m(m+1)}\right) \sigma^{n-m} \Rightarrow r_{**} = \left(\frac{n(n+1)}{m(m+1)}\right)^{\frac{1}{n-m}} \sigma.$$

Il valore della larghezza della buca è dato dalla formula:

$$r_{**} - \sigma = \left[\left(\frac{n(n+1)}{m(m+1)}\right)^{\frac{1}{n-m}} - 1 \right] \sigma.$$

2.1 Limite per $n \rightarrow +\infty$

Consideriamo ora il limite “Hard-core” del potenziale (2.2), partendo dalle quantità principali.

Infatti, per n grande :

- $r_* = \left(\frac{n}{m}\right)^{\frac{1}{n-m}} \sigma = e^{\frac{1}{n-m} \ln(\frac{n}{m})} \sigma \sim e^{\frac{1}{n} \ln(n)} \sigma = \left(1 + \frac{1}{n} \ln(n)\right) \sigma \xrightarrow{n \rightarrow +\infty} \sigma$;
- $C_{mn} = \frac{n}{n-m} \left(\frac{n}{m}\right)^{\frac{m}{n-m}} = \frac{n}{n-m} e^{\frac{m}{n-m} \ln(\frac{n}{m})} \sim e^{\frac{m}{n} \ln(n)} = \left(1 + \frac{m}{n} \ln(n)\right) \xrightarrow{n \rightarrow +\infty} 1$;
- $r_{**} = \left(\frac{n(n+1)}{m(m+1)}\right)^{\frac{1}{n-m}} \sigma \sim n^{\frac{2}{n}} \sigma$.

Considerando inoltre che per grandi n $n^{\frac{c}{n}} = e^{\frac{c}{n} \ln(n)} \simeq 1 + \frac{c}{n} \ln(n) + \dots$ la larghezza della buca è:

$$r_{**} - \sigma \approx \left[\frac{2}{n} \ln(n) \right] \sigma.$$

Possiamo allora applicare un cambio di variabile per focalizzarci sulla buca, definendo una variabile che ci indica la distanza dalla posizione di equilibrio r_* . Consideriamo allora:

$$\bar{r} = r_* + \sigma \frac{\gamma}{n} x = \sigma \left[\left(\frac{n}{m} \right)^{\frac{1}{n-m}} + \frac{\gamma}{n} x \right] \quad (2.3)$$

dove γ è una costante e x la variabile che cerchiamo.

Vediamo come si trasforma il potenziale di Mie nella nuova variabile.

Teorema 2.1.1. *Nel limite di $n \rightarrow +\infty$:*

1. se $\delta = \frac{m}{n}$ è fissato allora

$$\phi_{mn}(r_* + \sigma \frac{\gamma}{n} x) \sim \frac{1}{1-\delta} \epsilon_0 [\delta e^{-\gamma x} - e^{-\delta \gamma x}]. \quad (2.4)$$

2. se m è fissato allora

$$\phi_{mn}(r_* + \sigma \frac{\gamma}{n} x) \sim -\epsilon_0 + \frac{m}{n} \epsilon_0 [e^{-\gamma x} - 1 + \gamma x] \quad (2.5)$$

dove il membro di sinistra è il potenziale di Toda.

Si nota subito che, per $\delta \rightarrow 0$, il primo caso si ricollega al secondo.

$$\begin{aligned} \phi_\delta(x) &= \frac{\epsilon_0}{1-\delta} [\delta e^{-\gamma x} - e^{-\delta \gamma x}] = \\ &= \frac{\epsilon_0}{1-\delta} [\delta e^{-\gamma x} - (1 - \delta \gamma x + O(\delta^2 \gamma^2 x^2))] = \\ &= \frac{\epsilon_0}{1-\delta} [\delta e^{-\gamma x} - 1 + \delta \gamma x + O(\delta^2 \gamma^2 x^2)] = \\ &= \frac{\epsilon_0}{1-\delta} [-1 + \delta + \delta(e^{-\gamma x} - 1 + \gamma x) + O(\delta^2 \gamma^2 x^2)] = \\ &= -\epsilon_0 + \frac{\delta}{1-\delta} \epsilon_0 (e^{-\gamma x} - 1 + \gamma x) + O(\delta^2 \gamma^2 x^2). \end{aligned}$$

Per $\delta \rightarrow 0$ (cioè $n \rightarrow \infty$) si ha $\frac{\delta}{1-\delta} \sim \frac{m}{n}$ e quindi troviamo la formula (2.5).

Inoltre, per $\delta = \frac{1}{2}$, si ottiene il potenziale di Morse:

$$\phi_{Morse}(x) = \epsilon_0 [(e^{-\frac{\gamma x}{2}} - 1)^2 - 1]. \quad (2.6)$$

Si riportano due dimostrazioni del teorema.

2.1.1 Prima dimostrazione

Riportiamo adesso la prima dimostrazione trovata:

Dim 1. Sappiamo che:

$$\begin{aligned}
\phi_{mn}(\bar{r}) &= C_{mn}\epsilon_0 \left\{ \left[\left(\frac{n}{m} \right)^{\frac{1}{n-m}} + \frac{\gamma}{n}x \right]^{-n} - \left[\left(\frac{n}{m} \right)^{\frac{1}{n-m}} + \frac{\gamma}{n}x \right]^{-m} \right\} = \\
&= C_{mn}\epsilon_0 \left\{ \left(\frac{m}{n} \right)^{\frac{n}{n-m}} \left[1 + \left(\frac{m}{n} \right)^{\frac{1}{n-m}} \frac{\gamma}{n}x \right]^{-n} - \left(\frac{m}{n} \right)^{\frac{m}{n-m}} \left[1 + \left(\frac{m}{n} \right)^{\frac{1}{n-m}} \frac{\gamma}{n}x \right]^{-m} \right\} = \\
&= C_{mn}\epsilon_0 \left\{ \left(\frac{m}{n} \right)^{\frac{n}{n-m}} e^{-n \ln[1 + (\frac{m}{n})^{\frac{1}{n-m}} \frac{\gamma}{n}x]} - \left(\frac{m}{n} \right)^{\frac{m}{n-m}} e^{-m \ln[1 + (\frac{m}{n})^{\frac{1}{n-m}} \frac{\gamma}{n}x]} \right\}.
\end{aligned} \tag{2.7}$$

Definiamo il coefficiente

$$g_{mn} = \left(\frac{m}{n} \right)^{\frac{1}{n-m}} \frac{\gamma}{n} \tag{2.8}$$

e riprendiamo la formula di C_{mn} calcolata prima:

$$\begin{aligned}
\phi_{mn}(x) &= \frac{n}{n-m} \left(\frac{n}{m} \right)^{\frac{m}{n-m}} \left(\frac{m}{n} \right)^{\frac{m}{n-m}} \epsilon_0 \left[\left(\frac{m}{n} \right) e^{-n \ln(1+g_{mn}x)} - e^{-m \ln(1+g_{mn}x)} \right] = \\
&= \frac{n}{n-m} \epsilon_0 \left[\left(\frac{m}{n} \right) e^{-n \ln(1+g_{mn}x)} - e^{-m \ln(1+g_{mn}x)} \right].
\end{aligned} \tag{2.9}$$

Espandiamo al 2° ordine il $\ln(1 + g_{mn}x)$ per g_{mn} piccolo ($\ln(1 + g_{mn}x) = g_{mn}x - \frac{g_{mn}^2 x^2}{2} + O[(g_{mn}x)^3]$).

In questo modo il $\phi_{mn}(\bar{r})$ diventa:

$$\phi_{mn}(x) \approx \frac{n}{n-m} \epsilon_0 \left[\left(\frac{m}{n} \right) e^{-n(g_{mn}x - \frac{(g_{mn}x)^2}{2})} - e^{-m(g_{mn}x - \frac{(g_{mn}x)^2}{2})} \right]. \tag{2.10}$$

Vediamo i due limiti possibili:

- $n \rightarrow +\infty$ e $\frac{m}{n} = \delta < 1$ fissato;
- $n \rightarrow +\infty$ ed m fissato.

Nel primo caso, sapendo che per $n \rightarrow +\infty$ $g_{mn} \sim \frac{\gamma}{n}$, il potenziale diventa

$$\phi_{mn}(x) \sim \frac{\epsilon_0}{1-\delta} [\delta e^{-\gamma x} - e^{-\gamma \delta x}]. \tag{2.11}$$

Nel secondo caso, sempre con $g_{mn} \sim \frac{\gamma}{n}$, il potenziale diventa:

$$\begin{aligned}
\phi_{mn}(x) &\sim \frac{n}{n-m} \epsilon_0 \left[\frac{m}{n} e^{-\gamma x} - e^{-\frac{m}{n} \gamma x} \right] \approx \\
&\approx \frac{n}{n-m} \epsilon_0 \left[\frac{m}{n} e^{-\gamma x} - 1 + \frac{m}{n} \gamma x \right] = \\
&= \frac{m}{n-m} \epsilon_0 \left[e^{-\gamma x} + \gamma x - \frac{n}{m} \right] = \\
&= \frac{m}{n-m} \epsilon_0 \left[e^{-\gamma x} + \gamma x - 1 + \frac{m-n}{m} \right] = \\
&= -\epsilon_0 + \frac{m}{n-m} \epsilon_0 [e^{-\gamma x} + \gamma x - 1] \sim \\
&\sim -\epsilon_0 + \frac{m}{n} \epsilon_0 [e^{-\gamma x} + \gamma x - 1].
\end{aligned} \tag{2.12}$$

Rinormalizzando otteniamo

$$\lim_{n \rightarrow \infty} [\phi_{mn}(x) + \epsilon_0] n = m \epsilon_0 (e^{-\gamma x} - 1 + \gamma x) = \phi_{Toda}(\gamma x). \tag{2.13}$$

Il potenziale che ne risulta è il potenziale di Toda □

2.1.2 Seconda dimostrazione

La seconda dimostrazione trovata è una generalizzazione della prima per ogni ordine di approssimazione.

Dim 2. Ripartiamo dalla definizione di g_{mn} e scriviamo il potenziale nell'intorno di \bar{r} :

$$\begin{aligned}
\phi_{mn}(x) &= \frac{n}{n-m} \epsilon_0 \left[\frac{m}{n} (1 + g_{mn}x)^{-n} - (1 + g_{mn}x)^{-m} \right] = \\
&= \frac{m}{n-m} \epsilon_0 \left[(1 + g_{mn}x)^{-n} - \frac{n}{m} (1 + g_{mn}x)^{-m} \right].
\end{aligned} \tag{2.14}$$

Scriviamo in serie di Taylor il potenziale per $g_{mn} \sim 0$; che è verificato per n che tende a infinito; sapendo che $(1 + g_{mn}x)^{-\alpha} = \sum_{k=0}^{\infty} (-1)^k \frac{(\alpha+k-1)!}{k!(\alpha-1)!} (g_{mn}x)^k$

$$\begin{aligned}
\phi_{mn}(x) &= \frac{m}{n-m} \epsilon_0 \left[(1 + g_{mn}x)^{-n} - \frac{n}{m} (1 + g_{mn}x)^{-m} \right] = \\
&= \frac{m}{n-m} \epsilon_0 \left[\left(\sum_{k=0}^{\infty} (-1)^k \frac{(n+k-1)!}{k!(n-1)!} (g_{mn}x)^k \right) - \frac{n}{m} \left(\sum_{k=0}^{\infty} (-1)^k \frac{(m+k-1)!}{k!(m-1)!} (g_{mn}x)^k \right) \right] = \\
&= \frac{m}{n-m} \epsilon_0 \left[\sum_{k=0}^{\infty} \frac{(-1)^k}{k!} C_k(n; m) (g_{mn}x)^k \right].
\end{aligned} \tag{2.15}$$

Dove $C_k(n; m) = \left[\frac{(n+k-1)!}{(n-1)!} - \binom{n}{m} \frac{(m+k-1)!}{(m-1)!} \right]$. Per $k = 0$ e per $k = 1$ si trova che i coefficienti sono:

$$\begin{aligned} C_0 &= \frac{m-n}{m}; \\ C_1 &= 0. \end{aligned} \quad (2.16)$$

Quindi possiamo scrivere:

$$\phi_{mn}(x) = -\epsilon_0 + \epsilon_0 \frac{m}{n-m} \left[\sum_{k=2}^{\infty} \frac{(-1)^k}{k!} C_k(n; m) (g_{mn}x)^k \right]. \quad (2.17)$$

Sappiamo che g_{mn} ha la forma data dall' eq. (2.8), definiamo:

$$\tilde{C}_k(n; m) = C_k(n; m) \left(\frac{g_{mn}}{\gamma} \right)^k = C_k(n; m) \left(\frac{m}{n} \right)^{\frac{k}{n-m}} \frac{1}{n^k}$$

e troviamo che $\phi_{mn}(x)$ ha la seguente forma:

$$\phi_{mn}(x) = -\epsilon_0 + \epsilon_0 \frac{m}{n-m} \left[\sum_{k=2}^{\infty} \frac{(-1)^k}{k!} \tilde{C}_k(n; m) (\gamma x)^k \right]. \quad (2.18)$$

Iniziamo a discutere il caso con m fissato. Il potenziale di Toda, espanso in serie di Taylor, è:

$$\phi_{Toda}(x) = \Lambda[e^{-\gamma x} - 1 + \gamma x] = \Lambda \left[\sum_{k=2}^{\infty} \frac{(-1)^k}{k!} (\gamma x)^k \right].$$

Quindi otteniamo che il potenziale di Mie tende a quello di Toda in un intorno del fondo buca se:

$$\tilde{C}_k(n; m) \xrightarrow{n \rightarrow \infty} 1 \quad \forall k. \quad (2.19)$$

Vediamo subito:

$$\begin{aligned} \tilde{C}_k(n; m) &= \frac{1}{n^k} \left[\frac{(n+k-1)!}{(n-1)!} - \binom{n}{m} \frac{(m+k-1)!}{(m-1)!} \right] \left(\frac{m}{n} \right)^{\frac{k}{n-m}} = \\ &= \frac{1}{n^{k-1}} [(n+k-1) \dots (n+1) - (m+k-1) \dots (m+1)] \left(\frac{m}{n} \right)^{\frac{k}{n-m}} = \\ &= \frac{1}{n^{k-1}} \left[\prod_{j=1}^{k-1} (n+j) - \prod_{j=1}^{k-1} (m+j) \right] \left(\frac{m}{n} \right)^{\frac{k}{n-m}} = \\ &= \frac{P^{k-1}(n; m)}{n^{k-1}} \left(\frac{m}{n} \right)^{\frac{k}{n-m}}. \end{aligned} \quad (2.20)$$

Dove $P^{k-1}(n; m)$ è un polinomio di grado $k-1$. Il termine $\left(\frac{m}{n}\right)^{\frac{k}{n-m}}$ tende ad uno per $n \rightarrow \infty$, così come il rapporto $\frac{P^{k-1}(n; m)}{n^{k-1}}$. Quindi otteniamo che

$$\frac{P^{k-1}(n; m)}{n^{k-1}} \left(\frac{m}{n}\right)^{\frac{k}{n-m}} \xrightarrow{n \rightarrow \infty} 1$$

e la condizione (2.19) è soddisfatta.

Allora, per $n \rightarrow +\infty$ ed m fissato, troviamo direttamente che il potenziale di Mie diventa un potenziale di Toda.

$$\phi_{mn}(x) = \epsilon_0 \left[\frac{m}{n-m} \left(\sum_{k=2}^{\infty} \frac{(-1)^k}{k!} \tilde{C}_k(n; m) (\gamma x)^k \right) - 1 \right] \sim \epsilon_0 \left[\frac{m}{n-m} \left(\sum_{k=2}^{\infty} \frac{(-1)^k}{k!} (\gamma x)^k \right) - 1 \right]. \quad (2.21)$$

La cui forma esplicita si vede quando si rinormalizza:

$$\lim_{n \rightarrow \infty} [\phi_{mn}(x) + \epsilon_0]n = m\epsilon_0 \left[\sum_{k=2}^{\infty} \frac{(-1)^k}{k!} (\gamma x)^k \right] = m\epsilon_0 (e^{-\gamma x} - 1 + \gamma x) = \phi_{Toda}(x). \quad (2.22)$$

Invece nel caso in cui $\frac{m}{n} = \delta < 1$ è fisso si ha:

$$\begin{aligned} \frac{C_k(n; m)}{n^k} &= \frac{1}{n^{k-1}} \left[\prod_{j=1}^{k-1} (n+j) - \prod_{j=1}^{k-1} (m+j) \right] \left(\frac{m}{n}\right)^{\frac{k}{n-m}} = \\ &= \left[\prod_{j=1}^{k-1} \left(1 + \frac{j}{n}\right) - \prod_{j=1}^{k-1} \left(\frac{m}{n} + \frac{j}{n}\right) \right] \left(\frac{m}{n}\right)^{\frac{k}{n-m}} \sim \\ &\sim 1 - \delta^{k-1} \end{aligned} \quad (2.23)$$

e il potenziale di Mie diventa:

$$\phi_{\delta}(x) = \epsilon_0 \left[\frac{\delta}{1-\delta} \left(\sum_{k=2}^{\infty} \frac{(-1)^k}{k!} (1-\delta^{k-1}) (\gamma x)^k \right) - 1 \right] \quad (2.24)$$

e nelle sommatorie riconosciamo due potenziali di Toda:

$$\phi_{\delta}(x) = \frac{\epsilon_0}{1-\delta} [\delta \phi_{Toda}(x) - \phi_{Toda}(\delta x) - 1 + \delta] = \frac{\epsilon_0}{1-\delta} [\delta e^{-\gamma x} - e^{-\delta \gamma x}] \quad (2.25)$$

□

Capitolo 3

Applicazioni

Vediamo adesso alcune applicazioni del teorema appena dimostrato per sistemi fisici di nostro interesse, sia in una che in tre dimensioni.

3.1 1-D: problema di Fermi-Pasta-Ulam

Poiché quello che abbiamo fatto è un cambio di coordinate del potenziale, applichiamo una trasformazione canonica che ci permette di studiare i fenomeni di fondo buca per un sistema tipo Fermi-Pasta-Ulam [1], dove una catena di N particelle con massa M interagiscono tra di loro secondo un potenziale di Mie.

Consideriamo l'Hamiltoniana $H_{mn}(r_i, p_i) = \sum_{i=1}^N [\frac{p_i^2}{2M} + \phi_{mn}(r_i)]$, dove p_i è il momento della particella i -esima della catena e $r_i = q_{i+1} - q_i$ è la distanza tra le due particelle i ed $i+1$.

La $\phi_{mn}(r_i)$ è la (2.2).

Costruiamo la trasformazione canonica partendo dal cambio di variabile del tipo (2.3):

$$\begin{cases} q_i = q_i^* + \frac{\sigma\gamma}{n}\tilde{q}_i \\ p_i = \sqrt{M\epsilon_0}\tilde{p}_i \end{cases} \quad (3.1)$$

in questo caso r_i diventa:

$$r_i = r_* + \frac{\sigma\gamma}{n}x_i$$

dove $x_i = \tilde{q}_{i+1} - \tilde{q}_i$.

Applichiamo ad $H_{mn}(r_i, p_i)$ la (3.1) sapendo che le parentesi di Poisson danno:

$$\left\{ \tilde{q}_i; \tilde{p}_i \right\} = \frac{\partial \tilde{q}_i}{\partial q_i} \frac{\partial \tilde{p}_i}{\partial p_i} - \frac{\partial \tilde{q}_i}{\partial p_i} \frac{\partial \tilde{p}_i}{\partial q_i} = \frac{n}{\sigma\gamma} \frac{1}{\sqrt{M\epsilon_0}}.$$

In questo modo otteniamo:

$$K_{mn}(x_i, \tilde{p}_i) = \sum_{i=1}^N \frac{n\sqrt{\epsilon_0}}{\sigma\gamma\sqrt{M}} \left\{ \frac{\tilde{p}_i^2}{2} + \frac{n}{n-m} \left[\frac{m}{n} \left(1 + \gamma \frac{x_i}{n}\right)^{-n} - \left(1 + \gamma \frac{x_i}{n}\right)^{-m} \right] \right\}. \quad (3.2)$$

Infine riscaliamo il tempo definendo $\tau = \frac{n\sqrt{\epsilon_0}}{\sigma\gamma\sqrt{M}}t$ e si ottiene l'Hamiltoniana riscalsata K_{mn}^τ :

$$K_{mn}^\tau(x_i, \tilde{p}_i) = \sum_{i=1}^N \left[\frac{\tilde{p}_i^2}{2} + \tilde{\phi}_{mn}(x_i) \right]$$

dove $\tilde{\phi}_{mn}(x_i)$ è il potenziale riscalsato dalla trasformazione (3.1), che abbiamo dimostrato prima tendere per $n \rightarrow \infty$ al potenziale di Toda.

$$\tilde{\phi}_{mn}(x_i) = \frac{1}{\epsilon_0} \phi_{mn} \left(r_* + \frac{\sigma\gamma}{n} x_i \right).$$

Quindi tale Hamiltoniano, per grandi valori di n , tende all'Hamiltoniana di Toda.

$$K_{mn}^\tau(x_i, \tilde{p}_i) \xrightarrow[n \rightarrow \infty]{} K_{Toda}(x_i, \tilde{p}_i).$$

Ma, nel limite considerato, il potenziale ha la forma $\tilde{\phi}_{mn}(x_i) \sim \frac{m}{n}(e^{-\gamma x_i} - 1 + \gamma x_i) \sim 0$ e quindi è approssimativamente nullo. Bisogna, a questo punto, riscalsare l'Hamiltoniana:

$$\begin{cases} x_i = x'_i \\ \tilde{p}_i = \sqrt{\frac{m}{n}} p'_i \end{cases} \quad (3.3)$$

in questo modo si avrà un riscaldamento dell'energia e del tempo:

$$\begin{cases} K_{mn} = \frac{m}{n} K' \\ \tau = \sqrt{\frac{n}{m}} \tau' \end{cases} \quad (3.4)$$

e l'Hamiltoniana si scriverà come

$$K'(x'_i, p'_i) = \sum_{i=1}^N \left[\frac{p_i'^2}{2} + (e^{-\gamma x'_i} - 1 + \gamma x'_i) \right] = K_{Toda}(x'_i, p'_i). \quad (3.5)$$

Nel limite appena considerato, troviamo che il sistema da un problema di FPU diventa un "Toda lattice" [2], la cui integrabilità è stata mostrata numericamente per la prima volta da Ford, Stoddard e Turner [5] negli anni 70 e poi è stata dimostrata da Henon [3] e da Flaschka [4] nello stesso periodo.

Tale fenomeno, per un classico problema FPU, è stato già osservato da Benettin, Ponno e Christodoulidi [10].

3.2 Stato Solido

Si può trovare un'applicazione anche nei sistemi presenti in natura, come i solidi ultrafreddi (ad esempio i cristalli di gas nobili).

Infatti, il potenziale di Mie non generalizza soltanto il Lenard-Jones, ma anche altri tipi di legami atomici e molecolari, come quello ionico.

Si trova interessante studiare i fenomeni al fondo buca anche di sistemi solidi per $n \rightarrow \infty$. Per farlo, però, bisogna estendere il risultato in tre dimensioni, perdendo così l'integrabilità del sistema.

3.2.1 Estensione in 3-D

Consideriamo il potenziale di Mie in tre dimensioni:

$$\phi_{mn}(\vec{r}) = \frac{n}{n-m} \left(\frac{n}{m}\right)^{\frac{m}{n-m}} \epsilon_0 \left[\left(\frac{\sigma}{\|\vec{r}\|}\right)^n - \left(\frac{\sigma}{\|\vec{r}\|}\right)^m \right] \quad (3.6)$$

dove, in questo caso, $\vec{r}_i = \vec{x}(\vec{R}') - \vec{x}(\vec{R})$.

In natura sappiamo che esistono una grande varietà di reticoli cristallini, detti "Reticoli di Bravais". Per ora consideriamo i reticoli più semplici e diffusi: *sc* (simple cubic), *bcc* (body center cubic), *fcc* (face center cubic).

Le posizioni di ogni nodo del reticolo si scrivono come:

$$\vec{R} = \sum_{i=1}^3 \alpha_i \vec{a}_i \quad (3.7)$$

dove $\alpha_i \in \mathbb{Z}$ e i vettori \vec{a}_i dipendono dal reticolo cristallino del solido.

Ad esempio, per i reticoli presi in considerazione si ha:

$$\begin{aligned} sc : \quad & \vec{a}_1 = a\hat{e}_1, \quad \vec{a}_2 = a\hat{e}_2, \quad \vec{a}_3 = a\hat{e}_3; \\ bcc : \quad & \vec{a}_1 = \frac{a}{2}(\hat{e}_1 + \hat{e}_2 - \hat{e}_3), \quad \vec{a}_2 = \frac{a}{2}(-\hat{e}_1 + \hat{e}_2 + \hat{e}_3), \quad \vec{a}_3 = \frac{a}{2}(\hat{e}_1 - \hat{e}_2 + \hat{e}_3); \\ fcc : \quad & \vec{a}_1 = \frac{a}{2}(\hat{e}_2 + \hat{e}_3), \quad \vec{a}_2 = \frac{a}{2}(\hat{e}_1 + \hat{e}_3), \quad \vec{a}_3 = \frac{a}{2}(\hat{e}_1 + \hat{e}_2). \end{aligned} \quad (3.8)$$

Dove \hat{e}_i , con $i = 1, 2, 3$, sono vettori della base canonica.

Il potenziale (3.6) allora si scrive:

$$\phi_{mn}(\vec{R}) = \frac{n}{n-m} \left(\frac{n}{m}\right)^{\frac{m}{n-m}} \epsilon_0 \left[\left(\frac{\sigma}{\|\vec{R}\|}\right)^n - \left(\frac{\sigma}{\|\vec{R}\|}\right)^m \right].$$

L'energia potenziale per atomo del solido si ottiene sommando le $\phi_{mn}(\vec{R})$ per tutti i \vec{R} tranne il vettore nullo, il tutto diviso per 2 poiché contiamo due

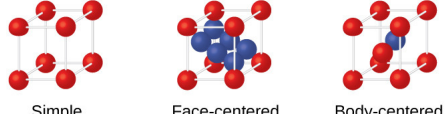
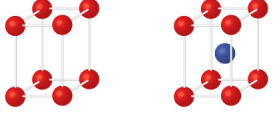
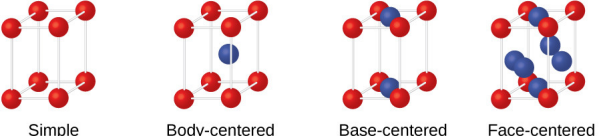
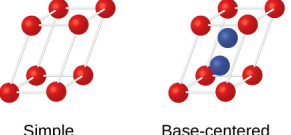
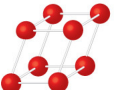
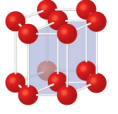

System/Axes/Angles	Unit Cells
Cubic $a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	 Simple Face-centered Body-centered
Tetragonal $a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	 Simple Body-centered
Orthorhombic $a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	 Simple Body-centered Base-centered Face-centered
Monoclinic $a \neq b \neq c$ $\alpha = \gamma = 90^\circ; \beta \neq 90^\circ$	 Simple Base-centered
Triclinic $a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	
Hexagonal $a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ; \gamma = 120^\circ$	
Rhombohedral $a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	

Figura 3.1: Reticoli di Bravais (in prima fila i reticoli che consideriamo)

volte le interazioni tra gli atomi.

$$u(\vec{R}) = \frac{1}{2} \sum_{\vec{R} \neq \vec{0}} \phi_{mn}(\vec{R}). \quad (3.9)$$

Adesso focalizziamoci su un intorno del fondo buca scrivendo il vettore (3.7) come $\vec{R} = \vec{a}_* + \delta\vec{\xi}$, dove \vec{a}_* è la posizione di equilibrio del sistema.

Espandiamo la norma di \vec{R} :

$$\begin{aligned} \|\vec{R}\| &= \sqrt{\|\vec{a}_* + \delta\vec{\xi}\|^2} = \\ &= \sqrt{\|\vec{a}_*\|^2 + \|\delta\vec{\xi}\|^2 + 2\vec{a}_* \cdot \delta\vec{\xi}} = \\ &= a_* \sqrt{1 + \frac{2\vec{a}_* \cdot \delta\vec{\xi}}{a_*^2} + \frac{\|\delta\vec{\xi}\|^2}{a_*^2}} = \\ &= a_* \left[1 + \frac{1}{2} \left(\frac{2\vec{a}_* \cdot \delta\vec{\xi}}{a_*^2} + \frac{\|\delta\vec{\xi}\|^2}{a_*^2} \right) + \dots \right] = \\ &= a_* + \delta\hat{x}_{eq} \cdot \delta\vec{\xi} + O\left(\frac{\|\delta\vec{\xi}\|^2}{a_*}\right) \end{aligned} \quad (3.10)$$

dove $\delta\hat{x}_{eq}$ è il versore della posizione d'equilibrio.

Quindi la norma di \vec{R} è: $\|\vec{R}\| \approx a_* + \delta\hat{x}_{eq} \cdot \delta\vec{\xi}$.

Definiamo adesso:

- θ_* l'angolo compreso tra la direzione d'equilibrio e $\delta\vec{\xi}$;
- $\delta\vec{\xi} = \sigma \frac{\gamma}{n} \vec{\zeta}$, con $\vec{\zeta}$ il vettore di spostamento infinitesimo di norma $\|\vec{\zeta}\| = \zeta$.

allora, il prodotto scalare $\delta\hat{x}_{eq} \cdot \delta\vec{\xi}$ si scrive come

$$\delta\hat{x}_{eq} \cdot \delta\vec{\xi} = \sigma \frac{\gamma}{n} \zeta \cos(\theta_*) = \sigma \frac{\gamma'(\theta_*)}{n} \zeta$$

dove $\gamma'(\theta_*) = \gamma \cos(\theta_*)$.

Possiamo quindi riscrivere la norma di \vec{R} , sapendo che $a_* = \sigma \left(\frac{n}{m}\right)^{\frac{1}{n-m}}$, così:

$$\|\vec{R}\| \approx \sigma \left[\left(\frac{n}{m}\right)^{\frac{1}{n-m}} + \frac{\gamma'(\theta_*)}{n} \zeta \right]. \quad (3.11)$$

Sostituiamo il valore di $\|\vec{R}\|$ nell'equazione (3.6), ottenendo così un'espressione analoga al caso unidimensionale:

$$\begin{aligned} \phi_{mn}(\zeta; \theta_*) &= \frac{n}{n-m} \left(\frac{n}{m}\right)^{\frac{m}{n-m}} \epsilon_0 \left\{ \left(\frac{n}{m}\right)^{-\frac{n}{n-m}} \left[1 + \left(\frac{m}{n}\right)^{\frac{1}{n-m}} \frac{\gamma'(\theta_*)}{n} \zeta \right]^{-n} - \right. \\ &\quad \left. - \left(\frac{n}{m}\right)^{-\frac{n}{n-m}} \left[1 + \left(\frac{m}{n}\right)^{\frac{1}{n-m}} \frac{\gamma'(\theta_*)}{n} \zeta \right]^{-m} \right\} = \\ &= \frac{n}{n-m} \epsilon_0 \left[\left(\frac{m}{n}\right) (1 + g_{mn}(\theta_*) \zeta)^{-n} - (1 + g_{mn}(\theta_*) \zeta)^{-m} \right] \end{aligned} \quad (3.12)$$

dove abbiamo definito $g_{mn}(\theta_*) = \left(\frac{m}{n}\right)^{\frac{1}{n-m}} \frac{\gamma'(\theta_*)}{n}$.

Notiamo che è la stessa espressione del potenziale al fondo buca ottenuto nel caso unidimensionale, solo con una dipendenza geometrica dovuta alla presenza dell'angolo θ_* .

Possiamo ricondurci, quindi, al caso trattato nel capitolo 1 espandendo il potenziale per $g_{mn}(\theta_*)$ piccolo (condizione soddisfatta per $n \rightarrow \infty$) e ottenendo:

$$\phi_{mn}(\zeta; \theta_*) = -\epsilon_0 + \frac{n}{n-m} \epsilon_0 \left[\sum_{k=2}^{\infty} \frac{(-1)^k}{k!} \tilde{C}_k(n; m) (\gamma'(\theta_*) \zeta)^k \right]$$

dove $\tilde{C}_k(n; m)$ sono gli stessi del caso unidimensionale.

Essendo verificata la condizione (2.19) del capitolo 2, si ottengono gli stessi risultati già ottenuti precedentemente:

- ($m = \delta n$) per $n \rightarrow \infty$ $\phi_{mn}(\zeta; \theta_*) \sim \frac{\epsilon_0}{1-\delta} [\delta e^{-\gamma'(\theta_*)\zeta} - e^{-\gamma'(\theta_*)\delta\zeta}]$;
- (m fissato) per $n \rightarrow \infty$ $\lim_{n \rightarrow \infty} [\phi_{mn}(\zeta; \theta_*) + \epsilon_0] n = m \epsilon_0 \left[\sum_{k=2}^{\infty} \frac{(-1)^k}{k!} (\gamma'(\theta_*) \zeta)^k \right] = m \epsilon_0 (e^{-\gamma'(\theta_*)\zeta} - 1 + \gamma'(\theta_*)\zeta)$.

Possiamo, infine, inglobare la dipendenza per l'angolo θ_* nel prodotto scalare scrivendo $\gamma'(\theta_*)\zeta = \gamma \delta \hat{x}_{eq} \cdot \vec{\zeta}$, ottenendo così per il primo caso:

$$\phi_{\delta; \gamma}(\vec{\zeta}) \sim \frac{\epsilon_0}{1-\delta} [\delta e^{-\gamma \delta \hat{x}_{eq} \cdot \vec{\zeta}} - e^{-\delta \gamma \delta \hat{x}_{eq} \cdot \vec{\zeta}}]$$

mentre per il secondo caso:

$$\phi_{\gamma}(\vec{\zeta}) \sim m \epsilon_0 (e^{-\gamma \delta \hat{x}_{eq} \cdot \vec{\zeta}} - 1 + \delta \hat{x}_{eq} \cdot \vec{\zeta}).$$

In questo modo è possibile calcolare le costanti del potenziale e confrontarli con i dati sperimentali.

3.2.2 Caso particolare: struttura *simple cubic*

Applichiamo realmente il teorema dimostrato in un sistema tridimensionale semplice: una struttura *sc*.

I vettori primitivi sono:

$$\vec{a}_1 = a \hat{e}_1, \quad \vec{a}_2 = a \hat{e}_2, \quad \vec{a}_3 = a \hat{e}_3$$

dove \hat{e}_i , con $i = 1, 2, 3$, sono vettori della base canonica.

In questo caso il problema si semplifica, poiché diventa separabile.

Infatti, si nota che:

$$\delta \hat{x}_{eq_i} = \frac{\vec{a}_i}{a_*} = \hat{e}_i \quad (3.13)$$

con $i = 1, 2, 3$.

Allora basta utilizzare l'equazione (3.9) ipotizzando che ogni atomo interagisca solo con i primi vicini.

Definiamo il vettore $\vec{\zeta}$ come:

$$\vec{\zeta} = x\hat{e}_1 + y\hat{e}_2 + z\hat{e}_3$$

e applichiamo i risultati trovati precedentemente nei vari casi.

Nel primo caso, con $\delta = \frac{m}{n}$ fissato, l'energia potenziale per atomo diventa:

$$\begin{aligned} u(\vec{\zeta}) &= \frac{\epsilon_0}{2(1-\delta)} \sum_{\vec{k}=-\vec{a}_3}^{\vec{a}_3} \left[\delta e^{-\frac{\gamma}{\|\vec{k}\|} \vec{k} \cdot \vec{\zeta}} - e^{-\frac{\delta\gamma}{\|\vec{k}\|} \vec{k} \cdot \vec{\zeta}} \right] = \\ &= \frac{\epsilon_0}{2(1-\delta)} \left[\delta (e^{\gamma x} + e^{\gamma y} + e^{\gamma z} + e^{-\gamma x} + e^{-\gamma y} + e^{-\gamma z}) - \right. \\ &\quad \left. - (e^{\delta\gamma x} + e^{\delta\gamma y} + e^{\delta\gamma z} + e^{-\delta\gamma x} + e^{-\delta\gamma y} + e^{-\delta\gamma z}) \right] = \\ &= \frac{\epsilon_0}{(1-\delta)} \left[\delta (\cosh(\gamma x) + \cosh(\gamma y) + \cosh(\gamma z)) - (\cosh(\delta\gamma x) + \cosh(\delta\gamma y) + \cosh(\delta\gamma z)) \right] = \\ &= \frac{\epsilon_0}{(1-\delta)} \sum_{i=1}^3 \left[\delta \cosh(\gamma \hat{e}_i \cdot \vec{\zeta}) - \cosh(\delta\gamma \hat{e}_i \cdot \vec{\zeta}) \right]. \end{aligned} \tag{3.14}$$

Quindi, in una determinata direzione i , si ha come energia potenziale per atomo:

$$u_i(\vec{\zeta}) = \frac{\epsilon_0}{(1-\delta)} \left[\delta \cosh(\gamma \hat{e}_i \cdot \vec{\zeta}) - \cosh(\delta\gamma \hat{e}_i \cdot \vec{\zeta}) \right].$$

Invece nel secondo caso, con m fissato, l'energia potenziale per atomo riscalata diventa:

$$\begin{aligned} u(\vec{\zeta}) &= \frac{1}{2} c\epsilon_0 \sum_{\vec{k}=-\vec{a}_3}^{\vec{a}_3} \left[e^{-\frac{\gamma}{\|\vec{k}\|} \vec{k} \cdot \vec{\zeta}} - 1 + \frac{\gamma}{\|\vec{k}\|} \vec{k} \cdot \vec{\zeta} \right] = \\ &= \frac{1}{2} c\epsilon_0 \left[e^{\gamma x} + e^{\gamma y} + e^{\gamma z} + e^{-\gamma x} + e^{-\gamma y} + e^{-\gamma z} - 6 \right] = \\ &= c\epsilon_0 \left[\cosh(\gamma x) + \cosh(\gamma y) + \cosh(\gamma z) - 3 \right] = \\ &= c\epsilon_0 \sum_{i=1}^3 \left[\cosh(\gamma \hat{e}_i \cdot \vec{\zeta}) - 1 \right]. \end{aligned} \tag{3.15}$$

Quindi, in una determinata direzione i , si ha come energia potenziale per atomo:

$$u_i(\vec{\zeta}) = c\epsilon_0 \left[\cosh(\gamma \hat{e}_i \cdot \vec{\zeta}) - 1 \right]$$

3.2.3 I Caso: cristalli molecolari di gas nobili

Il primo caso di cui riportiamo alcuni dati sperimentali noti sono il cristalli dei gas nobili Ne, Ar, Xe, Kr (l'He non viene preso in considerazione poiché per $T \sim 2,73 K$ passa alla fase superfluida).

L'interazione tra gli atomi è descritta dalla formula di Lennard-Jones:

$$\phi_{L-J}(r) = 4\epsilon_0 \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (3.16)$$

che è, come già detto, un potenziale del tipo (2.2) con $n = 12$ e $m = 6$.

I valori delle costanti σ e di ϵ_0 variano a seconda del materiale, come riportato in tabella:

	Ne	Ar	Kr	Xe
ϵ_0 (eV)	0.0031	0.0104	0.0140	0.02
σ (Å)	2.74	3.40	3.65	3.98

L'energia potenziale per atomo è data dall'equazione (3.9) sostituendo al ϕ_{mn} il ϕ_{L-J} .

$$u_{L-J}(\vec{R}) = \frac{1}{2} \sum_{\vec{R} \neq \vec{0}} \phi_{L-J}(\vec{R}) \quad (3.17)$$

dove la somma è su tutti i vettori \vec{R} (tranne lo zero) della struttura del solido.

È conveniente scrivere il modulo del vettore \vec{R} come un numero adimensionale $\alpha(\vec{R})$ moltiplicato per la distanza tra gli atomi più vicini r .

$$\|\vec{R}\| = \alpha(\vec{R})r.$$

In questo modo, l'equazione precedente si scrive:

$$u_{L-J}(r) = 2\epsilon_0 \left[A_{12} \left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - A_6 \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right]$$

dove A_n è una costante che dipende dalla struttura del solido e dal numero n dell'esponente, e viene definita dalla formula:

$$A_n = \sum_{\vec{R} \neq \vec{0}} \frac{1}{\alpha(\vec{R})^n}.$$

Tale serie diverge solo per $n \leq 3$.

Dalla definizione di $\alpha(\vec{R})$, si ha che il suo valore è 1 per gli atomi più vicini per poi aumentare man mano che si considerano gli altri atomi del solido.

Ad esempio, per l'fcc si ha $\alpha(\vec{R}) = 1$ per gli atomi più vicini, $\alpha(\vec{R}) = \sqrt{2}$ per i secondi più vicini e così via.

Di conseguenza, alla fine si otterrà un andamento per A_n del seguente tipo:

$$A_n = N_1 + N_2 \left(\frac{1}{\alpha'} \right)^n + \dots$$

dove N_j sono il numero degli atomi j -vicini all'origine e α' è il valore di $\alpha(\vec{R})$ per i secondi vicini.

Quindi, per $n \rightarrow \infty$, A_n si avvicina al numero di atomi primi vicini.

Nella seguente tabella vengono riportati i valori di A_n per ogni struttura considerata:

n	sc	bcc	fcc
4	16.53	22.64	25.34
5	10.38	14.76	16.97
6	8.40	12.25	14.45
7	7.47	11.05	13.36
8	6.95	10.36	12.80
10	6.43	9.56	12.31
12	6.20	9.11	12.13
14	6.10	8.82	12.06
15	6.07	8.70	12.04
16	6.05	8.61	12.03
∞	6	8	12

In natura i cristalli dei gas nobili considerati si dispongono in un reticolo *fcc*, quindi considereremo tale struttura cristallina nella nostra trattazione. In tale configurazione, come si vede nella tabella, A_{12} è abbastanza vicino al valore di A_∞ , quindi i risultati cambieranno di poco visto che siamo già in un'approssimazione molto buona.

Le quantità che si possono misurare sono:

- La posizione di equilibrio r_* data dalla formula $r_*^{th} = \left(\frac{2A_{12}}{A_6} \right)^{\frac{1}{6}} \sigma = 1.09\sigma$;
- L'energia potenziale per particella in r_* dato da $u_0^{th} = -\epsilon_0 \frac{A_6^2}{2A_{12}} = -8.6\epsilon_0$.

Si trovano tali dati per i diversi gas nobili considerati:

	Ne	Ar	Kr	Xe
$r_*^{spe}(\text{Å})$	3.13	3.75	3.99	4.33
r_*^{th}	2.99	3.71	3.98	4.34
$u_0^{spe}(\text{eV})$	-0.02	-0.08	-0.11	-0.17
u_0^{th}	-0.027	-0.089	-0.12	-0.172

Si trova che i dati sperimentali sono in buon accordo con i valori teorici, sia per r_* sia per u_0 .

3.2.4 II Caso: cristalli ionici

Anche per i cristalli ionici si può fare un ragionamento simile.

La parte attrattiva del potenziale è formata da una componente di dipolo indotto che va come $\frac{1}{r^6}$ e una componente coulombiana che va come $\frac{1}{r}$. Tale componente sovrasta quella di dipolo, che può essere trascurata.

La parte repulsiva, invece, si può modellizzare come una una funzione che va come $\frac{1}{r^m}$, con $m > 1$.

$$u^{core}(r) = \frac{C}{r^m}.$$

Calcoliamo con maggiore precisione la parte attrattiva del potenziale.

Utilizzando lo stesso metodo di prima si potrebbe calcolare l'energia potenziale coulombiana per coppia di particelle $u^{coul}(r)$, ma il calcolo è molto complicato visto che il potenziale coulombiano ha un raggio d'azione più lungo rispetto al potenziale di dipolo indotto.

Consideriamo per esempio NaCl:

Tale solido presenta una struttura cristallina composta da due reticoli *fcc* traslati l'uno rispetto all'altro di $\frac{a}{2}$ lungo il lato del cubo. Allora la distanza tra gli atomi più vicini è di $r = \frac{a}{2}$ e $u^{coul}(r)$ è data da:

$$u^{coul}(r) = -\frac{e^2}{r} \left[\frac{1}{\alpha(\vec{d})} + \sum_{\vec{R} \neq \vec{0}} \left(\frac{1}{\alpha(\vec{R} + \vec{d})} - \frac{1}{\alpha(\vec{R})} \right) \right] \quad (3.18)$$

dove e è la carica elettrica elementare e \vec{d} è il vettore di traslazione tra i due reticoli.

Il problema principale dell'equazione (3.18) sta nel fatto che la sommatoria $\sum_{\vec{R} \neq \vec{0}} \left(\frac{1}{\alpha(\vec{R} + \vec{d})} - \frac{1}{\alpha(\vec{R})} \right)$ non è ben definita, così come non lo è per altri solidi con strutture cristalline più o meno complesse. Ciò è dovuto al fatto che l'interazione coulombiana ha un raggio d'azione così grande che l'energia dipende fortemente da effetti di superficie.

Esistono vari metodi per risolvere tale problema. Uno di questi è dovuto ad Ewald [9]. Il risultato è che l'interazione elettrostatica per coppia di ioni è data da:

$$u^{coul}(r) = -\alpha \frac{e^2}{r} \quad (3.19)$$

dove α viene chiamata "Costante di Madelung" e varia a seconda della struttura cristallina del solido.

Riportiamo in tabella alcuni valori di α :

Struttura cristallina	α
CsCl	1.7627
NaCl	1.7476
ZnS	1.6381

L'energia totale per coppia di ioni sarà data da:

$$u(r) = -\alpha \frac{e^2}{r} + \frac{C}{r^m}. \quad (3.20)$$

Calcolando la posizione di equilibrio r_* troviamo la formula

$$r_*^{m-1} = \frac{mC}{e^2\alpha}$$

che, in mancanza di calcoli diretti di C , possiamo determinarlo tramite misure sperimentali di r_* :

$$C = \frac{\alpha e^2 r_*^{m-1}}{m}$$

e allo stesso modo possiamo calcolarci $u^{teo}(r_*)$:

$$u^{teo}(r_*) = -\frac{\alpha e^2}{r_*} \frac{m-1}{m}. \quad (3.21)$$

Si nota subito che i risultanti dipendono da m e che, a differenza dei cristalli dei cristalli di gas nobili, non conviene tenerlo fisso. Per determinarlo non conviene invertire la (3.21) visto che varia molto debolmente rispetto ad m e piccole variazioni di misure sperimentali di $u(r_*)$ corrispondono grandi variazioni di m .

Si può utilizzare un'altra formula:

$$m = 1 + \frac{18B_0 r_*^3}{|u^{coul}(r_*)|} \quad (3.22)$$

dove B_0 è il modulo di compressibilità all'equilibrio.

Nella tabella seguente troviamo i valori teorici e sperimentali dell'energia e di m . B viene misurato in $10^{11} \frac{\text{dynes}}{\text{cm}^2}$ mentre l'energia è misurata in $10^{-11} \frac{\text{ergs}}{\text{ion pair}}$

Composto	r_* (Å)	B ($10^{11} \frac{\text{dynes}}{\text{cm}^2}$)	u ($10^{-11} \frac{\text{ergs}}{\text{ion pair}}$)	u^{coul}	m	u^{th}
LiF	2.01	6.71	-1.68	-2.01	5.88	-1.67
LiCl	2.56	2.98	-1.38	-1.57	6.73	-1.34
NaF	2.31	4.65	-1.49	-1.75	6.90	-1.50
NaCl	2.82	2.40	-1.27	-1.43	7.77	-1.25
KF	2.67	3.05	-1.32	-1.51	7.92	-1.32
KCl	3.15	1.75	-1.15	-1.28	8.69	-1.13
RbF	2.82	2.62	-1.26	-1.43	8.40	-1.26
RbCl	3.29	1.56	-1.11	-1.23	9.13	-1.10
CsF	3.00	2.35	-1.20	-1.34	9.52	-1.20

Si vede che i risultati teorici sono in accordo con quelli sperimentali, con un errore minore o uguale al 3%.

Si otterrebbero risultati teorici più coerenti con gli esperimenti se considerassimo:

- Una componente repulsiva rappresentata in forma esponenziale (Potenziale di Born-Mayer) piuttosto che modellizzata con una potenza di $\frac{1}{r}$;
- La componente di dipolo fluttuante $-(\frac{A}{r})^6$;
- L'energia a punto zero della catena.

Capitolo 4

Conclusioni

A conclusione del lavoro fin qui svolto, abbiamo teoricamente dimostrato che i potenziali molecolari, in un intorno del fondo buca e nel limite “Hard-core”, si possono scrivere come un potenziale di Toda.

Ciò comporta che, almeno in una dimensione, siano presenti dei fenomeni di integrabilità; che si potrebbero mostrare tramite una simulazione al computer.

Applicando il teorema in tre dimensioni, si ha un nuovo modello per calcolare le costanti dei cristalli ultrafreddi, come l’energia potenziale per atomo del solido.

Infine si riscontra che, nel caso di una struttura sc , il potenziale si possa separare nelle varie direzioni del reticolo, in modo tale che si possa vedere il solido come tre “Toda Lattice” unidimensionali indipendenti. Di conseguenza si può determinare il moto di tali particelle lungo le direzioni del reticolo (già calcolato da Ferguson, Flaschka e McLaughlin [8] nel 1982 per una catena unidimensionale in varie condizioni iniziali) e quindi il calore specifico del cristallo.

Un possibile, e interessante, impegno futuro potrebbe riguardare il calcolo teorico delle costanti dei cristalli e la loro verifica sperimentalmente. Inoltre bisognerebbe implementare nella teoria gli effetti quantistici, come l’energia al punto zero.

Bibliografia

- [1] E. Fermi, J. Pasta, S. Ulam “Studies of non linear problems”, LASL Report LA-1940 (1955); Reprinted in “Collected Papers of E.Fermi”,V.II, Univ. of Chicago Press, 1965, p. 978
- [2] M. Toda, “Vibration of a chain with nonlinear Interaction”, J. Phys. Soc. Japan 22 (1967), p. 431
- [3] M.Henon, “Integrals of the Toda lattice”, Phys. Rev. B 9 (1974), p. 1921
- [4] H.Flaschka “The Toda lattice. II. Existence of integrals”, Phys. Rev. B 9 (1974), p. 1924
- [5] J.Ford, D.Stoddard, S.Turner “On the Integrability of the Toda Lattice”, Prog. Theor. Phys. 50 (1973), p. 1547
- [6] J.E.Jones, A.E.Ingham “On the calculation of certain crystal potential constant, and on the cubic crystal of least potential energy”,Proc. Roy. Soc. A 107, 636 (1925)
- [7] N.W.Ashcroft, N.D.Mermin “Solid State Physics”, Cenglage Learning Emea, ISBN-13:978-81-315-0052-1, Cap. 20, p.395
- [8] W.E.Ferguson Jr., H.Flaschka, D.W.McLaughlin, “Nonlinear normal modes for the Toda chain”, J. of Comp. Phys. 45 (1982), p.157
- [9] P.P.Ewald, “Die berechnung optischer und elektrostatischer gitterpotentiale” , Ann. Physik 64 (1921), p.253

- [10] G.Benettin, H.Christodoulidi, A.Ponno, “The Fermi-Pasta-Ulam problem and its underlying integrable dynamics”, *J. Stas. Phys.* 152 (2013), p.195