

ALMA MATER STUDIORUM · UNIVERSITÀ DI BOLOGNA

---

FACOLTÀ DI SCIENZE MATEMATICHE, FISICHE E NATURALI

Dottorato di ricerca in matematica

XXI ciclo

Settore Scientifico-Disciplinare: MAT/07

**Modelli Matematici per Transizioni di Fase  
in Materiali Speciali**

Tesi di Dottorato

di

**Diego Grandi**

Relatore:

**Prof. Mauro Fabrizio**

Coordinatore:

**Prof. Alberto Parmeggiani**

---

**ESAME FINALE ANNO 2009**



# Introduzione

Nel presente lavoro vengono considerati modelli matematici di fenomeni legati all'occorrenza di varie transizioni di fase. Il punto di vista adottato è essenzialmente macroscopico e si inserisce nell'ambito di studio della Termomeccanica dei Continui. Passiamo senz'altro a descrivere il tipo di approccio utilizzato e le applicazioni considerate.

Il Capitolo 1 è una introduzione abbastanza generale al tema delle transizioni di fase dal punto di vista fenomenologico. Dopo avere richiamato il concetto di equilibrio delle fasi, linee di consistenza e punti critici, viene ricordata l'importante distinzione fra transizioni di fase di *prima specie* e di *seconda specie*. Assieme a ciò va di pari passo il concetto di *cambiamento di simmetria* associato a una transizione di fase: in effetti quello che caratterizza una transizione di seconda specie, detta altrimenti *transizione continua*, è proprio una variazione subitanea di una simmetria del corpo (ad esempio la simmetria cristallografica), mentre le variabili di stato cambiano in maniera continua. L'approccio introdotto da L.D. Landau per lo studio delle transizioni di fase di seconda specie è particolarmente significativo nell'ottica del nostro lavoro e verrà richiamato nell'ultima parte del capitolo. La sua rilevanza sta nell'introduzione del concetto di *parametro d'ordine* come descrittore macroscopico della struttura interna del materiale, che cambia durante la transizione, e del *funzionale di energia libera (di Landau)* che codifica il contenuto 'dinamico' del modello.

Proseguendo, nel Capitolo 2 viene esposta una panoramica dell'approccio mediante *campo di fase (phase field)* alla dinamica delle transizioni di fase.

Tale metodo si basa essenzialmente sull'introduzione di un *campo di fase* atto a descrivere (o meglio a denotare) la fase del corpo punto per punto. Sotto questo aspetto svolge il ruolo del parametro d'ordine concepito da Landau. Dobbiamo però notare che il parametro d'ordine, come introdotto da Landau, è una grandezza che ha una caratterizzazione più specifica, essendo definita a partire da considerazioni legate alla simmetria delle microstrutture e alle sue possibili rotture. Dopotutto la teoria originaria di Landau si riferiva alle sole transizioni di fase di seconda specie. Le teorie di campo di fase sono generalmente usate per descrivere anche le transizioni di primo ordine e in generale varie situazioni in cui si devono modellizzare microstrutture su scala macroscopica (fasi con diversa composizione o struttura cristallina, grani di diverse orientazioni, domini di varianti strutturali o difetti). Di nuovo, le condizioni di equilibrio, ma anche le equazioni evolutive, dipendono in tali modelli dalla scelta di un funzionale del campo d'ordine (funzionale di energia libera di Ginzburg-Landau). Il problema principale affrontato in questo capitolo è la costruzione di teorie evolutive a campo di fase. Vi sono due classi principali di modelli evolutivi a campo di fase, denominati *Modello A* e *Modello B* da Hohenberg e Halperin [19]: il secondo modello, detto anche *conservativo* si caratterizza per il fatto che l'integrale spaziale del campo d'ordine è una grandezza conservata e scaturisce, ad esempio, in tutte quelle situazioni in cui il parametro d'ordine è la concentrazione di una data sostanza la cui massa globale si conserva. Le equazioni evolutive nei due casi vengono generalmente ricavate in maniera variazionale dal funzionale di Ginzburg-Landau postulato, in modo che le equazioni di evoluzione producano una energia libera non crescente. Tali modelli sono termodinamicamente soddisfacenti nelle situazioni in cui la temperatura del sistema è un parametro costante. La generalizzazione al caso non isoterma ha rappresentato un problema dibattuto, soprattutto nei primi anni '90. Nel nostro lavoro abbiamo preso come punto di riferimento l'approccio inaugurato da Fried e Gurtin [23]. In effetti ci sembra che tale approccio abbia il pregio della chiarezza (con la sua netta distinzione di leggi di bilancio e ipotesi costitutive) e della generalità.

Anche altri autori come Fremond [1] e Fabrizio [2, 3] seguono un approccio sostanzialmente equivalente. L'aspetto fondamentale di questa impostazione è il modo in cui viene scritta la Prima Legge della Termodinamica, tenendo conto dell'equazione evolutiva del parametro d'ordine. L'idea è che l'equazione del parametro d'ordine sia un'altra equazione di bilancio accanto a quelle classiche della Meccanica dei Continui, a cui è associato un bilancio delle potenze. Il termine di potenza interna entra quindi nell'equazione di bilancio dell'energia, accoppiando l'equazione di evoluzione della temperatura, nel caso non isoterma, col parametro d'ordine, in un modo che risulti consistente con la Seconda Legge. In questo capitolo il metodo viene illustrato in maniera astratta senza fare riferimento a transizioni di fase specifiche, sia nel caso di dinamica non conservativa (a cui faranno riferimento le applicazioni dei capitoli successivi) che in quello di dinamica con parametro d'ordine conservato.

Nei capitoli seguenti si trattano tre casi di transizione di fase offrendo modelli evolutivi ispirati all'approccio testè descritto.

Nel terzo capitolo viene considerata la transizione di fase ferromagnetica. Si tratta ovviamente di un tema assai vasto affrontato da tempo sotto molteplici aspetti. Si può affermare che è l'esempio paradigmatico di transizione di fase di seconda specie ed è uno degli ambiti favoriti di applicazione della teoria di Landau. La nostra intenzione è stata quella di fornire attraverso di essa una applicazione delle idee esposte nel capitolo precedente. Pertanto dopo una descrizione del fenomeno in chiave generale, si è passati a considerare un modello dinamico termodinamicamente consistente e in generale non-isoterma che descrive l'evoluzione temporale della magnetizzazione e della temperatura (debitamente accoppiati con le equazioni di Maxwell). Il modello è basato su un funzionale di energia libera di Landau adatto a un corpo ferromagnetico isotropo; esso è adatto a descrivere la fenomenologia legata alla transizione di fase, mentre non può riprodurre altri aspetti legati al ferromagnetismo, primo fra tutti il fenomeno dell'isteresi.

Il quarto capitolo riguarda un'altra delle transizioni di fase (di seconda spe-

cie) in assoluto fra le più studiate, ovvero la transizione di fase superconduttrice. La modellizzazione di tale fenomeno è stata di fatto un trionfo della teoria di Landau delle transizioni di fase. Più esattamente, si parla in tale ambito di *Teoria di Ginzburg-Landau* (GL): in essa gioca un ruolo importantissimo il fatto di considerare un parametro d'ordine dipendente dalla posizione (dunque, per meglio dire, un campo d'ordine). Le variazioni spaziali del parametro d'ordine non erano d'altronde l'aspetto essenziale della teoria generale di Landau delle transizioni di seconda specie (ad esempio per le transizioni di fase strutturali dei cristalli). Nel caso della superconduttività invece, i fenomeni dovuti alla disomogeneità del parametro d'ordine rappresentano aspetti essenziali della fenomenologia: si pensi ad esempio allo stato intermedio dei superconduttori di tipo II. La teoria GL è una teoria dello stato di equilibrio (quindi non evolutiva). Essa si basa sull'introduzione di un parametro d'ordine complesso  $\psi(x)$  il cui modulo quadro è proporzionale alla densità  $n_s(x)$  di coppie elettroniche superconduttrici. Sebbene sia stato provato che la teoria GL è ottenibile sotto opportune ipotesi dalla teoria microscopica della superconduttività (*teoria BCS*), essa fu concepita per prima quale teoria fenomenologica che racchiude tuttavia una notevole intuizione fisica, soprattutto nella scelta del parametro d'ordine complesso (che si può pensare, alquanto approssimativamente, come una 'funzione d'onda quantistica macroscopica') e del suo accoppiamento col campo magnetico. Il nostro interesse è stato focalizzato sulle *equazioni di evoluzione* proposte da Gor'kov e Eliashberg [34] per descrivere lo stato non stazionario del superconduttore. Per questo modello abbiamo proposto, nel caso non isoterma, una forma dell'equazione del calore che fornisce un sistema coerente con la Seconda Legge.

Nell'ultimo capitolo ci siamo occupati della descrizione mediante campo di fase dei fenomeni termomeccanici che hanno luogo nelle *leghe a memoria di forma* (*shape memory alloys* (SMA) e che sono dovuti a una transizione di fase strutturale nota come *transizione martensitica*. La fenomenologia degli SMA è stata studiata da diversi punti di vista, che si possono dividere in tre categorie: la teoria generale della plasticità, la teoria delle microstrutture

compatibili e infine mediante la teoria a campo di fase della cinetica delle transizioni del primo ordine, a cui appartiene il nostro punto di vista. La fenomenologia degli SMA, nel suo insieme, è quanto mai complessa. Ci siamo sforzati di costruire un modello che riproducesse le caratteristiche secondo noi essenziali del fenomeno, primo fra tutti la forma del diagramma di fase della sostanza, e che al contempo risultasse coerente con la nostra impostazione dei modelli a campo di fase. In questo caso, essendo la transizione di fase martensitica di prima specie, e quindi associata a un calore latente, la considerazione degli effetti non isotermini è molto importante; d'altra parte non ci risulta che in letteratura la dinamica del campo di fase e il suo accoppiamento con l'equazione del calore sia stata impostata in maniera termodinamicamente coerente. Dopo avere introdotto la fenomenologia essenziale degli SMA, abbiamo proposto un modello che descrivesse il comportamento termomeccanico nella situazione più semplice in cui si considerano deformazioni lungo una direzione prefissata (facciamo riferimento a tale limitazione chiamandola caso unidimensionale). In questo caso abbiamo ottenuto un modello che accoppia in maniera conveniente la fase del materiale con la deformazione inelastica risultante. Il funzionale dell'energia libera è stato scelto in modo da garantire una transizione rigorosamente del primo ordine e che riproducesse inoltre le caratteristiche essenziali del diagramma di fase. La struttura dei massimi e minimi di tale funzionale è costruita in modo tale che l'equazione di evoluzione del parametro d'ordine  $\varphi$  che esso genera soddisfi un principio di massimo:  $\varphi$  risulta costretto a variare nell'intervallo  $[-1, 1]$ , senza l'imposizione di vincoli esterni. Il modello consta essenzialmente di tre equazioni di bilancio: l'equazione del moto, l'equazione del parametro d'ordine e l'equazione del calore, tutte accoppiate fra loro. L'ipotesi costitutiva più importante alla base del modello è il legame fra la deformazione  $\boldsymbol{\varepsilon}$  e il parametro d'ordine  $\varphi$ . In particolare si assume una relazione del tipo  $\boldsymbol{\varepsilon} = \boldsymbol{\varepsilon}_{el} + \boldsymbol{\varepsilon}_t G(\varphi)$ , dove nel caso unidimensionale,  $\boldsymbol{\varepsilon}_t$  è un tensore fissato. È da tale ipotesi che nascono le difficoltà di una generalizzazione diretta del modello al caso tridimensionale, in cui non ha senso considerare un  $\boldsymbol{\varepsilon}_t$  fissato. Una soluzione di

tale problema, adottata da autori interessati soprattutto a una descrizione mesoscopica delle microstrutture, è quella di considerare un certo numero di tensori  $\boldsymbol{\varepsilon}_{t1}, \dots, \boldsymbol{\varepsilon}_{tn}$  associati ad altrettanti parametri d'ordine  $\varphi_1, \dots, \varphi_n$  che rappresentano diverse orientazioni delle varianti martensitiche. Adottando un punto di vista strettamente macroscopico abbiamo ritenuto, al termine del nostro lavoro, che la generalizzazione più naturale del modello dovesse svolgersi adottando un parametro d'ordine tensoriale  $\boldsymbol{\varphi}$  a cui la deformazione inelastica fosse proporzionale. L'approfondimento di tale modello sarà oggetto di lavori futuri, come anche la considerazione di una legge costitutiva della deformazione abbastanza diversa (di tipo differenziale, come nelle teorie della plasticità), ma con un parametro di fase scalare.



# Indice

<b>Introduzione</b>	<b>i</b>
<b>1 La teoria di Landau delle transizioni di fase</b>	<b>1</b>
1.1 Equilibrio di fasi e punti critici . . . . .	1
1.1.1 Punti critici . . . . .	3
1.1.2 Ordine di una transizione di fase . . . . .	6
1.2 Approccio di Landau . . . . .	10
<b>2 Teorie a campo di fase</b>	<b>21</b>
2.1 Modelli evolutivi a campo di fase: caso isoterma . . . . .	21
2.1.1 Dinamica di fase a temperatura costante . . . . .	22
2.2 Modelli evolutivi a campo di fase: caso non isoterma . . . . .	25
2.2.1 L'approccio di Fried e Gurtin . . . . .	27
2.2.2 Modello di Cahn-Hilliard non isoterma . . . . .	31
<b>3 La transizione ferromagnetica</b>	<b>35</b>
3.1 I meccanismi fisici alla base del ferromagnetismo . . . . .	35
3.2 Teoria di Landau . . . . .	38
3.3 Modello evolutivo . . . . .	40
3.3.1 Semplificazioni . . . . .	44
3.3.2 Condizioni al bordo e dati iniziali . . . . .	45
<b>4 La transizione di fase superconduttrice</b>	<b>47</b>
4.1 Breve fenomenologia della superconduttività . . . . .	47

---

4.2	Termodinamica . . . . .	52
4.3	La teoria di Ginzburg-Landau . . . . .	60
4.4	Teoria di Ginzburg-Landau dipendente dal tempo . . . . .	64
4.4.1	Generalizzazione al caso non isoterma . . . . .	66
<b>5</b>	<b>La transizione martensitica</b>	<b>71</b>
5.1	Fenomenologia . . . . .	71
5.2	Modellizzazione alla Ginzburg-Landau . . . . .	78
5.2.1	Modello unidimensionale . . . . .	79
5.2.2	Funzionale di energia libera di Landau . . . . .	80
5.2.3	Primo modello . . . . .	81
5.2.4	Seconda scelta di $\hat{\psi}$ . . . . .	85
5.2.5	Le equazioni evolutive . . . . .	90
5.2.6	Equazione del moto . . . . .	92
5.2.7	Equazione del calore . . . . .	93
5.2.8	Il problema differenziale . . . . .	95
5.3	Il modello tridimensionale . . . . .	96
5.3.1	Sviluppi futuri . . . . .	101

# Elenco delle figure

1.1	Linee di coesistenza e punto triplo . . . . .	2
1.2	Punto critico di un diagramma di fase . . . . .	4
1.3	Diagramma di fase nel piano $(\rho, T)$ . . . . .	4
1.4	Diagramma di stato del ferromagnete . . . . .	8
1.5	Transizioni di II specie . . . . .	16
1.6	Transizioni di I specie . . . . .	17
3.1	Energia libera ferromagnetica . . . . .	38
3.2	Curve di magnetizzazione . . . . .	40
3.3	Magnetizzazione spontanea . . . . .	41
4.1	Flusso magnetico di un anello superconduttore . . . . .	50
4.2	Diagramma di stato di un Superconduttore di Tipo I . . . . .	54
4.3	Calore specifico del superconduttore . . . . .	55
4.4	Diagramma di stato per superconduttori di Tipo II . . . . .	57
4.5	Fase mista di un superconduttore . . . . .	59
5.1	L'effetto memoria di forma . . . . .	72
5.2	Varianti martensitiche . . . . .	74
5.3	Diagramma di fase di un SMA . . . . .	76
5.4	Diagramma di fase ed effetto memoria di forma . . . . .	77
5.5	Diagrammi carico-deformazione . . . . .	78
5.6	I potenziali $F$ e $G$ (1) . . . . .	82
5.7	Massimi e minimi dell'energia libera . . . . .	83

5.8	Diagramma di stato semplificato di uno SMA . . . . .	84
5.9	I potenziali $F, G$ (2) . . . . .	86
5.10	Diagramma di stato del modello . . . . .	87
5.11	Energia libera a sforzo variabile . . . . .	88
5.12	Energia libera a sforzo nullo . . . . .	90

# Capitolo 1

## La teoria di Landau delle transizioni di fase

### 1.1 Equilibrio di fasi e punti critici

Il concetto di *fase*, riferito allo stato fisico di una sostanza omogenea, nasce dalla osservazione empirica che certe sostanze, in particolari condizioni, ammettono stati di equilibrio termodinamico non omogenei, in cui coesistono a contatto porzioni macroscopiche con diverse proprietà meccaniche, ottiche, etc. Ciascuna classe delle porzioni del corpo internamente omogenee e con identiche proprietà fisiche che si manifestano in date condizioni sperimentali, definisce una fase del sistema.

Gli esempi tipici di questo fenomeno riguardano gli *stati di aggregazione* classici della materia (solido, liquido, gassoso): per esempio alla temperatura di 0 °C e alla pressione di 1 atmosfera coesistono all'equilibrio la fase liquida e la fase solida cristallina dell'acqua. Generalmente si ha che due fasi possono coesistere in equilibrio per tutto un insieme di valori di pressione ( $P$ ) e temperatura ( $T$ ) che formano una linea (*linea di coesistenza*) nel piano  $P$ - $T$ . Tale linea è l'insieme delle soluzioni dell'equazione

$$\mu_1(T, P) = \mu_2(T, P),$$

dove  $\mu_i$  è il potenziale chimico della fase  $i$ -esima (Fig. 1.1).

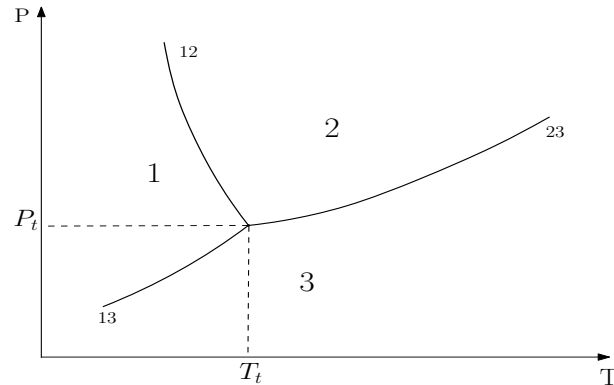


Figura 1.1: Linee di coesistenza e punto triplo

Fuori da questa curva i potenziali chimici sono diversi e quindi le due fasi a contatto non potrebbero restare in equilibrio: una sola fase del sistema è possibile in tali regioni.

Analogamente è possibile scrivere la condizione di coesistenza per tre fasi della materia come

$$\mu_1(T, P) = \mu_2(T, P) = \mu_3(T, P).$$

Queste condizioni determinano, generalmente, un punto  $(P_t, T_t)$  del piano detto *punto triplo* (notare che qui si intersecano le tre curve di coesistenza 12, 13, 23).

Una coesistenza di 4 o più fasi è generalmente impossibile.

Variando lo stato di un corpo in modo da secare una curva di coesistenza, assistiamo a una *transizione di fase*: dapprima il materiale si trova nella fase 1; giunti sulla linea di coesistenza si ha una separazione delle fasi, in cui compare la fase 2 e oltrepassando la linea la fase 1 scompare. Questo comporta che certe proprietà fisiche del corpo manifestino delle discontinuità in funzione dei parametri  $(T, P)$  (quantunque la transizione possa essere graduale nel tempo per ciò che riguarda la porzione di massa che via via si trasforma). D'altra parte per valori di  $(T, P)$  proprio sulla linea di coesistenza lo stato del sistema non è nemmeno univocamente definito. Così, nel caso della fusione del ghiaccio ad esempio, abbiamo che la densità è una funzione discontinua

della temperatura e che, a 0 °C, la densità media della miscela non è determinata.

Un effetto importante che (spesso) accompagna una transizione di fase è uno scambio di calore con l'ambiente (*calore latente*), in assenza di variazione di temperatura (e di lavoro esotermico). In un processo che avviene a pressione costante, il calore assorbito dal corpo è pari alla variazione della sua entalpia  $H$ . Se  $h = H/N$  è l'entalpia specifica per molecola,  $s$  l'entropia specifica, allora

$$\mu = h - Ts$$

(il potenziale chimico è il potenziale di Gibbs specifico). Pertanto, ricordando che alla transizione si ha  $\mu_1 = \mu_2$ , otteniamo che il calore latente specifico misura il salto di entropia fra le due fasi:

$$q = h_2 - h_1 = T(s_2 - s_1).$$

### 1.1.1 Punti critici

Si osserva in molti casi che una linea di coesistenza di fasi nel piano  $P-T$  a un certo punto termina senza incontrare altre linee di coesistenza. Un tale punto, che indichiamo con  $(P_c, T_c)$ , è chiamato *punto critico* (Fig.1.2).

Questo significa che, supposto che la linea di coesistenza giaccia nel semipiano  $T < T_c$ , per temperature  $T > T_c$  non si assiste mai alla coesistenza di due fasi, ovvero il sistema esiste in un'unica fase (relativamente alle due della linea di coesistenza considerata).

Come conseguenza di ciò, in presenza di un punto critico, è possibile passare *con continuità* dalla fase 1, giacente sulla linea di coesistenza, alla fase 2 (Fig.1.2): basta eseguire una trasformazione che esca dalla linea di coesistenza dalla parte in cui è stabile la fase 1, oltrepassi il punto critico e arrivi a intersecarsi con la linea di coesistenza dalla parte in cui è stabile la fase 2. Notiamo che questa circostanza rende convenzionale il concetto di fasi diverse, eccetto che nelle condizioni in cui queste *coesistono simultaneamente*.

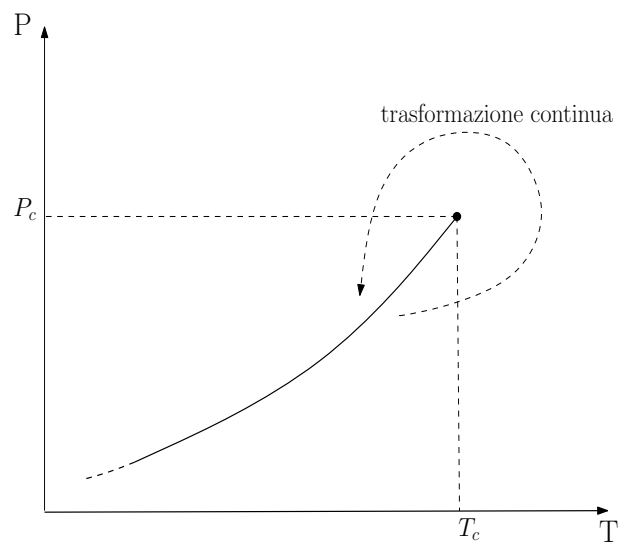


Figura 1.2: Punto critico di un diagramma di fase.

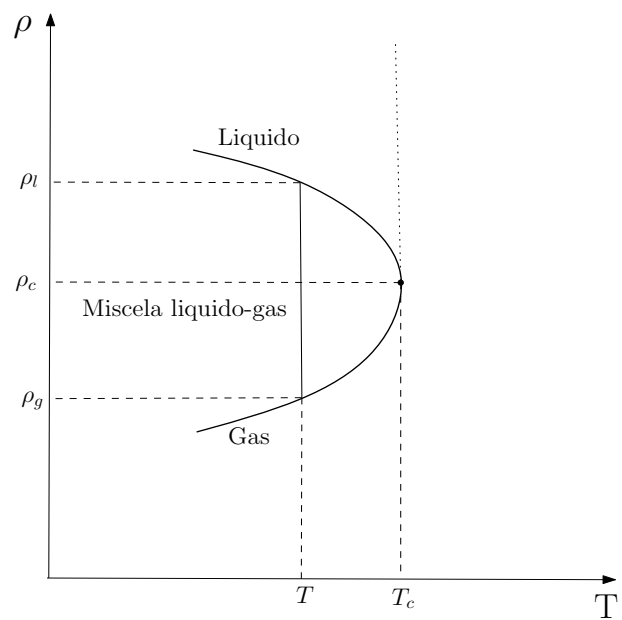


Figura 1.3: Diagramma di fase nel piano densità-temperatura.



Un esempio di questa situazione lo si ha nel diagramma di fase dell'acqua: qui la linea di coesistenza liquido-vapore termina in un punto critico con  $T_c = 374\text{ °C}$  e  $P_c = 22.604\text{ MPa}$  (giacendo dalla parte del piano con  $T < T_c$  e  $P < P_c$ ). Da quanto detto possiamo quindi concludere che è possibile passare dalla fase liquida alla fase di vapore in modo perfettamente continuo rispetto alle varie proprietà fisiche dell'acqua. I diagrammi di equilibrio nel piano densità-temperatura per un sistema-liquido vapore è riportato in Fig. 1.3. Per ogni  $T$  fissata i due punti corrispondenti sulla curva rappresentano le densità delle due fasi (in corrispondenza della pressione di coesistenza  $P(T)$ ) e i punti intermedi quelli di una miscela di fasi coesistenti. Al punto critico tali volumi specifici diventano identici.

Nell'ambito delle transizioni fra stati di aggregazione della materia, i punti critici caratterizzano uno dei due estremi delle linee di coesistenza liquido-vapore. Viceversa le curve di coesistenza fra solido (cristallino) e liquido o proseguono (idealmente) all'infinito oppure terminano su altre curve di coesistenza. In questa distinzione interviene un concetto importante per tutta la Teoria delle Transizioni di Fase che è quello di *simmetria* (riferito alla struttura interna del corpo). Lo stato liquido e quello gassoso differiscono tra loro, dal punto di vista microscopico, in base al grado dell'interazione reciproca fra le molecole, che si manifesta macroscopicamente in una differenza *quantitativa* di parametri come la densità, la comprimibilità etc. Questa "differenza quantitativa" tra le fasi liquido e vapore rende possibile la trasformazione continua dell'una nell'altra. Viceversa la fase cristallina di un solido è caratterizzata, oltre che dalla maggior interazione delle molecole, da un *ordine cristallino*. Questo è descritto dal *gruppo di simmetria* del cristallo, ovvero il gruppo delle trasformazioni di coordinate che lasciano invariata la funzione di densità (microscopica)  $\rho(x, y, z)$ , che determina la probabilità delle diverse posizioni degli atomi. Nei liquidi e nei gas tale funzione di densità è uniforme, il che significa che la simmetria è massima in entrambi i casi. Ogni cristallo invece, come è noto, è caratterizzato da un preciso gruppo di simmetria discreto. Quindi le fasi liquida e cristallina, o diverse fasi cristalline, sono

*qualitativamente* distinguibili in base alla loro simmetria interna (che ha comunque effetti macroscopici misurabili). È chiaro che fasi caratterizzate da diverse simmetrie interne non possono ammettere una linea di coesistenza che termini in un punto critico, perché in ogni stato è presente l'uno o l'altro gruppo di simmetria e si può sempre indicare a quale fase appartiene il corpo, anche al di fuori della linea di coesistenza. Fasi a simmetria diversa sono quindi interamente delimitate da *linee di confine* di fasi (eventualmente infinite, idealmente). Queste linee di confine non sono necessariamente linee di coesistenza. Infatti ha perfettamente senso definire una fase in base a alle proprietà di simmetria anche se questa non è mai in coesistenza con un'altra: un determinato elemento di simmetria non può che comparire o scomparire bruscamente.

### 1.1.2 Ordine di una transizione di fase

Un processo di trasformazione che comporti l'attraversamento della curva di coesistenza di fase di un materiale è detto *transizione di fase del primo ordine* o di *prima specie*. Come illustrato precedentemente, a tale processo è associato il rilascio (o assorbimento) di un calore latente

$$q = T(s_2 - s_1),$$

dove  $s_i$  è l'entropia specifica di ciascuna fase nell'intorno del punto di transizione. Rimarchiamo che la transizione è associata a un cambiamento brusco dello stato del corpo. Così nel caso della transizione tra liquido e solido cristallino o tra diverse strutture cristalline (capaci di coesistenza), ha luogo una improvvisa sparizione, formazione o modificazione del reticolo cristallino passando da una fase all'altra, a cui si accompagnano salti in certi parametri fisici macroscopici (ad esempio la densità).

Come sottolineato al termine del precedente paragrafo esistono fasi, caratterizzabili in base a proprietà di simmetria, che non necessariamente sono separate da linee di coesistenza. Questo rende possibile l'esistenza di *transizione di fase di II specie o continue*, definite come quei processi in cui viene

attraversata una linea di confine di fasi mentre lo stato cambia in modo *continuo*: è il salto nella simmetria che permette di parlare di transizione fra due fasi. In particolare nessun calore latente è associato a una transizione di seconda specie.

Come esempio di questa situazione possiamo prendere la transizione di fase strutturale che ha luogo nel cristallo del titanato di bario ( $BaTiO_3$ ) [4]. A temperature maggiori della *temperatura critica*  $T_c = 120$  °C il cristallo possiede un reticolo cubico. Scendendo sotto  $T_c$  si verifica un *graduale* movimento degli atomi che converte la struttura cubica in una struttura tetragonale. Sebbene questo movimento avvenga in modo continuo con la temperatura, per  $T = T_c$  avviene un cambiamento improvviso della simmetria. Questa transizione di fase è accompagnata da una modificazione delle proprietà elettriche macroscopiche del materiale: mentre al di sopra della temperatura  $T_c$  il materiale è un *dielettrico*, per  $T < T_c$  il materiale entra nella fase *ferroelettrica*. Dunque per  $T > T_c$  la polarizzazione elettrica  $\mathbf{P}$  è proporzionale al campo elettrico applicato; in particolare, la *polarizzazione spontanea*  $\mathbf{P}_0$  a campo elettrico esterno nullo è pure nulla:  $\mathbf{P}_0 = 0$ . Per  $T < T_c$  compare invece una polarizzazione spontanea non nulla, dovuta alla rottura della struttura centro-simmetrica del reticolo; in particolare, almeno nelle vicinanze di  $T_c$ , risulta  $|\mathbf{P}_0| = a \cdot (T_c - T)$ . Dunque il parametro macroscopico  $\mathbf{P}_0$  cambia in maniera continua attraversando la temperatura di transizione  $T_c$ , eppure determina una variazione qualitativa della simmetria del corpo: infatti, a un certo punto, diviene istantaneamente definibile il versore  $\hat{\mathbf{P}}_0 = \mathbf{P}_0/P_0$ .

Un altro esempio, per molti aspetti simile, di transizioni di fase di seconda specie sono i *punti di Curie* [13]. In questo caso non è la simmetria della disposizione degli atomi nel reticolo che viene modificata, bensì la simmetria della disposizione dei momenti magnetici elementari degli atomi. Per temperature  $T$  maggiori della *temperatura di Curie*  $T_c$  e in assenza di campo magnetico applicato, i momenti magnetici elementari hanno una distribuzione media totalmente isotropa, il che significa che il sistema si trova in una fase di alta simmetria. La *magnetizzazione spontanea*  $\mathbf{M}_0$  è nulla e il

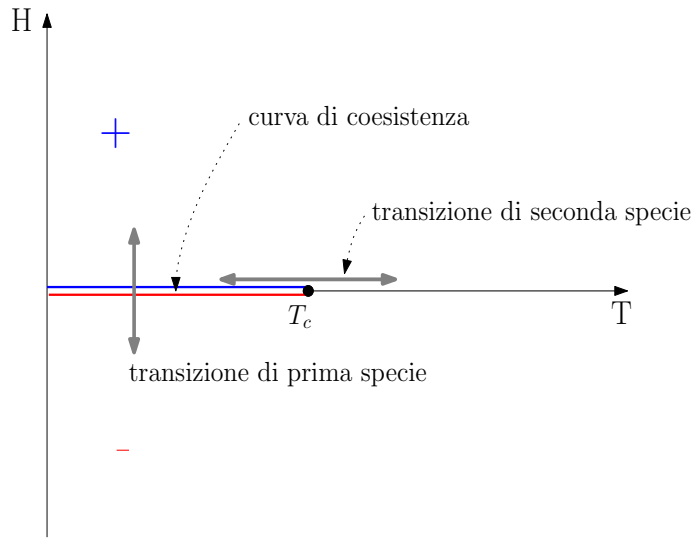


Figura 1.4: Diagramma di stato del ferromagnete uniassiale.

mezzo si trova nella fase *paramagnetica*. Scendendo sotto la temperatura di Curie, le interazioni di natura quantomeccanica fra i momenti magnetici elementari che favoriscono il loro allineamento reciproco prevalgono sull'azione disordinatrice della temperatura generando una magnetizzazione spontanea non nulla (fase *ferromagnetica*); similmente al caso ferroelettrico, risulta che  $|\mathbf{M}_0| = a \cdot (T_c - T)$  (almeno vicino a  $T_c$ ). Dal punto di vista della simmetria, si vede che a  $T = T_c$  viene rotta l'isotropia del materiale, mentre  $\mathbf{M}_0$  varia con continuità rispetto a  $T$ . Considereremo questa transizione in maggior dettaglio nel Capitolo 3.

Citiamo anche, come esempi eminenti di transizioni di fase di seconda specie, la *transizione di fase superfluida* e la *transizione di fase superconduttrice* [5, 7]. Quest'ultima sarà discussa ampiamente nel Capitolo 4.

È interessante evidenziare il legame esistente fra le transizioni di fase di II specie e i punti critici. A tale scopo è utile riferirsi al diagramma di fase di un sistema ferromagnetico uniassiale, in cui la magnetizzazione può assumere solo una direzione (in un verso o nell'altro). Nel piano  $T - H$ , dove  $H$  è il campo esterno, è presente la linea di coesistenza definita da  $H = 0$ ,  $T < T_c$  (Fig. 1.4). Su tale linea coesistono la fase ferromagnetiche con magnetizza-

zione positiva (fase +) e quella con magnetizzazione negativa (fase -). Per  $T > T_c$  il sistema si trova nella fase paramagnetica, in cui  $M \propto H$ . Il punto di Curie  $T_c$  è quindi un punto critico in cui termina la linea di coesistenza delle due 'fasi'  $\pm$ . Una trasformazione da  $T > T_c$  a  $T < T_c$  (o viceversa) che passi per il punto  $(H, T) = (0, T_c)$  è una transizione di seconda specie:  $M$  varia con continuità attraversando tale punto. Viceversa una trasformazione che attraversi la linea di coesistenza in una regione con  $T < T_c$  è una transizione di prima specie: la magnetizzazione subisce un salto pari a  $2a \cdot (T_c - T)$ , essendo  $M_0 = \pm a \cdot (T_c - T)$  la magnetizzazione spontanea alla temperatura  $T$ . A un punto critico, inteso come punto terminale di una linea di coesistenza, si accompagna in generale l'esistenza di una transizione di fase di seconda specie. Si possono anche avere intere *linee critiche* che rappresentano il bordo di una *superficie di coesistenza*.

Lo stesso paradigma si può applicare al caso del sistema liquido-vapore dove la curva di coesistenza termina nel punto critico. Le due situazioni sono simili se, detta  $P = P_0(T)$  l'equazione della curva di coesistenza che termina in  $(T_c, P_c)$ , si stabilisce la seguente corrispondenza:

$$H \rightarrow P - P_0(T), \quad M \rightarrow v - v_c,$$

dove  $v_c$  è il volume molare al punto critico.

Questo similitudine ha una portata piú vasta di quella illustrata sin qui. Infatti è noto che i due sistemi possiedono le stesse *proprietà critiche*, ovvero i due sistemi presentano gli stessi *esponenti critici* [6]. Ad esempio la *compressibilità isoterma* del fluido

$$\kappa_T \doteq -\frac{1}{v} \left. \frac{\partial v}{\partial P} \right|_T,$$

nell'intorno del punto critico diverge al tendere di  $t \doteq (T - T_c)/T$  a zero secondo la legge

$$\kappa_T \sim t^{-\gamma}.$$

Similmente nel ferromagnete uniaassiale, la suscettività isoterma

$$\chi_T \doteq \left. \frac{\partial M}{\partial H} \right|_T$$

diverge secondo legge di potenza con *ugual esponente*:  $\chi_T \sim t^{-\gamma}$ . L'esponente  $\gamma$  vale 1 nella predizione delle *Teorie di Campo Medio*, ossia la Teoria di Van der Waals per i fluidi e la Teoria di Curie-Weiss per i ferromagneti. Il valore teorico ottenuto tenendo conto delle fluttuazioni termodinamiche all'interno del modello di Ising, è invece  $\gamma \simeq 1.23$ , in accordo col valore sperimentale misurato per entrambi i sistemi. Questa similitudine nel comportamento di due sistemi fisicamente così diversi è sorprendente ed è nota come *proprietà di universalità* dei comportamenti critici. La spiegazione di questo fenomeno costituisce un capitolo molto importante della Fisica Statistica noto come Teoria del Gruppo di Rinormalizzazione che non sarà ulteriormente considerato in questo lavoro.

## 1.2 Approccio di Landau alle transizioni di fase di seconda specie

Descriviamo ora in un certo dettaglio come si perviene al tipo di approccio usato da Landau nella sua teoria delle transizioni di fase.

La *Teoria di Landau delle Transizioni di Fase* [4, 8] è una teoria fenomenologica delle transizioni di fase di seconda specie legate a un aumento o diminuzione di simmetria di un corpo, intendendo con ciò il passaggio da una simmetria *maggiore* a una *minore* (o viceversa). Si tratta di una teoria fenomenologica in quanto *presuppone* che a una data temperatura  $T_c$  si verifichi una transizione di fase con diminuzione/aumento di simmetria.

Illustreremo l'approccio di Landau riferendoci al caso specifico delle transizioni di fase strutturali in un cristallo (essenzialmente per concretezza di linguaggio). La struttura cristallina nelle condizioni di temperatura e pressione  $(P, T)$ , è descritta dalla funzione di distribuzione delle posizioni (medie) degli atomi  $\rho_{eq}(P, T; \mathbf{x})$  e la *simmetria* del cristallo è definita dal gruppo  $G$  delle trasformazioni (isometriche) delle coordinate  $\mathbf{x}$  che lasciano invariata  $\rho$ :

$$G = G_{(P,T)} = \{ g \in Iso(\mathbb{R}^3) \mid \rho_{eq}(P, T; g\mathbf{x}) = \rho_{eq}(P, T; \mathbf{x}) \}.$$

Come noto  $G$ , deve essere uno dei 230 *gruppi spaziali*.

La configurazione di equilibrio  $\rho_{eq}(P, T; \mathbf{x})$  dipende dai parametri  $P, T$  generalmente in maniera continua, ma può avere delle discontinuità isolate. Diremo che il sistema *permane nella stessa fase* lungo una determinata curva nel piano  $(P, T)$  se  $\rho_{eq}(P, T; \mathbf{x})$  varia con continuità lungo tale curva e il gruppo di simmetria  $G_{(P, T)}$  rimane costante. Diremo invece che ha luogo una *transizione di seconda specie (o continua)* in  $(P_c, T_c)$  se

- a)  $\rho_{eq}(P, T; \mathbf{x})$  varia con continuità nell'intorno di  $(P_c, T_c)$ ;
- b)  $G_{(P, T)}$  cambia nel punto  $(P_c, T_c)$ .

Se vi è una discontinuità di  $\rho_{eq}(P, T; \mathbf{x})$  in  $(P_c, T_c)$  diremo che vi è una *transizione di fase discontinua*, indipendentemente che la condizione b) sia soddisfatta oppure no.

La distribuzione di densità atomica  $\rho(\mathbf{x})$  costituisce una quantità variazionale adatta per i nostri scopi a descrivere lo stato (anche di non equilibrio) del sistema. Considereremo poi un funzionale  $F(P, T; [\rho])$  in modo tale che le configurazioni di equilibrio  $\rho_{eq}(P, T; \mathbf{x})$  siano i minimali di  $F(P, T; [\rho])$  e  $F_{eq} = F(P, T; \rho_{eq}(P, T; \mathbf{x}))$  sia l'energia libera del sistema all'equilibrio. Chiameremo  $F(P, T; [\rho])$  l'energia libera variazionale (energia libera di non-equilibrio).

Esplicitiamo ora il ruolo della simmetria. Sia  $G_0 = G_{(P_c, T_c)}$  il gruppo di simmetria di  $\rho_{eq}(P_c, T_c; \mathbf{x})$ , cioè il gruppo di simmetria del corpo nel punto di transizione. Non specifichiamo a priori se esso coincida o no con uno dei due gruppi di simmetria sopra e sotto la transizione. Tale gruppo agisce sull'insieme delle funzioni  $\rho(\mathbf{x})$  secondo l'ovvia definizione

$$(g \cdot \rho)(\mathbf{x}) \equiv \rho(g\mathbf{x}), \quad \forall g \in G_0$$

È noto che una generica funzione  $\rho(\mathbf{x})$  si può sempre rappresentare nel modo seguente

$$\rho(\mathbf{x}) = \sum_k \left( \sum_i \eta_i^{(k)} \cdot \psi_i^{(k)}(\mathbf{x}) \right),$$

dove  $k$  indicizza un certo numero di *rappresentazioni irriducibili*  $\Gamma_k$  di  $G_0$  e, per ogni  $k$  fissato, l'insieme delle funzioni  $\{\psi_i^{(k)}\}$  formano una *base* per la rappresentazione  $\Gamma_k$ . Assumeremo che le  $\{\psi_i^{(k)}\}$  abbiano ampiezza in qualche modo normalizzata, per cui abbiamo aggiunto i coefficienti  $\eta_i^{(k)}$ . In effetti, se  $G_0 = \{g_1; \dots; g_n\}$ , allora lo spazio vettoriale generato dalle funzioni  $g_i \cdot \rho$  è una base di una rappresentazione di  $G_0$ , che può essere decomposta in rappresentazioni irriducibili. Si noti che, in generale, le  $\psi_i^{(k)}(\mathbf{x})$  sono specificate in maniera dipendente da  $\rho$  e non costituiscono necessariamente una base completa di funzioni irriducibili che generano funzioni arbitrarie  $\rho(x)$ . Quindi, diverse  $\delta\rho$  implicheranno in generale diverse  $\psi_i^{(k)} = \psi_i^{(k)}[\rho]$ .

Esiste sempre una funzione  $\psi_0^{(0)}$  che è  $G_0$ -invariante, la quale realizza una rappresentazione banale del gruppo. È conveniente scrivere la rappresentazione di  $\rho$  separando quest'ultimo contributo:

$$\rho(\mathbf{x}) = \rho_0(\mathbf{x}) + \delta\rho(\mathbf{x}), \quad \rho_0(\mathbf{x}) \doteq \eta_0^{(0)} \psi_0^{(0)}(\mathbf{x}), \quad \delta\rho(\mathbf{x}) \doteq \sum'_k \left( \sum_i \eta_i^{(k)} \cdot \psi_i^{(k)}(\mathbf{x}) \right),$$

dove il simbolo  $\sum'_k$  indica che la somma non include la rappresentazione banale  $\Gamma_0$ . Allora, la funzione  $\delta\rho$ , se non è identicamente nulla (il che avviene solo se  $\eta_i^{(k)} = 0$  per ogni  $k \neq 0$  e ogni  $i$ ), *non* è  $G_0$ -invariante. L'azione di  $G_0$  su  $\delta\rho$  è definita, per ogni  $g \in G_0$ , da

$$(g \cdot \delta\rho)(\mathbf{x}) = \sum'_k \sum_i \eta_i^{(k)} \cdot \psi_i^{(k)}(g\mathbf{x}) = \sum'_k \sum_{i,j} \eta_i^{(k)} \cdot M_{ij}^{(k)}(g) \psi_j^{(k)}(\mathbf{x})$$

dove  $M_{ij}^{(k)}(g)$  è la rappresentazione di  $g$  nella base  $\psi_j^{(k)}$  della rappresentazione  $\Gamma_k$ . Evidentemente possiamo scrivere l'azione di  $G_0$  su  $\delta\rho$  supponendo che agisca sui parametri di ampiezza  $\{\eta_i^{(k)}\}$  lasciando fisse le funzioni normalizzate  $\psi_j^{(k)}(\mathbf{x})$ :

$$g \cdot \{\eta_i^{(k)}\} = \sum_j \eta_j^{(k)} \cdot M_{ji}^{(k)}(g).$$

(Quindi su  $\{\eta_i^{(k)}\}$  agiscono le matrici trasposte di quelle agenti su  $\psi_j^{(k)}$ .)

In conclusione: abbiamo scritto il contributo  $\delta\rho$  come una combinazione lineare di funzioni normalizzate  $G_0$ -invarianti  $\{\psi_i^{(k)}(\mathbf{x})\}$  i cui coefficienti  $\{\eta_i^{(k)}\}$



sono quantità scalari piccole vicino alla transizione e costituiscono una base di una rappresentazione irriducibile (non banale)  $\Gamma_k$  di  $G_0$ .

Consideriamo ora l'energia libera variazionale  $F(P, T; [\rho])$ , di cui esplicitiamo la dipendenza dalla decomposizione di  $\rho$

$$F(P, T; [\rho]) = F(P, T; \rho_0, \{\psi_i^{(k)}\}; \{\eta_i^{(k)}\}). \quad (1.1)$$

La distribuzione di equilibrio  $\rho_{eq}(P, T; \mathbf{x})$  è determinata dalla condizione di minimo di  $F(P, T; \cdot)$ ; in particolare la *simmetria* del cristallo risulta determinata dai coefficienti di equilibrio  $\bar{\eta}_i^{(k)}(P, T)$  dell'espansione

$$\rho_{eq}(P, T; \mathbf{x}) = (\rho_{eq})_0(P, T; \mathbf{x}) + \sum_k \sum_i \bar{\eta}_i^{(k)}(P, T) \cdot \psi_i^{(k)}(P, T; \mathbf{x}) \quad (1.2)$$

Notare che, essendo  $\rho_{eq}(P_c, T_c; \mathbf{x})$   $G_0$ -invariante, risulta

$$\bar{\eta}_i^{(k)}(P_c, T_c) = 0, \quad \forall k, i \quad (1.3)$$

Le proprietà a) e b) che caratterizzano le transizioni di seconda specie implicano allora che

a') i coefficienti  $\bar{\eta}_i^{(k)}(P, T)$  si annullano con continuità in  $(P_c, T_c)$ ;

b') almeno un  $\bar{\eta}_i^{(k)}(P, T)$  è diverso da zero fuori dal punto di transizione.

Ora, il funzionale dell'energia libera  $F$  deve essere invariante rispetto a qualsiasi trasformazione isometrica delle coordinate (che può essere considerata un cambiamento di riferimento) e quindi, in particolare, rispetto alle trasformazioni del gruppo  $G_0$ . Rappresentando l'azione del gruppo attraverso le trasformazioni delle coordinate  $\{\eta_i^{(k)}\}$  (con le  $\{\psi_i^{(k)}(\mathbf{x})\}$  fissate), dobbiamo quindi avere che

$$F(P, T; \rho_0, \{\psi_i^{(k)}\}; g \cdot \{\eta_i^{(k)}\}) = F(P, T; \rho_0, \{\psi_i^{(k)}\}; \{\eta_i^{(k)}\}) \quad \forall g \in G_0 \quad (1.4)$$

dove  $g \cdot \{\eta_i^{(k)}\} = \{\sum_j \eta_j^{(k)} M^{(k)}(g)_{ji}\}$  rappresenta la sequenza dei parametri trasformati. Nella teoria di Landau si postula che il funzionale dell'energia

libera sia funzione analitica dei parametri  $\{\eta_i^{(k)}\}$ . Si considera quindi lo sviluppo di questo funzionale in serie di Taylor rispetto a tali parametri. Poiché gli  $\{\eta_i^{(k)}\}$  si trasformano linearmente sotto l'azione del gruppo, l'invarianza di  $F$  implica che l'invarianza sussista separatamente per ogni grado dell'espansione di Taylor. Ora, avendo escluso la rappresentazione banale, non esiste nessuna combinazione lineare dei  $\{\eta_i^{(k)}\}$  invariante sotto  $G_0$ . Esiste poi un solo invariante di secondo ordine, sempre riducibile a una somma di quadrati. Dunque lo sviluppo dell'energia fino all'ordine quadratico assume sempre la forma seguente

$$F = F_0(P, T; [\rho_0]) + \sum_k' \left[ A_k(P, T; [\rho_0, \{\psi_i^{(k)}\}]) \cdot \sum_i (\eta_i^{(k)})^2 \right] + \dots \quad (1.5)$$

Nel punto di transizione lo stato di equilibrio ha simmetria  $G_0$ , quindi  $F$  deve avere un minimo per  $\bar{\eta}_i^{(k)}(P_c, T_c) = 0$ ; ciò significa che

$$A_k(P, T; [\rho_0, \{\psi_i^{(k)}\}]) \geq 0 \quad \forall k, i$$

Tuttavia, affinché vi sia cambiamento di segno è necessario che almeno un  $\bar{\eta}_i^{(k)}(P, T)$  diventi non nullo. Inoltre, se la transizione è continua,  $\bar{\eta}_i^{(k)}(P, T) \rightarrow 0$  per  $(P, T) \rightarrow (P_c, T_c)$ . Per questo non tutti gli  $A_k(P, T; \dots)$  possono rimanere strettamente positivi in un intorno del punto di transizione. È necessario che un  $A_k$  cambi segno quando si attraversa una linea di transizione di fase. Assumeremo in effetti che uno solo di tali coefficienti cambi segno: l'annullarsi di due (o eventualmente più di due) coefficienti  $A_k$  è assunto verificarsi in punti isolati del piano  $(P, T)$ , intersezione di più linee di transizione di seconda specie (*transizioni singolari*). Dunque: *da un lato della linea di transizione ogni  $A_k$  è positivo, dall'altro sono tutti positivi tranne un  $A_{\bar{k}}$ , che diviene negativo*. Di conseguenza abbiamo che *da un lato della linea di transizione, oltre che sulla linea stessa, il sistema ha simmetria  $G_0$ , mentre dall'altro lato ha simmetria  $G \subsetneq G_0$* . L'insieme delle quantità scalari  $\{\eta_i^{(k)}\}$ , corrispondenti al  $\bar{k}$  sopra definito, costituisce *il parametro d'ordine della transizione*. Dunque, il cristallo con la simmetria  $G_0$ , quando  $A_{\bar{k}}$  cambia segno,

acquisisce la densità

$$\rho = \rho_0 + \sum_i \eta_i^{(\bar{k})} \psi_i^{(\bar{k})}.$$

In accordo con ciò ignoreremo in seguito ciò che non si riferisce alla rappresentazione  $\bar{k}$ . Posto  $\eta^2 = \sum_i \left( \eta_i^{(\bar{k})} \right)^2$  e  $\eta_i^{(\bar{k})} = \eta \hat{\eta}_i$  possiamo scrivere lo sviluppo di  $F$  nella forma

$$F = F_0(P, T) + \eta^2 A(P, T) + \eta^3 \sum_{\alpha} C_{\alpha}(P, T) f_{\alpha}^{(3)}(\hat{\eta}_i) + \eta^4 \sum_{\beta} B_{\beta}(P, T) f_{\beta}^{(4)}(\hat{\eta}_i) + \dots, \quad (1.6)$$

$\alpha$  e  $\beta$  enumerano gli invarianti indipendenti  $f_{\alpha}^{(3)}$  e  $f_{\beta}^{(4)}$  di ordine 3 e 4. Nel punto di transizione  $A_c \equiv A(P_c, T_c) = 0$ ; affinché vi sia un minimo stabile  $\eta = 0$  in tale punto è necessario che

$$C_c = 0, \quad B_c > 0.$$

Dunque, se  $C_c(P, T)$  non si annulla identicamente, i punti di transizione di seconda specie sono determinati dalle equazioni

$$A(P, T) = 0, \quad C(P, T) = 0,$$

e quindi i punti di transizione risulteranno generalmente come punti isolati del piano  $(P, T)$ . Pertanto *una curva di transizioni di seconda specie può esistere nel piano  $(P, T)$  solo se  $C(P, T)$  è identicamente nullo*, ovvero

$$F = F_0(P, T) + \eta^2 A(P, T) + \eta^4 \sum_{\beta} B_{\beta}(P, T) f_{\beta}^{(4)}(\hat{\eta}_i) + \dots \quad (1.7)$$

Questa situazione si ha sempre nei casi in cui il gruppo  $G_0$  non ammette invarianti del terzo ordine (ad esempio quando il gruppo possiede una inversione  $g : \eta_i^{(k)} \rightarrow -\eta_i^{(k)}$ ).

Nella Fig. 1.5 è mostrata la forma del funzionale di energia libera (1.7) nel caso di un parametro d'ordine scalare  $\eta$  al variare della temperatura e il comportamento corrispondente del parametro d'ordine all'equilibrio  $\bar{\eta}$  (il minimale di  $F$ ).

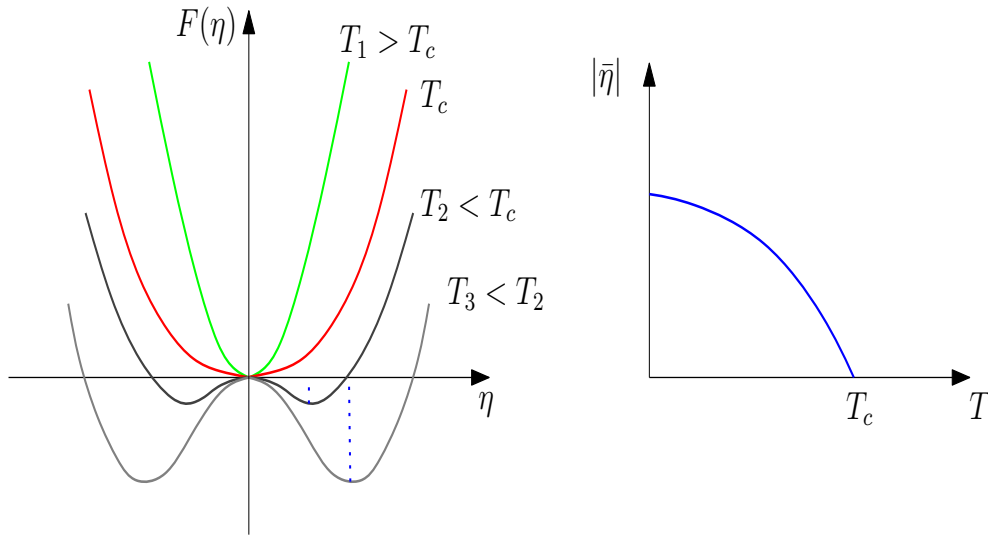


Figura 1.5: Energia libera e valori di equilibrio del parametro d'ordine al variare della temperatura per transizioni di fase di II specie.

Una delle assunzioni che abbiamo fatto finora (a partire da a')) è che la transizione di fase abbia luogo in maniera continua. Da questa assunzione deriva fra l'altro una giustificazione a posteriori della forma dell'energia libera come espansione di Taylor nel parametro d'ordine, arrestata ai primi termini non banali. Si pone il problema se l'impostazione che abbiamo descritto sia ancora valida nel caso in cui la continuità della transizione a  $T_c$  non sia osservata sperimentalmente, ovvero se anche le transizioni di primo ordine possano convenientemente essere descritte in questo schema. La Teoria di Landau implicitamente predice il verificarsi di una transizione discontinua essenzialmente in due casi (nella situazione più semplice possibile di parametro d'ordine scalare)

- 1) la simmetria del problema *non* esclude invarianti del terzo ordine, per cui si ha una energia libera del tipo

$$F(\eta) = a(T - T_c)\eta^2 + B\eta^3 + C\eta^4,$$

- 2) il coefficiente del quarto ordine è negativo e quindi, per ragioni di stabilità lo sviluppo dell'energia libera deve includere (almeno) il sesto

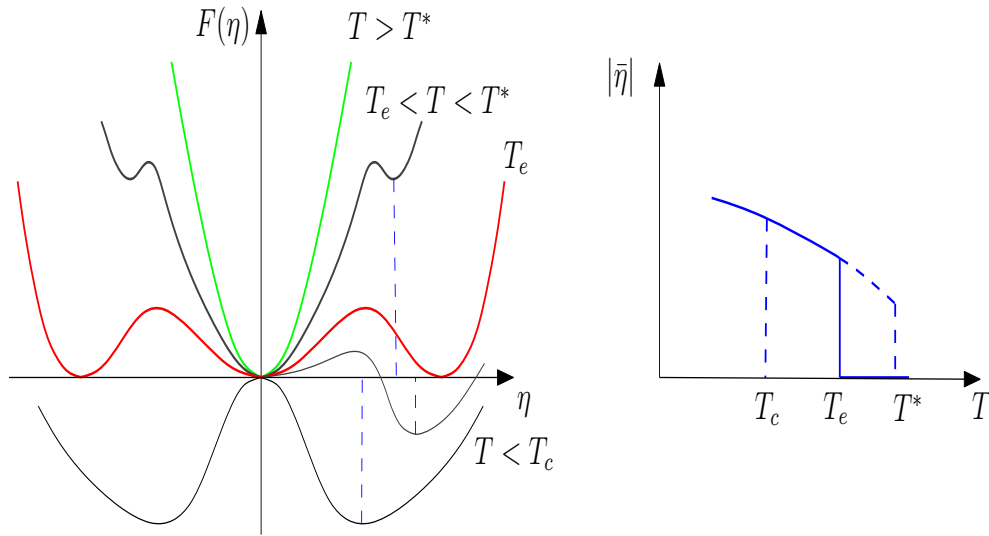


Figura 1.6: Energia libera e valori di equilibrio del parametro d'ordine al variare della temperatura per transizioni di fase di I specie.

ordine:

$$F(\eta) = a(T - T_c)\eta^2 + B\eta^4 + C\eta^6, \quad B < 0, \quad C > 0.$$

In questi casi si vede che la struttura dei minimi al variare della temperatura conduce a transizioni discontinue. Consideriamo ad esempio il secondo caso: in Fig. 1.6 è rappresentata l'energia libera al variare della temperatura e il corrispondente valore di equilibrio del parametro d'ordine. Come si vede, in questo caso, per un certo intervallo di temperature da  $T_c$  a  $T^*$ , con

$$T^* = T_c + \frac{B^2}{3C},$$

coesistono il minimale  $\bar{\eta} = 0$  di alta temperatura e i minimali caratteristici della zona di bassa temperatura:

$$\bar{\eta} = \pm \left[ \frac{-B + (B^2 - 3AC)^{\frac{1}{2}}}{3C} \right]^{\frac{1}{1}}, \quad A = a(T - T_c).$$

Chiaramente, per dare un significato a questa estensione della teoria di Landau, occorre introdurre la nozione di *stati metastabili*: essi sono quegli stati in

cui l'energia libera di Landau ha un minimo locale ma non globale. Il concetto di temperatura critica (che è essenzialmente la temperatura a cui avviene una *biforcazione* dei minimi di  $F$  nel caso di transizione di secondo ordine) è qui propriamente sostituito con quello di *temperatura di equilibrio*  $T_e$ , alla quale i minimali di alta e di bassa temperatura hanno la *stessa altezza*; in questo esempio

$$T_e = T_c + \frac{B^2}{4AC}.$$

In conseguenza della metastabilità, in condizioni dinamiche si dovrebbe osservare il fenomeno dell'*isteresi termica*, cioè la temperatura di transizione  $T_1$  misurata in fase di raffreddamento dovrebbe essere inferiore a quella di transizione misurata in fase di riscaldamento  $T_2$ :

$$T_c < T_1 < T_e < T_2 < T^*.$$

Una descrizione *quantitativa* di questo fenomeno esula ovviamente dalla teoria di equilibrio considerata qui. Il salto del parametro d'ordine alla 'temperatura di transizione più probabile', cioè  $T_e$ , è dato da

$$\bar{\eta}(T_e) = \sqrt{\frac{|B|}{6C}}.$$

Nel prossimo capitolo considereremo il problema generale della termodinamica delle transizioni di fase descritte mediante l'utilizzo di un parametro d'ordine. L'impostazione generale sarà indipendente dal fatto che si tratti di una transizione di primo o di secondo ordine. Continueremo ad assumere che la fase del sistema sia codificata dal valore assunto da un parametro d'ordine e che il tipo di transizione dipenda dalla scelta (costitutiva) del funzionale di energia libera. Di fatto non saremo legati a una forma polinomiale specifica dell'energia libera e al fatto che il parametro d'ordine assuma valori piccoli.

Finora abbiamo considerato il parametro d'ordine come una grandezza uniforme nello spazio, ovvero come l'attributo specifico di una determinata porzione omogenea di una sostanza. In molte situazioni è tuttavia necessario considerare stati *non omogeni*, ovvero parametri d'ordine dipendenti dal punto:  $\eta(x)$ <sup>1</sup>. In questo caso il funzionale di energia libera di Landau viene scritto come integrale spaziale di una densità di energia libera che è funzione del campo  $\varphi(x)$  e dei suoi gradienti. L'espressione tipica, per un parametro d'ordine scalare  $\eta(x)$ , è

$$\mathcal{F}[\eta] = \int_{\Omega} \left( \frac{\kappa}{2} |\nabla \eta|^2 + F(\eta(x)) \right) d^3x, \quad (1.8)$$

dove  $\kappa > 0$  per poter avere la stabilità nel caso omogeneo. La dipendenza dal gradiente è costituita dal primo termine non banale nell'ordine delle derivate e delle potenze del parametro d'ordine compatibile con le simmetrie [4]. Il termine  $F(\eta(x))$  è la densità di energia libera che si sarebbe considerata nel caso omogeneo (e in particolare contiene la dipendenza da  $T$ ). Gli stati di equilibrio del sistema saranno ora i minimali del funzionale  $\mathcal{F}$ .

---

<sup>1</sup>Una campo d'ordine  $\eta(x)$  non omogeneo ha un significato abbastanza diverso a seconda che si considerino transizioni di fase di prima o di seconda specie: nelle transizioni di seconda specie, come nel caso del ferromagnetismo, tutti i valori del parametro d'ordine (magnetizzazione) nell'intorno dello zero sono possibili stati di equilibrio alle rispettive temperature. Nel caso di una transizione del primo ordine, come la transizione acqua-ghiaccio, alla temperatura di equilibrio  $T_e$  sono presenti in generale entrambe le fasi (rappresentate ad esempio dai valori  $\eta = 0$  e  $\eta = 1$  del parametro d'ordine. I valori intermedi del parametro d'ordine, che si ritrovano nelle interfacce delle due fasi, non corrispondono a uno stato fisico ben definito, essendo valori non metastabili; di fatto, stanno semplicemente ad indicare la presenza di un interfaccia nel mezzo e rappresentano un artificio molto usato in luogo delle impostazioni con frontiera mobile (*metodi a interfaccia diffusa*, si veda il Cap. 2).





# Capitolo 2

## Teorie a campo di fase

### 2.1 Modelli evolutivi a campo di fase: caso isoterma

In questo capitolo esaminiamo quegli approcci alla dinamica delle transizioni di fase che utilizzano una variabile interna (di solito detta campo di fase) come descrittore della fase del sistema e che quindi si ricollegano all'impostazione data da Landau mediante l'utilizzo di un parametro d'ordine (anche se nei modelli dinamici e in presenza di transizioni di primo ordine tale idea risponde a esigenze differenti).

La descrizione della dinamica di una transizione di fase per mezzo di un *campo di fase* (*phase field*) fu introdotta per modellizzare i processi di solidificazione di liquidi puri che danno luogo a interfacce a conformazione dendritica [9, 10, 11]. Tali modelli sono alternativi ai problemi di frontiera libera che descrivono l'evoluzione delle configurazioni interfacciali. L'idea di base è quella di distinguere le regioni occupate da due fasi diverse in base al valore di un campo non conservato (*il campo di fase*) e di modellizzare la frontiera delle fasi in termini di una regione tridimensionale di spessore finito, in cui il campo di fase ha un gradiente non nullo. In tal modo l'evoluzione dell'interfaccia è descritta dall'evoluzione di una data superficie di livello del campo di fase. Un tale approccio ha il vantaggio di una maggiore facilità

di implementazione computazionale rispetto ai problemi con frontiera libera. Ricordiamo che l'idea di utilizzare *interfacce diffuse* nel descrivere la dinamica delle transizioni di fase risale addirittura a Van der Waals [12]. Anche la teoria dei domini magnetici di Landau e Lifshits è basata essenzialmente su una teoria a campo di fase, in cui la magnetizzazione è il parametro (vettoriale) di 'fase' [13]. I modelli a campo di fase più noti sono dovuti a Chan e Hilliard [14, 15] per quanto riguarda la cinetica di un campo di fase (composizionale) conservato, e a Cahn ed Allen [16, 17] per l'evoluzione di un campo di fase non conservato, che descrive processi di solidificazione. L'equazione che descrive quest'ultimo modello è chiamata *equazione di Cahn-Allen* oppure *equazione di Ginzburg-Landau dipendente dal tempo* (TDGL). In effetti Cahn la attribuì a Landau e Khalatnikov [18]. Questi modelli sono stati studiati a lungo anche nell'ambito dello studio dei Fenomeni Critici Dinamici [19].

### 2.1.1 Dinamica di fase a temperatura costante

Nei modelli a campo di fase la struttura microscopica di un materiale (in particolare la sua 'fase') viene descritta attraverso una o più variabili di campo, che possono avere un significato fisico diretto (come la magnetizzazione in un ferromagnete), oppure no (come nel caso dei campi di fase per le transizioni solido-liquido). Useremo l'espressione 'campo di fase' come sinonimo di 'parametro (o campo) d'ordine', anche se il primo dovrebbe considerarsi come un termine meno specifico rispetto a quello di parametro d'ordine, il quale nella sua definizione originaria, era definito in termini di considerazioni di simmetria, come abbiamo illustrato. Le diverse fasi (o domini) del materiale sono caratterizzati da valori differenti del campo di fase; ad esempio possiamo descrivere una transizione solido-liquido per mezzo di un campo di fase  $\varphi$ <sup>1</sup> che assuma valori nell'intervallo  $[0, 1]$ , in modo che la regione

---

<sup>1</sup>In questo e nei capitoli seguenti indichiamo il campo di fase con  $\varphi$  anziché con  $\eta$  perché riserveremo tale simbolo per l'entropia locale. In questo capitolo e nei successivi in cui si considerano fenomeni non isotermini useremo altresì il simbolo  $\theta$  per la temperatura, anziché

$\varphi = 0$  identifichi la fase liquida e  $\varphi = 1$  la fase solida. I valori intermedi di tale campo non hanno in generale un significato fisico specifico; per come è costruita la teoria, gli unici valori stabili del campo di fase sono, nel nostro esempio specifico, 0 e 1; i valori intermedi vengono assunti solo nelle zone dove è presente anche un *gradiente* del campo di fase. In tal modo tali valori intermedi identificano piuttosto le *interfacce* (diffuse) tra le diverse fasi.

Come nella teoria di Landau, l'approccio a campo di fase alla cinetica delle transizioni è basato sulla scelta di un opportuno funzionale di energia libera  $\mathcal{F}$ , rappresentato dall'integrale spaziale di una densità  $F$  che dipende dal valore locale del campo di fase e dal suo gradiente (almeno). Le equazioni evolutive del campo di fase sono generalmente scelte sotto forma di *equazioni di rilassamento* per tale funzionale. Ciò è fisicamente fondato, nel caso isoterma, se si considera che  $\mathcal{F}$  rappresenta un'energia libera di Helmholtz e che i processi isoterma procedono in modo che l'energia libera totale sia funzione non-crescente del tempo.

Vi sono 2 classi principali di modelli evolutivi, denominate da Hohenberg e Halperin [19], nel seguente modo:

- *Modello A* (o modello non-conservativo):

$$\beta(\varphi)\dot{\varphi} = -\frac{\delta}{\delta\varphi}\mathcal{F}[\varphi], \quad \beta > 0. \quad (2.1)$$

Un'equazione di questo tipo è generalmente nota come *equazione di Cahn-Allen* [17] o *equazione di Ginzburg-Landau dipendente dal tempo* (TDGL equation) [16]. Il funzionale  $\mathcal{F}$  è del tipo usato in [14, 19]:

$$\mathcal{F} = \int_{\Omega} \left( \frac{\kappa(\eta)}{2} |\nabla\varphi|^2 + f(\varphi(x)) \right) d^3x \quad (2.2)$$

dove la struttura dei minimi della funzione  $f(\cdot)$  determina la possibilità di una transizione di fase. Qui  $\Omega$  è la regione dello spazio occupata dal materiale. Esplicitando la derivata variazionale, otteniamo la forma esplicita dell'equazione TDGL:

$$\beta(\varphi)\dot{\varphi} = \nabla \cdot (\kappa(\varphi)\nabla\varphi) - \frac{\kappa'(\varphi)}{2} |\nabla\varphi|^2 - f'(\varphi) \quad (2.3)$$

Tale equazione, di tipo parabolico, è generalmente assunta con *condizioni al bordo di Neumann*

$$\mathbf{n} \cdot \nabla \varphi|_{\partial\Omega} = 0, \quad (2.4)$$

essendo  $\mathbf{n}(x)$ ,  $x \in \partial\Omega$ , il versore normale alla superficie  $\partial\Omega$ .

Se  $\bar{\varphi}(x, t)$  è una soluzione dell'equazione (2.1), allora

$$\frac{d}{dt} \mathcal{F}[\bar{\varphi}] = \int_{\Omega} \left. \frac{\delta \mathcal{F}}{\delta \varphi} \right|_{\bar{\varphi}} \dot{\bar{\varphi}} d^3x = - \int_{\Omega} \beta^{-1} \left| \left. \frac{\delta \mathcal{F}}{\delta \varphi}(\bar{\varphi}) \right|^2 d^3x \leq 0, \quad (2.5)$$

cioè l'energia libera decresce nel tempo lungo le soluzioni dell'equazione, come preannunciato (possiamo dire anche che l'energia libera funge da funzionale di Lyapunov).

- *Modello B* (o modello conservativo). Esiste una modificazione del precedente modello che consente di ottenere, sempre a partire da un funzionale di energia libera  $\mathcal{F}$ , un'equazione evolutiva le cui soluzioni  $\bar{\varphi}$  soddisfino la *legge di conservazione*

$$\frac{d}{dt} \int_{\Omega} \bar{\varphi}(x, t) d^3x = 0. \quad (2.6)$$

L'equazione cinetica che fa al caso nostro è

$$\dot{\varphi} = -\nabla \cdot \mathbf{j}, \quad \mathbf{j} = -M(\varphi) \nabla \left( \frac{\delta \mathcal{F}}{\delta \varphi} \right), \quad (2.7)$$

con le condizioni al bordo

$$\mathbf{n} \cdot \mathbf{j}|_{\partial\Omega} = 0 \quad (2.8)$$

(annullamento del flusso normale alla superficie esterna). Un'equazione di questo tipo (propriamente nel caso  $M$  costante) è nota come equazione di Cahn-Hilliard. Essa è stata proposta da Cahn [15] per descrivere la *decomposizione spinodale*, ovvero il processo di separazione dei componenti in una lega (binaria):  $\varphi(x)$  rappresenta in tale modello la concentrazione di un componente. La legge di conservazione (2.6)

assume pertanto il significato di una legge di conservazione della massa di un componente, mentre  $\mathbf{j}$  è proporzionale al rispettivo flusso di materia.

La legge di conservazione segue immediatamente dall'equazione (2.7) e dalla condizione al bordo (2.8). Inoltre continua a valere la proprietà di decrescenza di  $\mathcal{F}$  lungo le soluzioni  $\bar{\varphi}$ :

$$\frac{d}{dt}\mathcal{F}[\bar{\varphi}] = \int_{\Omega} \frac{\delta\mathcal{F}}{\delta\varphi} \Big|_{\bar{\varphi}} \dot{\bar{\varphi}} d^3x = - \int_{\Omega} \frac{\delta\mathcal{F}}{\delta\varphi} \nabla \cdot \mathbf{j} \Big|_{\bar{\varphi}} d^3x = \quad (2.9)$$

$$\int_{\Omega} \mathbf{j} \cdot \nabla \left( \frac{\delta\mathcal{F}}{\delta\varphi} \right) \Big|_{\bar{\varphi}} d^3x = - \int_{\Omega} M(\bar{\varphi}) \left| \nabla \frac{\delta\mathcal{F}}{\delta\varphi}(\bar{\varphi}) \right|^2 d^3x \leq 0, \quad (2.10)$$

avendo usato il teorema della divergenza e le condizioni al bordo su  $\mathbf{j}$ . Riportiamo la forma esplicita dell'equazione di Cahn-Hilliard nel caso in cui  $\mathcal{F}$  abbia la forma (2.2):

$$\dot{\varphi} = \nabla \cdot \left[ M(\varphi) \nabla \left( \frac{\kappa'(\varphi)}{2} |\nabla\varphi|^2 + f'(\varphi) - \nabla \cdot (\kappa(\varphi) \nabla\varphi) \right) \right]. \quad (2.11)$$

Nel caso in cui  $M, \kappa$  siano costanti si ha la forma seguente (equazione di Cahn-Hilliard in senso stretto)

$$\dot{\varphi} = M \nabla^2 (f'(\varphi) - \kappa \nabla^2 \varphi). \quad (2.12)$$

## 2.2 Modelli evolutivi a campo di fase: caso non isoterma

Nelle situazioni in cui le variazioni spazio-temporali della temperatura siano importanti, è necessario aggiungere all'equazione del parametro di fase  $\varphi$  un'equazione per la temperatura, che in generale scaturisce da un'equazione di bilancio dell'energia. Sembra quindi naturale accoppiare un'equazione per il parametro d'ordine presa fra quelle ora considerate e un'equazione sulla temperatura [20, 11, 21]. Ad esempio nel modello a campo di fase per la transizione solido-liquido proposta da Caginalp [20], consta del sistema di

equazioni

$$\begin{cases} \beta\dot{\varphi} = \lambda\nabla^2\varphi + b\varphi(\varphi^2 - 1) + 2u \\ \dot{u} = K\nabla^2u - \frac{1}{2}\dot{\varphi} \end{cases} \quad (2.13)$$

dove  $u$  è una temperatura riscalata. A dispetto dell'apparente successo di tali modelli nel descrivere le interfacce di fase, il loro fondamento teorico è stato criticato da Penrose e Fife [22]. L'obiezione principale è la seguente. L'equazione del campo di fase è ancora un'equazione di rilassamento per un funzionale di energia libera  $\mathcal{F}$ , il quale ha ora una variabile di campo aggiuntiva  $u(x)$ :

$$\beta\dot{\varphi} = \frac{\delta\mathcal{F}[\varphi; u]}{\delta\varphi}.$$

L'equazione per il campo  $u$  (di temperatura) viene invece ricavata in maniera differente: essa scaturisce in realtà un'equazione di bilancio dell'energia, in cui il trasporto di energia segue la legge di Fick. Ne risulta che il modello nel suo complesso non è più di rilassamento in senso stretto e il funzionale  $\mathcal{F}$  non è necessariamente decrescente nel tempo lungo le soluzioni.

Penrose e Fife hanno proposto, come approccio generale, quello di assumere una legge di rilassamento relativamente a un funzionale di entropia  $\mathcal{S}[\varphi, e]$ , in cui i due campi indipendenti sono  $\varphi$  e la densità locale di energia interna  $e$ ; ciascuno dei due campi soddisfa un'equazione di rilassamento per tale funzionale, anche se di tipo (eventualmente) distinto: il parametro d'ordine può seguire un'equazione del tipo *modello A* o *modello B*, mentre l'energia segue l'equazione del *modello B*, in modo tale da soddisfare la legge di conservazione dell'energia globale. Dunque nel caso di parametro d'ordine non conservato, il modello è descritto da

$$\begin{cases} \beta\dot{\varphi} = \frac{\delta\mathcal{S}}{\delta\varphi} \\ \dot{e} = -\nabla \cdot [M\nabla(\frac{\delta\mathcal{S}}{\delta e})] \end{cases} \quad \beta, M > 0. \quad (2.14)$$

in ciò riprendendo il *Modello C* di Hohenberg e Halperin, che è una combinazione dei modelli A e B. Nel caso di parametro d'ordine conservato si ha

invece

$$\begin{cases} \dot{\varphi} = -\nabla \cdot \left[ M_1 \nabla \left( \frac{\delta \mathcal{S}}{\delta \varphi} \right) \right] \\ \dot{e} = -\nabla \cdot \left[ M_2 \nabla \left( \frac{\delta \mathcal{S}}{\delta e} \right) \right] \end{cases} \quad M_1, M_2 > 0. \quad (2.15)$$

Si vede immediatamente che le soluzioni  $\varphi(\bar{t}), e(\bar{t})$  soddisfano

$$\frac{d}{dt} \mathcal{S}(\varphi(\bar{t}), e(\bar{t})) \geq 0. \quad (2.16)$$

Il fondamento teorico di questo approccio è il seguente. In condizioni non isoterme il funzionale termodinamico appropriato è l'entropia, considerata come funzione dell'energia interna (oltre che del parametro d'ordine), anzichè l'energia libera in funzione della temperatura.

### 2.2.1 L'approccio di Fried e Gurtin

Un approccio di grande generalità per costruire modelli termodinamicamente consistenti che coinvolgono parametri di fase, è stato delineato da Fried e Gurtin [23]. A differenza dei modelli di rilassamento precedentemente richiamati, che richiedono una specificazione *a priori* di determinate ipotesi costitutive, tale approccio separa chiaramente leggi costitutive e leggi di bilancio, come è prassi consolidata nella meccanica dei continui, utilizzando il Secondo Principio come criterio limitante nella scelta delle ipotesi costitutive.

L'equazione del parametro d'ordine (ad esempio l'equazione di Cahn-Allen o di Cahn-Hilliard) risulta essere una specificazione costitutiva di una nuova equazione di bilancio, che chiameremo *bilancio della struttura d'ordine*. In forma locale essa sarà rappresentata con la simbologia seguente

$$\rho k = \nabla \cdot \mathbf{p} + \rho \varsigma, \quad (2.17)$$

dove  $\rho$  è la densità  $k$  il tasso di assorbimento dell'ordine (specifico) interno,  $\mathbf{p}$  il flusso d'ordine e  $\varsigma$  le sorgenti esterne. Fried e Gurtin chiamano tale equazione *bilancio delle microforze*; in particolare  $\rho k$  è denominato microforza

interna,  $\mathbf{p}$  microstress e  $\rho\varsigma$  microforza esterna. Nelle teorie di Cahn-Allen e di Cahn-Hilliard la cinematica è descritta da un parametro d'ordine  $\varphi$ . Le ipotesi costitutive dovranno legare i termini  $k, \mathbf{p}$  al parametro d'ordine (e agli altri campi: temperatura, deformazione, etc). All'equazione (2.17) è associato un *bilancio di potenze* del parametro d'ordine. L'equazione di bilancio delle potenze è ottenuta ([23, 2, ?] moltiplicando l'equazione di bilancio d'ordine per la 'velocità'  $\dot{\varphi}^2$ :

$$\rho k \dot{\varphi} = (\nabla \cdot \mathbf{p}) \dot{\varphi} + \rho \varsigma \dot{\varphi}$$

ovvero

$$\rho k \dot{\varphi} + \mathbf{p} \cdot \nabla \dot{\varphi} = \nabla \cdot (\mathbf{p} \dot{\varphi}) + \rho \varsigma \dot{\varphi}.$$

Quest'ultima equazione esprime il bilancio  $\mathcal{P}_\varphi^i = \mathcal{P}_\varphi^e$  delle potenze associate al parametro d'ordine, con

$$\mathcal{P}_\varphi^i = \rho k \dot{\varphi} + \mathbf{p} \cdot \nabla \dot{\varphi}, \quad \mathcal{P}_\varphi^e = \nabla \cdot (\mathbf{p} \dot{\varphi}) + \rho \varsigma \dot{\varphi}. \quad (2.18)$$

La presenza di una potenza del parametro d'ordine determina un accoppiamento dell'equazione di bilancio d'ordine con l'equazione del *bilancio energetico*. Se  $e$  indica la funzione energia interna, allora tale equazione si scrive come segue

$$\dot{e} = h + \mathcal{P}_\varphi^i + \mathcal{P}^i, \quad (2.19)$$

dove  $h$  è la potenza calorica interna e  $\mathcal{P}^i$  le rimanenti potenze interne (meccanica, elettromagnetica, etc). Oltre a eventuali altre equazioni di bilancio (come l'equazione del moto) occorre imporre che il modello soddisfi il Secondo Principio della Termodinamica. Quasi sempre tale principio è imposto sotto la forma della *disuguaglianza di Clausius-Duhem* nella forma locale

$$\dot{\eta} \geq -\nabla \cdot \left( \frac{\mathbf{q}}{\theta} \right) + \frac{r}{\theta}, \quad (2.20)$$

dove  $\theta$  è la temperatura assoluta,  $\mathbf{q}$  il flusso di calore e  $r$  la sorgente esterna di calore.

---

<sup>2</sup>Fremond [1] parte viceversa dal Principio delle Potenze Virtuali per scrivere l'equazione del campo di fase.



A questo punto occorre inserire le varie ipotesi costitutive. È comunque utile sfruttare subito il Secondo Principio per ottenere alcune limitazioni sulla forma delle equazioni costitutive.

A tale scopo riscriviamo la disuguaglianza di Clausius-Duhem in termini dell'energia libera  $\psi = e - \theta\eta$ . Dalle equazioni

$$\dot{e} = \mathcal{P}^i - \nabla \cdot \mathbf{q} + r, \quad \dot{\eta} \geq -\nabla \cdot \left( \frac{\mathbf{q}}{\theta} \right) + \frac{r}{\theta}$$

possiamo esprimere il Secondo Principio nella forma della *disuguaglianza dissipativa*

$$\dot{\psi} + \dot{\theta}\eta \leq \mathcal{P}^i - \frac{\mathbf{q}}{\theta} \cdot \nabla\theta, \quad (2.21)$$

in modo tale che la sorgente (arbitraria)  $r$  scompaia. Consideriamo il caso in cui le variabili costitutive del sistema siano quelle legate alla temperatura e al parametro d'ordine:  $\sigma = (\theta, \nabla\theta, \varphi, \dot{\varphi}, \nabla\varphi)$ ; i campi  $k$  e  $\mathbf{p}$  saranno funzioni di tali variabili. La potenza interna (oltre a quella termica) include solo la potenza del parametro d'ordine  $\mathcal{P}_\varphi^i$ , per cui la disuguaglianza dissipativa diviene:

$$\dot{\psi} + \rho k \dot{\varphi} + \mathbf{p} \cdot \nabla\dot{\varphi} + \dot{\theta}\eta + \frac{\mathbf{q}}{\theta} \cdot \nabla\theta \leq 0.$$

Esplicitando la derivata temporale di  $\psi = \psi(\theta, \nabla\theta, \varphi, \dot{\varphi}, \nabla\varphi)$  otteniamo (con la notazione  $\psi_{(\cdot)} = \partial\psi/\partial(\cdot)$ )

$$(\psi_\theta + \eta)\dot{\theta} + \psi_{\nabla\theta} \cdot \nabla\dot{\theta} + (\psi_\varphi + \rho k)\dot{\varphi} + (\psi_{\nabla\varphi} + \mathbf{p}) \cdot \nabla\dot{\varphi} + \psi_{\dot{\varphi}}\dot{\varphi} + \frac{\mathbf{q}}{\theta} \cdot \nabla\theta \leq 0.$$

Da questa disuguaglianza, valida per tutti i processi, segue che  $\psi$  non può dipendere da  $\dot{\varphi}$  e da  $\nabla\theta$ :  $\psi = \psi(\theta, \varphi, \nabla\varphi)$ ; seguono inoltre i legami costitutivi

$$\eta = -\psi_\theta(\theta, \varphi, \nabla\varphi), \quad \mathbf{p} = -\psi_{\nabla\varphi}(\theta, \varphi, \nabla\varphi).$$

La disuguaglianza dissipativa deve quindi valere nella forma ridotta

$$(\psi_\varphi(\theta, \varphi, \nabla\varphi) + \rho k)\dot{\varphi} + \frac{\mathbf{q}}{\theta} \cdot \nabla\theta \leq 0.$$

che può essere 'risolta' mediante le posizioni

$$\rho k = \psi_\varphi + \beta\dot{\varphi} + \boldsymbol{\gamma} \cdot \nabla\theta, \quad \mathbf{q} = -\kappa\nabla\theta - \boldsymbol{\delta}\dot{\varphi}$$

con  $\beta, \gamma, \kappa, \delta$  funzioni delle variabili di stato  $\sigma$  che soddisfano

$$\beta\dot{\varphi}^2 + \frac{\kappa}{\theta}|\nabla\theta|^2 + \left(\gamma + \frac{\delta}{\theta}\right) \cdot (\nabla\theta)\dot{\varphi} \geq 0.$$

(In particolare  $\kappa \geq 0, \beta \geq 0$ ). Assumiamo per concretezza  $\gamma = 0, \delta = 0$ . L'equazione di bilancio del parametro d'ordine assume allora la forma

$$\beta\dot{\varphi} = \nabla \cdot \psi_{\nabla\varphi} - \psi_{\varphi} + \rho\varsigma. \quad (2.22)$$

Possiamo poi inserire le relazioni costitutive che abbiamo trovato nell'equazione di bilancio dell'energia. Usando le espressioni

$$e = \psi + \theta\eta = \psi - \theta\psi_{\varphi}, \quad \mathcal{P}_{\varphi}^i = \rho k\dot{\varphi} + \mathbf{p} \cdot \nabla\dot{\varphi} = (\psi_{\varphi} + \beta\dot{\varphi})\dot{\varphi} + \psi_{\nabla\varphi} \cdot \nabla\dot{\varphi},$$

otteniamo

$$-\theta(\psi_{\theta})' + \beta\dot{\varphi}^2 = -\nabla \cdot \mathbf{q} + r,$$

ovvero, definendo come è consuetudine  $c(\theta, \varphi, \nabla\varphi) \equiv -\theta\psi_{\theta\theta}$  (che rappresenta il calore specifico),

$$c\dot{\theta} - (\theta\psi_{\theta\varphi} + \beta\dot{\varphi})\dot{\varphi} - \theta\psi_{\theta,\nabla\varphi} \cdot \nabla\dot{\varphi} = \nabla \cdot (\kappa\nabla\theta) + r.$$

In molti casi di energia libera per modelli a campo di fase si ha  $\psi_{\theta,\nabla\varphi} = 0$  e quindi l'equazione di bilancio dell'energia assume infine la forma

$$c\dot{\theta} - (\theta\psi_{\theta\varphi} + \beta\dot{\varphi})\dot{\varphi} = \nabla \cdot (\kappa\nabla\theta) + r. \quad (2.23)$$

Si nota che, dopotutto, il sistema di equazioni (2.13) è un caso particolare del sistema (2.22), (2.23) quando  $\varsigma = 0$  e

$$\psi = \frac{\lambda}{2}|\nabla\varphi|^2 - b\left(\frac{\varphi^4}{4} - \frac{\varphi^2}{2}\right) + \theta\varphi,$$

essendo  $u$  proporzionale alla temperatura assoluta riscalata.

### 2.2.2 Modello di Cahn-Hilliard non isoterma

Nel precedente paragrafo abbiamo ottenuto la generalizzazione non isoterma della dinamica *non-conservativa* del parametro d'ordine (*modello A*). Consideriamo ora il caso della *dinamica conservativa* (*modello B*). Sia  $\varphi$  il campo conservato, cioè soddisfacente la legge di conservazione globale

$$\frac{d}{dt} \int_{\Omega} \varphi(x) d^3x = 0,$$

(in assenza di sorgenti esterne). Per ottenere una dinamica che soddisfi tale vincolo (qualora si pongano a zero eventuali sorgenti di campo esterne) si postula per  $\varphi$  una equazione della forma

$$\dot{\varphi} = -\nabla \cdot \mathbf{j} + m, \quad (2.24)$$

dove  $m$  è la sorgente esterna e  $\mathbf{j}$  rappresenta la corrente del campo  $\varphi$ ; se  $\mathbf{j}$  soddisfa la condizione di nullità sul bordo in direzione normale alla superficie cioè le pareti sono impermeabili a tale corrente e  $m = 0$ , allora  $\varphi$  è ovviamente un campo conservato.

Vogliamo discutere tale equazione in riferimento all'equazione di bilancio d'ordine (2.17). Secondo un primo punto di vista, si può considerare la (2.24) un caso particolare della (2.17) identificando  $\dot{\varphi}$  con il tasso di assorbimento d'ordine  $k$ . In tal caso, per ottenere il relativo bilancio delle potenze, è in generale necessario assumere come 'variabile coniugata' ai vari termini del bilancio (2.17) una grandezza distinta da  $\dot{\varphi}$ , come invece si era assunto nel primo caso: in effetti  $\dot{\varphi}$  era per definizione la velocità coniugata ai vari termini del bilancio d'ordine. Ora, avendo identificato  $k$  con  $\dot{\varphi}$ , dobbiamo invece definire una nuova grandezza coniugata ai termini del bilancio d'ordine, che indicheremo con  $\mu$ : l'assunzione eventuale  $\mu = \dot{\varphi}$  sarebbe una ipotesi costitutiva. L'equazione di bilancio delle potenze del parametro  $\dot{\varphi}$  associata alla (2.24) si ottiene da essa per moltiplicazione dei suoi membri per  $\mu$ :

$$\mu \dot{\varphi} = -\mu \nabla \cdot \mathbf{j} + m\mu. \quad (2.25)$$

La separazione delle potenze interne ed esterne, dipende in generale dall'espressione costitutiva di  $\mathbf{j}$  e  $\mu$  in funzione dei gradienti  $\nabla\varphi, \nabla\dot{\varphi}, \nabla^2\varphi, \dots$

Consideriamo, come esempio significativo, la scelta costitutiva del tipo seguente:

$$\mathbf{j} = -\nabla\mu, \quad \mu = f'(\varphi) - \nabla^2\varphi. \quad (2.26)$$

Queste definizioni danno origine alla forma di Cahn-Hilliard classica per l'equazione (2.24):

$$\dot{\varphi} = \nabla^2(f'(\varphi) - \nabla^2\varphi) + m \quad (2.27)$$

In tal caso l'equazione di bilancio delle potenze (2.25) può essere posta nella forma

$$\dot{f}(\varphi) + \nabla\varphi \cdot \nabla\dot{\varphi} + |\nabla\mu|^2 = \nabla \cdot (\mu\nabla\mu - \dot{\varphi}\nabla\varphi) + \mu m. \quad (2.28)$$

Possiamo pertanto definire la potenza interna associata all'equazione (di Cahn-Hilliard) del parametro d'ordine come segue

$$\mathcal{P}_\varphi^i = \dot{f}(\varphi) + \nabla\varphi \cdot \nabla\dot{\varphi} + |\nabla\mu|^2. \quad (2.29)$$

Considerando solo la potenza termica e del parametro d'ordine e tralasciando potenze di altro tipo, la Prima e la Seconda Legge si scrivono

$$\begin{cases} \dot{e} = \mathcal{P}_\varphi^i - \nabla \cdot \mathbf{q} + r, \\ \dot{\psi} + \dot{\theta}\eta \leq \mathcal{P}_\varphi^i - \frac{\mathbf{q}}{\theta} \cdot \nabla\theta. \end{cases}$$

In particolare, supposto  $\psi = \psi(\theta, \varphi, \nabla\varphi)$ , dalla seconda legge discende

$$(\psi_\theta + \eta)\dot{\theta} + (\psi_\varphi - f'(\varphi))\dot{\varphi} + (\psi_{\nabla\varphi} - \nabla\varphi)\nabla\dot{\varphi} \leq |\nabla\mu|^2 - \frac{\mathbf{q}}{\theta} \cdot \nabla\theta.$$

da cui si ottiene la consistenza termodinamica posto che sussista (ad esempio) la relazione di Fourier per il flusso di calore e

$$\eta = -\psi_\theta, \quad \psi = \psi_0(\theta) + f(\varphi, \theta) + \frac{1}{2}|\nabla\varphi|^2.$$

Da qui abbiamo anche che l'energia interna  $e = \psi + \theta\eta$  è data da

$$e = e_0(\theta) + (f - \theta f_\theta) + \frac{1}{2}|\nabla\varphi|^2, \quad e_0(\theta) = \psi_0(\theta) - \theta\psi'_0(\theta).$$

Infine possiamo esplicitare l'equazione del calore per il modello di Cahn-Hilliard:

$$-\theta(\psi_\theta)' - |\nabla\mu|^2 = \nabla \cdot (\kappa\nabla\theta) + r. \quad (2.30)$$

Si può anche seguire un secondo punto di vista, con cui lo stesso modello può essere ricavato. Esso consiste nel considerare le equazioni (2.17) (2.24) come *equazioni di bilancio indipendenti*: la prima si interpreta sempre come un bilancio su una microstruttura d'ordine, mentre la seconda come un'equazione di bilancio di massa (nel caso ad esempio della separazione di fase nelle leghe) [24]. Si considera quindi il sistema di due equazioni di bilancio

$$\begin{cases} k = \nabla \cdot \mathbf{p} + \varsigma, \\ \dot{\varphi} = -\nabla \cdot \mathbf{j} + m, \end{cases} \quad (2.31)$$

dove, per semplicità, abbiamo ommesso l'indicazione esplicita del fattore di densità  $\rho$ . Le variabili coniugate alla prima e alla seconda equazione sono rispettivamente  $\dot{\varphi}$  e  $\mu$ . Le potenze interne associate ad esse sono definite in maniera speculare come

$$\mathcal{P}_{ord}^i = k\dot{\varphi} + \mathbf{p} \cdot \nabla \dot{\varphi}, \quad \mathcal{P}_{mass}^i = \dot{\varphi}\mu - \mathbf{j} \cdot \nabla \mu. \quad (2.32)$$

(Qui  $\mu$  è considerata come una variabile di stato indipendente). Si usa poi la disuguaglianza dissipativa

$$\dot{\psi} + \dot{\theta}\eta \leq \mathcal{P}_{\varphi}^i - \frac{\mathbf{q}}{\theta} \cdot \nabla \theta,$$

con  $\mathcal{P}^i = \mathcal{P}_{ord}^i + \mathcal{P}_{mass}^i$  per imporre restrizioni alle definizioni costitutive dei campi  $k, \mu, \mathbf{p}, \mathbf{j}$ . Supponendo  $\psi$  funzione delle variabili di stato  $\sigma = (\varphi, \dot{\varphi}, \nabla \varphi, \mu, \nabla \mu)$ , la disuguaglianza dissipativa si scrive

$$(\psi_{\theta} + \eta)\dot{\theta} + (\psi_{\varphi} - k - \mu)\dot{\varphi} + (\psi_{\nabla \varphi} - \mathbf{p})\nabla \dot{\varphi} + \psi_{\dot{\varphi}}\ddot{\varphi} + \psi_{\mu}\dot{\mu} + \psi_{\nabla \mu}\nabla \dot{\mu} \leq -\mathbf{j} \cdot \nabla \mu - \frac{\mathbf{q}}{\theta} \cdot \nabla \theta.$$

Dalla quale si ottiene innanzitutto che

$$\begin{cases} \psi = \psi(\varphi, \nabla \varphi, \theta), \\ \eta = -\psi_{\theta}, \\ \mathbf{p} = \psi_{\nabla \varphi}. \end{cases} \quad (2.33)$$

Con la posizione

$$k' = k + \mu - \psi_{\varphi},$$

ottenuiamo la diseguaglianza ridotta

$$-k'\dot{\varphi} + \mathbf{j} \cdot \nabla\mu + \frac{\mathbf{q}}{\theta} \cdot \nabla\theta \leq 0.$$

Le scelte costitutive più semplici che permettono di soddisfare la disuguaglianza ridotta (e che ci riconducono al caso precedente) sono

$$\begin{cases} k' = \beta(\sigma)\dot{\varphi}, & \beta \geq 0, \\ \mathbf{j} = -\alpha(\sigma)\nabla\mu, & \alpha \geq 0, \\ \mathbf{q} = -\kappa(\sigma)\nabla\theta, & \kappa \geq 0. \end{cases} \quad (2.34)$$

Nell'ipotesi di sorgente  $\varsigma$  nulla, dalla prima equazione di bilancio abbiamo

$$\mu = k' - k + \psi_\varphi = \beta\dot{\varphi} + \psi_\varphi - \nabla \cdot (\psi_{\nabla\varphi}) = \beta\dot{\varphi} + \frac{\delta}{\delta\varphi} \int \psi d^3x,$$

e la seconda equazione di bilancio assume di conseguenza la forma

$$\dot{\varphi} = \nabla \cdot [\alpha\nabla(\beta\dot{\varphi} + \psi_\varphi - \nabla \cdot \psi_{\nabla\varphi})], \quad (2.35)$$

La (2.27) è un caso particolare di quest'ultima equazione con  $\beta = 0, \alpha = 1$ . L'equazione del calore che discende da  $\dot{e} = \mathcal{P}^i - \nabla \cdot \mathbf{q} + r$  con le ipotesi costitutive (2.33), (2.34) è

$$-\theta(\psi_\theta)' - \beta\dot{\varphi}^2 - \alpha|\nabla\mu|^2 = \nabla \cdot (\kappa\nabla\theta) + r. \quad (2.36)$$

Per  $\psi = \psi_0(\theta) + \frac{1}{2}|\nabla\varphi|^2 + f(\theta\varphi)$ ,  $\beta = 0$  e  $\alpha = 1$  riotteniamo la (2.30).

# Capitolo 3

## La transizione ferromagnetica

### 3.1 I meccanismi fisici alla base del ferromagnetismo

I materiali ferromagnetici [13, 25] (i cui rappresentanti più noti sono i metalli ferro, nickel e cobalto) sono caratterizzati dal fatto che possono manifestare una magnetizzazione non nulla anche in assenza di campo magnetico esterno (*magnetizzazione spontanea*), un comportamento che li differenzia dai paramagneti, in cui la magnetizzazione è proporzionale al campo magnetico impresso. Un ferromagnete può ben trovarsi in uno stato completamente smagnetizzato in assenza di campo esterno. Tuttavia l'accensione di un campo magnetico esterno al ferromagnete suscita sempre magnetizzazioni molto elevate e la successiva rimozione del campo lascia generalmente una magnetizzazione residua nel materiale, ovvero la magnetizzazione è soggetta al fenomeno dell'*isteresi*.

Il comportamento ferromagnetico è riconducibile a un effetto essenzialmente quantomeccanico, in quanto la magnetizzazione anomala di questi materiali è generata dai *momenti magnetici di spin* degli elettroni (combinati con quelli orbitali). I materiali ferromagnetici contengono atomi con gusci atomici solo parzialmente riempiti, in modo tale che vi siano *elettroni spaiati*: il momento magnetico totale di tutti gli elettroni di un atomo risulta così diverso da zero.

Questa è una condizione necessaria per avere un materiale ferromagnetico. Perché si manifesti il comportamento ferromagnetico è necessario anche che vi sia qualche meccanismo che forzi i momenti di dipolo di atomi diversi ad *allinearsi reciprocamente*, in modo da generare una magnetizzazione macroscopica. Chiaramente l'interazione puramente magnetica fra dipoli diversi tenderebbe a disporre i dipoli vicini in direzioni antiparallele. Il meccanismo che nei ferromagneti favorisce l'allineamento dei dipoli è anch'esso di natura strettamente quantistica, in quanto si può far risalire al *principio di esclusione di Pauli* [13] (par. 39). Due elettroni con spin paralleli devono, in virtù del principio di Pauli avere funzione d'onda orbitale congiunta *antisimmetrica* per scambio delle coordinate spaziali degli elettroni (mentre se gli spin sono antiparalleli la funzione d'onda orbitale è simmetrica). Ora, una funzione d'onda con antisimmetria orbitale riduce la probabilità di sovrapposizione dei due elettroni (il contrario vale per una funzione con simmetria di scambio orbitale), di conseguenza riduce l'energia di repulsione elettrostatica. Questo guadagno di energia è detto *energia di scambio*. Essa è la causa dell'ordinamento parallelo degli spin nei materiali ferromagnetici. Infatti è importante sottolineare che tale energia è nei ferromagneti molto maggiore dell'energia di interazione magnetica dipolo-dipolo fra primi vicini (nel ferro l'energia di scambio è circa 1000 volte maggiore di quella magnetica).

Si può dunque modellizzare un materiale ferromagnetico con un insieme di dipoli magnetici elementari che presentano una interazione *a corto raggio* tendente ad allinearli reciprocamente. La forma più semplice di tale modello, in cui la magnetizzazione assume in ogni sito solo due valori opposti (diciamo  $\pm 1$ ) lungo una direzione fissata, costituisce il *modello di Ising* [6]. È chiaro che uno stato con spin completamente allineati costituisce lo stato di energia minima per tali spin (trascorrendo l'energia magnetica). D'altra parte tale stato presenta pure entropia minima. Pertanto, in base a elementari considerazioni meccanico-statistiche, lo stato completamente ordinato è termodinamicamente favorito a temperature sufficientemente basse, mentre a temperature abbastanza alte è favorito lo stato disordinato. Deve pertanto



esistere una temperatura di transizione  $T_c$ , detta *temperatura di Curie*, che separa la fase ordinata *ferromagnetica* (per  $T < T_c$ ) da quella disordinata *paramagnetica* (per  $T > T_c$ ). Le temperature di curie per nickel, ferro e cobalto sono rispettivamente  $1388^\circ K$ ,  $1043^\circ K$ ,  $627^\circ K$ .

D'altra parte è esperienza comune che una porzione macroscopica di un materiale ferromagnetico, anche al di sotto della temperatura di Curie, in assenza di campi esterni spesso non presenta alcuna (o una piccolissima) magnetizzazione spontanea. Questa circostanza è dovuta al fatto che la struttura mesoscopica della sostanza ferromagnetica è frammentata in una serie di *domini magnetici* (o *di Weiss*), al cui interno gli spin sono fra loro allineati. Tuttavia i diversi domini, in assenza di campo esterno, si dispongono in modo tale da produrre una cancellazione della magnetizzazione macroscopica. I domini di Weiss hanno dimensioni che possono variare da qualche centesimo fino a  $1 \mu m$ . L'effetto demagnetizzante è facilmente comprensibile in base alla già citata osservazione per la quale dei momenti magnetici permanenti (qui: i domini di Weiss intesi come un tuttuno) tendano a disporsi in maniera da annullare la magnetizzazione complessiva, il che equivale a minimizzare l'energia magnetica. In effetti, mentre l'interazione di scambio è a corto raggio (nell'ordine della scala atomica), la repulsione magnetostatica dei dipoli è a lungo raggio e a scale sufficientemente grandi, per effetto della sommatoria dei contributi, sorpassa l'interazione di scambio, prevenendo l'allineamento complessivo di tutti gli spin del mezzo macroscopico. Chiaramente questa struttura a domini comporta un costo energetico nelle regioni di transizione fra un dominio e l'altro, dove la magnetizzazione è forzata a ruotare, a fronte del guadagno per una minore energia magnetostatica. Lo studio della struttura dei materiali (ferro)magnetici a scale submicrometriche è oggetto della teoria del micromagnetismo (o *micromagnetics*) [25].

### 3.2 Teoria di Landau

La transizione di fase ferromagnetica rientra nella classe delle transizioni di fase di seconda specie, e come tale si presta a essere descritta mediante la teoria di Landau. Infatti la magnetizzazione spontanea (in particolare all'interno dei domini di Weiss) si annulla con continuità superando la temperatura di Curie.

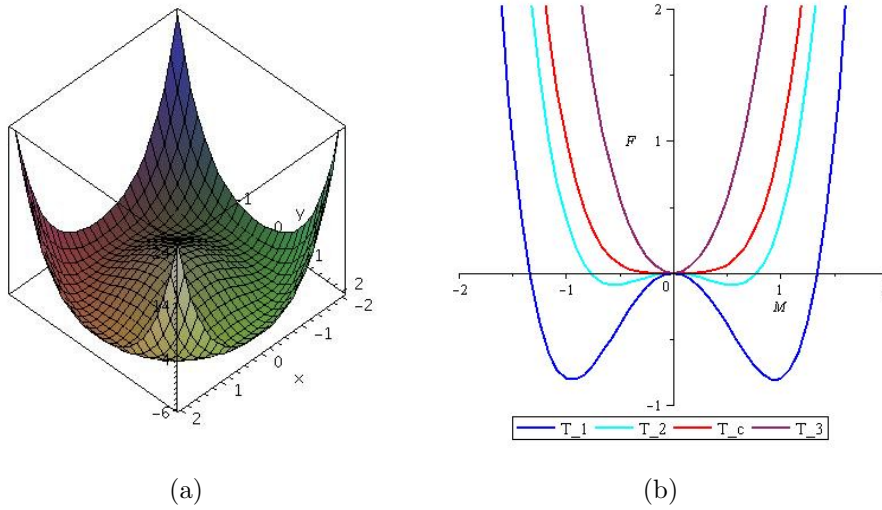


Figura 3.1: Energia libera del ferromagnete isotropo. In (a) è rappresentata l'energia libera per  $T < T_c$  in funzione di  $(M_x, M_y)$ , supponendo  $M_z = 0$ . In (b) è rappresentata  $F(M)$  a varie temperature

La teoria di Landau della transizione di fase ferromagnetica assume come parametro d'ordine il *vettore* della magnetizzazione macroscopica del mezzo  $\mathbf{M}$ . L'energia libera di Landau che descrive la transizione di fase è, nel caso isotropo e omogeneo (Fig. 3.2),

$$\hat{F}(\mathbf{M}, \mathbf{H}) = \frac{A}{2} M^2 + \frac{B}{4} M^4 - \mathbf{M} \cdot \mathbf{H} - \frac{H^2}{8\pi}, \quad A = a(T - T_c). \quad (3.1)$$

Qui adottiamo le unità di Gauss per le grandezze elettromagnetiche. Notare che

$$\frac{\partial \hat{F}}{\partial \mathbf{H}} = -\mathbf{M} - \frac{1}{4\pi} \mathbf{H} = -\frac{\mathbf{B}}{4\pi}, \quad (3.2)$$

e la trasformata di Legendre di  $\hat{F}$  fornisce il potenziale termodinamico

$$F(\mathbf{M}, \mathbf{B}) = \hat{F}(\mathbf{M}, \mathbf{H}) + \frac{\mathbf{H} \cdot \mathbf{B}}{4\pi} = \hat{F}(\mathbf{M}, 0) + \frac{H^2}{8\pi} = \hat{F}(\mathbf{M}, 0) + \frac{1}{8\pi}(\mathbf{B} - 4\pi\mathbf{M})^2. \quad (3.3)$$

Si ricorda che, per sorgenti (ovvero correnti) date, è la variazione del potenziale termodinamico  $\hat{F}$  a fornire il lavoro compiuto dai campi sul corpo. Così  $\hat{F}$  ha all'equilibrio un minimo rispetto a variazioni di stato che si verificano a correnti fissate.

La temperatura  $T_c$  definisce il punto di Curie. Qui la magnetizzazione è da considerare una variabile indipendente, il cui valore di fatto in funzione di temperatura e campo magnetico, è determinato dalla condizione di equilibrio termodinamico (come di consueto per il parametro d'ordine). La condizione di minimo per  $\mathbf{M}$ , con  $\mathbf{H}$  fissato, conduce all'equazione

$$A\mathbf{M} + B\mathbf{M}^2\mathbf{M} = \mathbf{H}. \quad (3.4)$$

Quindi in questo modello, in cui è assente ogni anisotropia magnetica dovuta al cristallo, è  $\hat{\mathbf{M}} = \hat{\mathbf{H}}$  e quindi

$$(A + BM^2)M = H. \quad (3.5)$$

Il grafico della funzione (a più valori)  $M(H)$  è riportato in Fig. 3.2. Nel grafico corrispondente a  $T < T_c$  si identifica un tratto instabile  $bc$  (stati di non equilibrio) in cui  $dM/dH < 0$  (e con esso  $d^2F/dH^2 < 0$ ). Si identificano inoltre due tratti di equilibrio metastabile  $ab$  e  $cd$ , in cui  $d^2F/dH^2 > 0$ , sebbene i loro punti siano di minimo relativo e non assoluto. In particolare, per  $H = 0$ , vi è, nel caso di ferromagnete isotropo, una infinità continua di stati di equilibrio (o fasi) equivalenti, con magnetizzazione spontanea

$$\mathbf{M}_0 = M_0\hat{\mathbf{n}}, \quad M_0 = \sqrt{\frac{a(T_c - T)}{B}} \quad (3.6)$$

( $M = 0$  è instabile). Risulta  $M_0 \propto |T - T_c|^{1/2}$ , come è caratteristico del parametro d'ordine di tutte le teorie di campo medio delle transizioni di fase

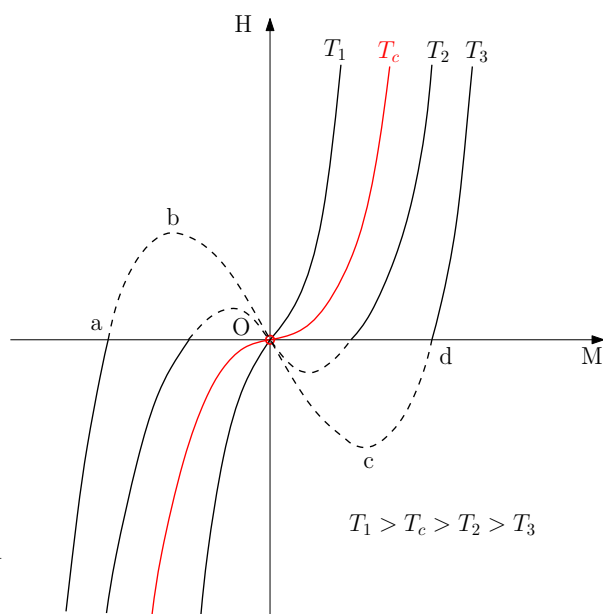


Figura 3.2: Curve di magnetizzazione nel piano  $(M, H)$

di seconda specie (Fig.3.3). La struttura a domini di un ferromagnete a campo magnetico nullo si interpreta in questo modello come miscela delle diverse “fasi” di equilibrio per  $T < T_c$  e  $H = 0$  in coesistenza.

### 3.3 Modello evolutivo

Scriviamo ora il modello che descrive la dinamica della magnetizzazione di un mezzo ferromagnetico. Cominciamo stabilendo l’equazione evolutiva della magnetizzazione  $\mathbf{M}$ . Secondo l’impostazione che abbiamo descritto nel precedente capitolo, tale equazione risulterà dalla specificazione costitutiva di una equazione di bilancio (vettoriale) per il parametro d’ordine  $\mathbf{M}$ :

$$\mathbf{k} = \nabla \cdot \mathbb{P} + \boldsymbol{\varsigma} \quad (3.7)$$

Come è prassi comune nello studio delle transizioni di fase, le ipotesi costitutive sono introdotte agevolmente scegliendo un opportuno funzionale della magnetizzazione dalla cui variazione si ottiene l’equazione per la magnetizzazione. Come funzionale della magnetizzazione si prende l’integrale di una

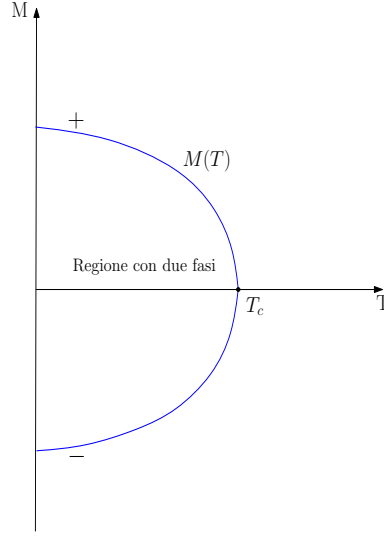


Figura 3.3: Magnetizzazione spontanea in funzione della temperatura

densità  $\hat{F}$  di energia libera del tipo di quella considerata nel paragrafo precedente per le nostre considerazioni sullo stato di equilibrio in condizioni omogenee e isoterme. Una forma abbastanza generale di tale funzionale è la seguente [26]

$$\hat{\mathcal{F}} = \int \left( \frac{1}{2} (\boldsymbol{\kappa} \nabla \mathbf{M}) \cdot \nabla \mathbf{M} + F_0(M, \theta) + F_{an}(\mathbf{M}) - \mathbf{M} \cdot \mathbf{H} - \frac{H^2}{8\pi} \right) dx^3, \quad (3.8)$$

dove  $\mathbf{H}$  è il vettore campo magnetico. Il termine  $F_0(M, \theta)$  è il contributo isotropo descritto nel paragrafo precedente che riscriviamo per comodità in unità opportunamente riscalate

$$F_0(M, \theta) = \frac{1}{2}(\theta - \theta_c)M^2 + \frac{1}{4}\theta_c M^4 \equiv \theta_c f(M) + \theta g(M). \quad (3.9)$$

con

$$f(M) = \frac{1}{4}M^4 - \frac{1}{2}M^2, \quad g(M) = \frac{1}{2}M^2. \quad (3.10)$$

Questo termine (essenziale) determina la transizione di fase generando il potenziale a doppia buca per  $\theta < \theta_c$ .

Il contributo  $F_{an}(\mathbf{M})$  rappresenta una (eventuale) *energia di anisotropia*; per

esempio nel caso di ferromagneti uniassiali,

$$F_{an}(\mathbf{M}) = -CM_z^2. \quad (3.11)$$

Il contributo che dipende dal gradiente di  $\mathbf{M}$ , che è presente praticamente in tutti i modelli a campo di fase, rappresenta un costo energetico per le disuniformità del campo  $\mathbf{M}$ . L'origine fisica di tale costo energetico è proprio l'interazione di scambio, che come descritto nell'introduzione, è responsabile della tendenza all'allineamento dei momenti magnetici. Il tensore  $\boldsymbol{\kappa}$  è un tensore simmetrico definito positivo. L'equazione sulla magnetizzazione  $\mathbf{M}$  è

$$\beta\dot{\mathbf{M}} = -\frac{\delta\hat{\mathcal{F}}}{\delta\mathbf{M}} = \nabla \cdot (\boldsymbol{\kappa}\nabla\mathbf{M}) - F'_0(M)\frac{\mathbf{M}}{M} - \frac{\partial F_{an}}{\partial\mathbf{M}} + \mathbf{H}. \quad (3.12)$$

Un materiale ferromagnetico isotropo è caratterizzato da  $F_{an} = 0$  e  $\boldsymbol{\kappa} = \kappa\mathbf{1}$ . Per concretezza assumeremo d'ora in poi il caso isotropo e considereremo l'equazione esplicita parametro d'ordine  $\mathbf{M}$  seguente

$$\beta\dot{\mathbf{M}} = \kappa\nabla^2\mathbf{M} - \theta_c(M^2 - 1)\mathbf{M} - \theta\mathbf{M} + \mathbf{H}. \quad (3.13)$$

Assumere tale equazione di evoluzione equivale a scegliere le seguenti equazioni costitutive per i termini dell'equazione di bilancio d'ordine

$$\mathbf{k} = \beta\dot{\mathbf{M}} + \theta_c(M^2 - 1)\mathbf{M} + \theta\mathbf{M} - \mathbf{H}, \quad \mathbb{P} = \kappa\nabla\mathbf{M}, \quad \boldsymbol{\varsigma} = 0. \quad (3.14)$$

Poiché la magnetizzazione interagisce col campo magnetico è necessario accoppiare l'equazione del parametro d'ordine col sistema delle equazioni di Maxwell:

$$\begin{cases} \nabla \cdot \mathbf{B} = 0, & \nabla \times \mathbf{E} + \frac{1}{c}\dot{\mathbf{B}} = 0, \\ \nabla \cdot \mathbf{D} = 4\pi\rho, & \nabla \times \mathbf{H} - \frac{1}{c}\dot{\mathbf{D}} = \frac{4\pi}{c}\mathbf{J}, \end{cases} \quad (3.15)$$

con le seguenti leggi costitutive

$$\mathbf{D} = \varepsilon\mathbf{E}, \quad \mathbf{B} = \mathbf{H} + 4\pi\mathbf{M} \quad (3.16)$$

Serve poi una relazione costitutiva per la corrente  $\mathbf{J}$ ; assumeremo che

$$\mathbf{J} = \mathbf{J}_f + \mathbf{J}_{cost}, \quad \mathbf{J}_{cost} = \sigma\mathbf{E}, \quad (3.17)$$

dove  $\sigma$  è la conducibilità elettrica e  $\mathbf{J}_f$  rappresenta una assegnata corrente forzata esterna. La densità di carica è determinata dalla densità all'istante iniziale  $\rho_0$  e dall'equazione di bilancio della carica

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = -\nabla \cdot \mathbf{J} = -\nabla \cdot \mathbf{J}_f - \frac{4\pi\sigma}{\varepsilon} \rho. \quad (3.18)$$

Come è noto, al sistema delle equazioni di Maxwell è associata la potenza elettromagnetica interna

$$\mathcal{P}_{el}^i = \frac{1}{4\pi} (\dot{\mathbf{D}} \cdot \mathbf{E} + \dot{\mathbf{B}} \cdot \mathbf{H}) + \mathbf{J}_{cost} \cdot \mathbf{E} = \frac{1}{8\pi} (\varepsilon E^2 + H^2) \dot{\phantom{x}} + \dot{\mathbf{M}} \cdot \mathbf{H} + \sigma E^2, \quad (3.19)$$

Sommandola alla potenza  $\mathcal{P}_M^i = \mathbf{k} \cdot \dot{\mathbf{M}} + \kappa \nabla \mathbf{M} \cdot \nabla \dot{\mathbf{M}}$  associata al parametro d'ordine otteniamo

$$\mathcal{P}^i = \frac{1}{8\pi} (\varepsilon E^2 + H^2) \dot{\phantom{x}} + \frac{\kappa}{2} (|\nabla \mathbf{M}|^2) \dot{\phantom{x}} + \theta_c \dot{F}(M) + \theta \dot{G}(M) + \beta |\dot{\mathbf{M}}|^2 + \sigma E^2. \quad (3.20)$$

Scegliamo la seguente espressione per l'energia interna

$$e = e_0(\theta) + \frac{1}{8\pi} (\varepsilon E^2 + H^2) + \frac{\kappa}{2} (|\nabla \mathbf{M}|^2) + \theta_c F(M). \quad (3.21)$$

Se ne deduce che l'equazione per la temperatura ottenuta attraverso il bilancio energetico  $\dot{e} = \mathcal{P}^i + h$  è

$$e'_0(\theta) \dot{\theta} - \sigma E^2 - \beta |\dot{\mathbf{M}}|^2 - \theta \mathbf{M} \cdot \dot{\mathbf{M}} = \nabla \cdot (k \nabla \theta) + r \quad (3.22)$$

Si dimostra che tale modello è consistente con la Seconda Legge della Termodinamica nella forma della diseuguaglianza di Clausius-Duhem, scegliendo i potenziali termodinamici seguenti

$$\psi = \psi_0(\theta) + \frac{1}{8\pi} (\varepsilon E^2 + H^2) + \frac{\kappa}{2} \|\nabla \mathbf{M}\|^2 + \theta_c F(M) + \theta G(M), \quad (3.23)$$

$$\eta = -\frac{\partial \psi}{\partial \theta} = -\psi'_0(\theta) - \frac{1}{2} M^2. \quad (3.24)$$

In tal modo la diseuguaglianza  $\dot{\eta} \geq -\nabla \cdot \left(\frac{\mathbf{q}}{\theta}\right) + \frac{r}{\theta}$ , con l'equazione costitutiva di Fourier per il flusso calorico si riduce a

$$-\frac{k}{\theta} |\nabla \theta|^2 - \sigma E^2 - \beta |\dot{\mathbf{M}}|^2 \leq 0,$$

se  $\psi_0(\theta)$  soddisfa

$$e_0(\theta) = \psi_0(\theta) - \theta\psi'_0(\theta).$$

Si nota che l'energia libera  $\psi$  è legata a  $\hat{F}$  (che compare in  $\hat{\mathcal{F}} = \int \hat{F} d^3x$ ) da una trasformazione di Legendre:

$$\psi = \hat{F} + \frac{\mathbf{H} \cdot \mathbf{B}}{4\pi} = \hat{F} + \frac{H^2}{8\pi} + \mathbf{H} \cdot \mathbf{M}$$

### 3.3.1 Semplificazioni

Grazie all'equazione costitutive di  $\mathbf{J}$  e  $\mathbf{D}$  l'equazione di Ampere-Maxwell si scrive

$$\nabla \times \mathbf{H} - \frac{\varepsilon}{c} \dot{\mathbf{E}} = \frac{4\pi}{c} (\mathbf{J}_f + \sigma \mathbf{E}).$$

Prendendo il rotore di ambo i membri dell'equazione e considerando che la derivata temporale dell'equazione di Faraday fornisce

$$\nabla \times \dot{\mathbf{E}} = -\frac{1}{c} \ddot{\mathbf{B}},$$

otteniamo

$$\nabla \times (\nabla \times \mathbf{H}) + \frac{\varepsilon}{c^2} \ddot{\mathbf{B}} = \frac{4\pi}{c} \nabla \times (\mathbf{J}_f + \sigma \mathbf{E}).$$

Se  $\sigma \neq 0$ , da tale equazione ricaviamo  $\nabla \times \mathbf{E}$  in funzione dei soli campi magnetici e sostituiamo tale espressione nella prima equazione Faraday  $\dot{\mathbf{B}} = -c\nabla \times \mathbf{E}$ , ottenendo

$$\frac{\varepsilon}{c^2} \ddot{\mathbf{B}} + \frac{4\pi\sigma}{c^2} \dot{\mathbf{B}} + \nabla \times (\nabla \times \mathbf{H}) = \frac{4\pi}{c} \nabla \times \mathbf{J}_f. \quad (3.25)$$

Tale equazione sussiste ovviamente anche per  $\sigma = 0$ , a causa della penultima relazione.

Se trascuriamo il termine dissipativo  $\sigma E^2$  nell'equazione del calore, otteniamo il seguente sistema completo di equazioni totalmente disaccoppiate dal campo elettrico

$$\begin{cases} \beta \dot{\mathbf{M}} = \kappa \nabla^2 \mathbf{M} - (\theta - \theta_c + M^2) \mathbf{M} + \mathbf{H} + \nabla \phi \\ c'(\theta) \dot{\theta} - \beta \dot{\mathbf{M}}^2 - \theta \mathbf{M} \cdot \dot{\mathbf{M}} = \nabla \cdot (k(\theta) \nabla \theta) + r \\ \frac{\varepsilon}{c^2} \ddot{\mathbf{B}} + \frac{4\pi\sigma}{c^2} \dot{\mathbf{B}} + \nabla \times (\nabla \times \mathbf{H}) = \frac{4\pi}{c} \nabla \times \mathbf{J}_f, \\ \mathbf{B} = \mathbf{H} + 4\pi \mathbf{M}. \end{cases} \quad (3.26)$$



Faremo l'ipotesi che il termine contenente la derivata temporale seconda di  $\mathbf{B}$  sia trascurabile rispetto agli altri. Ciò equivale a trascurare la corrente di spostamento nell'equazione di Ampere-Maxwell. In tal modo le equazioni del modello sono date da

$$\begin{cases} \beta \dot{\mathbf{M}} = \kappa \nabla^2 \mathbf{M} - (\theta - \theta_c + M^2) \mathbf{M} + \mathbf{H} + \nabla \phi \\ c'(\theta) \dot{\theta} - \beta \dot{\mathbf{M}}^2 - \theta \mathbf{M} \cdot \dot{\mathbf{M}} = \nabla \cdot (k(\theta) \nabla \theta) + r \\ \frac{4\pi\sigma}{c^2} (\mathbf{H} + 4\pi \mathbf{M}) \cdot \nabla + \nabla \times (\nabla \times \mathbf{H}) = \frac{4\pi}{c} \nabla \times \mathbf{J}_f. \end{cases} \quad (3.27)$$

### 3.3.2 Condizioni al bordo e dati iniziali

Sia  $\Omega$  la regione di spazio (fissata) occupata dal materiale ferroelettrico. Su  $\Omega$  sono assegnati i dati iniziali

$$\mathbf{M}(x, 0) = \mathbf{M}_0(x), \quad \mathbf{H}(x, 0) = \mathbf{H}_0(x), \quad \theta(x, 0) = \theta_0(x). \quad (3.28)$$

(supponendo  $\sigma > 0$ ).

Le condizioni al bordo dipendono dalle condizioni fisiche. Consideriamo per esempio la condizione al bordo di Neumann per la temperatura:

$$(\mathbf{n} \cdot \nabla) \theta|_{\partial\Omega} = 0 \quad (3.29)$$

(il che equivale alla condizione di isolamento termico  $\mathbf{q} \cdot \mathbf{n}|_{\partial\Omega} = 0$ ). Per il parametro d'ordine assumiamo pure la condizione al bordo di Neumann, tipica delle transizioni di fase

$$(\mathbf{n} \cdot \nabla) \mathbf{M}|_{\partial\Omega} = 0. \quad (3.30)$$

Sotto opportune condizioni fisiche, l'equazione del campo magnetico, che dovrebbe essere estesa anche allo spazio esterno al materiale, può essere limitata al dominio del mezzo, con determinate condizioni al bordo.

Nell'ipotesi  $\mathbf{J}_f|_{\partial\Omega} = 0$  il campo magnetico  $\mathbf{H}$  deve soddisfare

$$\mathbf{n} \times (\nabla \times \mathbf{H})|_{\partial\Omega} = 0 \quad (3.31)$$

(si ricordi che, trascurando la corrente di spostamento,  $\nabla \times \mathbf{H}$  è proporzionale alla corrente, che sulla superficie ha componente normale nulla). Inoltre nell'ipotesi di conduttore quasi perfetto sussiste l'altra condizione di bordo

$$\mathbf{n} \cdot \mathbf{B}|_{\partial\Omega} = 0, \quad \mathbf{B} = \mathbf{H} + 4\pi\mathbf{M}. \quad (3.32)$$

(le equazioni di Maxwell per  $\mathbf{B}$  sono tali che quest'ultima condizione di bordo è automaticamente soddisfatta per ogni istante, se è soddisfatta all'istante iniziale).

Un Teorema di esistenza e unicità delle soluzioni  $(\mathbf{M}, \mathbf{H}, \theta)$  sugli intervalli temporali finiti per questo modello è stato provato per tale problema in [27].

# Capitolo 4

## La transizione di fase superconduttrice

### 4.1 Breve fenomenologia della superconduttività

Il fenomeno della *superconduttività* ([13, 13, 29]) è una manifestazione di un effetto quantistico su scala macroscopica, che non può essere spiegato nell'ambito della Fisica Classica. La superconduttività pertiene altresì all'ambito delle Transizioni di Fase, in quanto fenomeno quantistico a molti corpi di carattere cooperativo, la cui comparsa è accompagnata da singolarità termodinamiche caratteristiche delle transizioni di fase di *seconda specie*. L'approccio di Landau a tale transizione di fase è stato storicamente il modello (macroscopico) di maggior successo, in grado di spiegare la maggior parte delle sue caratteristiche misurabili.

Il termine superconduttività indica la totale assenza di resistenza elettrica alla corrente continua. Tale (sorpriendente) circostanza fu scoperta per la prima volta dal fisico olandese *H. Kammerlingh Onnes* nel 1911. Egli, nel 1908, era stato il primo a liquefare l'elio ( $T_f = 4.24 K$ ) e tale successo gli permise di esplorare le proprietà elettriche dei metalli a temperature molto basse. La superconduttività, cioè il venir meno di qualsiasi resistenza elettri-

ca misurabile, fu scoperta da Onnes raffreddando un campione di mercurio sotto la temperatura di  $4.2\text{ K}$ . Tale scoperta gli valse il Premio Nobel per la Fisica nel 1913.

Dunque un superconduttore è innanzitutto un *conduttore perfetto*. Tuttavia, più importante ancora del cambiamento delle proprietà elettriche, è il cambiamento di proprietà magnetiche che avviene durante la transizione superconduttrice. Da questo punto di vista, il superconduttore è pure un *diamagnete perfetto*, nel senso che all'interno del materiale superconduttore l'induzione magnetica è identicamente nulla:  $\mathbf{B} = 0$ . Tale proprietà è detta *effetto Meissner*.<sup>1</sup> Bisogna precisare tuttavia che tale proprietà non riguarda il sottile strato esterno del mezzo. Esiste infatti un parametro  $\lambda$  detto *lunghezza di penetrazione* che descrive l'annullarsi di un (eventuale) campo magnetico esterno man mano che si penetra nel corpo superconduttore, secondo la legge:  $\mathbf{B}(r) = \mathbf{B}(0)e^{-r/\lambda}$ , dove  $r$  indica la distanza dalla superficie esterna. Tale parametro è caratteristico del materiale e del suo stato termico; un valore tipico è dell'ordine di  $10^{-5}\text{ cm}$ , dunque molto superiore rispetto alle distanze atomiche, ma molto piccolo rispetto alle dimensioni usuali di un campione macroscopico.

La prima teoria fenomenologica della superconduttività fu la Teoria dei London<sup>2</sup>. Il modello dei London (che si può definire un *modello a due fluidi*<sup>3</sup>) postula innanzitutto che la corrente  $\mathbf{J}$  che scorre nel superconduttore sia la somma di due componenti

$$\mathbf{J} = \mathbf{J}_s + \mathbf{J}_n, \quad (4.1)$$

dove  $\mathbf{J}_n$  è detta la *corrente normale* e soddisfa l'equazione costitutiva solita dei materiali 'normali':

$$\mathbf{J}_n = \sigma \mathbf{E}, \quad (4.2)$$

<sup>1</sup>Tale fenomeno fu scoperto nel 1933 dai fisici tedeschi *K.W. Meissner* e *R. Ochsenfeld*.

<sup>2</sup>sviluppata dai fratelli Fritz e Heinz London nel 1935.

<sup>3</sup>Esiste parallelamente un modello a due fluidi per la superfluidità [28].

mentre  $\mathbf{J}_s$  è detta la *corrente superconduttrice* e soddisfa invece alla *prima equazione di London*

$$\dot{\mathbf{J}}_s = \Lambda^{-1} \mathbf{E}, \quad (4.3)$$

dove  $\Lambda$  un parametro fenomenologico (dipendente dalla temperatura); si vede che la corrente  $\mathbf{J}_s$  è caratterizzata dall'assenza di dissipazione; infatti la prima equazione di London implica

$$\mathbf{J}_s \cdot \mathbf{E} = \left( \frac{\Lambda}{2} \mathbf{J}_s^2 \right) \dot{\quad} \quad (4.4)$$

Veniamo al diamagnetismo perfetto. Sottolineiamo che tale fenomeno non è conseguenza della *sola* conducibilità perfetta. Infatti, supponendo  $\mathbf{J}_n = 0$ , e combinando  $\mathbf{E} = \Lambda \dot{\mathbf{J}}$  con l'equazione di Faraday, ne segue

$$\nabla \times \dot{\mathbf{J}} = -\frac{1}{\Lambda c} \dot{\mathbf{B}}.$$

Combinando poi tale equazione con la legge di Ampere  $\nabla \times (\mu^{-1} \mathbf{B}) = (4\pi/c) \mathbf{J}$ , si ottiene

$$\nabla \times \nabla \times \dot{\mathbf{B}} = -\nabla^2 \dot{\mathbf{B}} = -\frac{4\pi\mu}{\Lambda c^2} \dot{\mathbf{B}}, \quad (4.5)$$

avendo usato  $\nabla \cdot \dot{\mathbf{B}} = 0$  per semplificare il doppio rotore. Tale equazione ammette come soluzione particolare un campo *costante* all'interno del superconduttore. Di conseguenza, raffreddando un metallo normale al di sotto della temperatura di transizione superconduttrice in presenza di un campo magnetico esterno, nulla escluderebbe che tale valore iniziale del campo rimanga 'congelato' all'interno del superconduttore. Al contrario, ciò che si osserva, è che le linee di campo magnetiche vengono espulse fuori del campione quando questo diventa superconduttore. Per descrivere tale fenomeno (diamagnetismo perfetto) i London hanno proposto quella che è nota come *seconda equazione di London*

$$\mathbf{B} = -\nabla \times (\Lambda \mathbf{J}_s). \quad (4.6)$$

Usando tale equazione assieme alla legge di Ampere citata prima, si ottiene in effetti, all'interno del campione,

$$\nabla \times \nabla \times \mathbf{B} = -\nabla^2 \mathbf{B} = -\frac{4\pi\mu}{\Lambda c^2} \mathbf{B}, \quad (4.7)$$

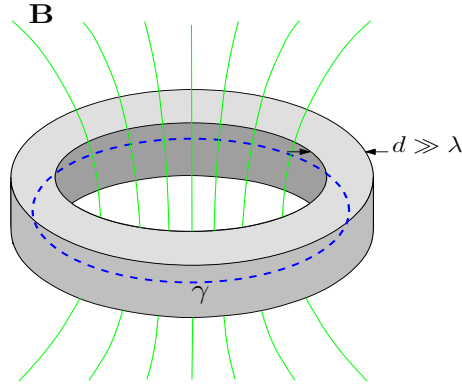


Figura 4.1: Flusso del campo magnetico attraverso un anello superconduttore di spessore  $d$  molto maggiore della lunghezza di penetrazione del campo. Tale flusso è ben definito in quanto entro lo spessore dell'anello il campo è nullo. La teoria di London classica stabilisce che tale flusso sia costante nel tempo (indipendentemente dalla variazione del campo esterno o dal moto dell'anello). Di fatto il valore di tale flusso è multiplo del quanto elementare  $\phi_0$

che, a differenza della (4.5) prevede un decadimento esponenziale del campo all'interno del campione con lunghezza di penetrazione

$$\lambda = c \sqrt{\frac{\Lambda}{4\pi\mu}}.$$

Notare che  $\mathbf{B} = 0$  all'interno del superconduttore implica, per la legge di Ampere, che  $\mathbf{J} = 0$  all'interno dello stesso: *dentro il superconduttore ogni corrente macroscopica è nulla.*

Dalle equazioni di London segue che *il flusso magnetico attraverso un anello di superconduttore è costante* (Fig. 4.1). Infatti, sia  $\mathcal{S}$  una superficie qualsiasi il cui bordo  $\partial\mathcal{S}$  è interno al superconduttore; per la legge di Faraday

$$\dot{\Phi}(\mathcal{S}) = \int_{\mathcal{S}} \dot{\mathbf{B}} \cdot d\mathbf{s} = -c \int_{\mathcal{S}} (\nabla \times \mathbf{E}) \cdot d\mathbf{s} = -c \int_{\partial\mathcal{S}} \mathbf{E} \cdot d\mathbf{l} = 0,$$

essendo nullo il campo elettrico all'interno del superconduttore ( $\mathbf{E} = \Lambda \dot{\mathbf{J}}_s$ ).

Accanto alla conducibilità perfetta e al diamagnetismo perfetto, ricordiamo un'altra proprietà caratterizzante la superconduttività, ovvero la *quantizzazione del flusso magnetico*  $\phi$  per un anello superconduttore. Il flussoide

magnetico coincide col flusso magnetico nel caso in cui la circuitazione della corrente superconduttrice sia nulla. In generale è definito da

$$\phi(\mathcal{S}) = \int_{\mathcal{S}} \mathbf{B} \cdot d\mathbf{s} + \oint_{\partial\mathcal{S}} \Lambda \mathbf{J}_s \cdot d\mathbf{l}. \quad (4.8)$$

Si osserva che  $\phi$  è sempre multiplo intero di un *quanto elementare di flusso*

$$\phi_0 = \frac{h}{2e} = 2.067833636 \cdot 10^{-15} \text{Wb}, \quad (4.9)$$

dove  $h$  è la costante di Planck ed  $e$  la carica elettrica dell'elettrone. Tale proprietà non discende ovviamente dalle due equazioni di London; essa è una manifestazione della natura quantistica del fenomeno. Di fatto può essere dedotta assegnando una opportuna relazione costitutiva della corrente superconduttrice in termini di una *funzione d'onda macroscopica*  $\psi(x)$ . Nella teoria di Landau la corrente superconduttrice si scrive in funzione del parametro d'ordine (complesso)  $\psi$  nel seguente modo <sup>4</sup>:

$$\mathbf{J}_s = \frac{\hbar q}{2m} \mathfrak{I}(\psi^* \nabla \psi) - \frac{q^2}{mc} |\psi|^2 \mathbf{A}, \quad (4.10)$$

dove  $q = -2e$  e  $m$  sono la carica e la massa effettiva delle coppie di elettroni che formano il fluido superconduttore (*coppie di Cooper*, vedasi più avanti) e  $\mathbf{A}$  è il potenziale vettore del campo magnetico:  $\mathbf{B} = \nabla \times \mathbf{A}$ ;  $\mathfrak{I}$  indica la parte immaginaria. Vediamo come la quantizzazione del flusso discenda da tale equazione per la supercorrente. Parametrizzando  $\psi$  come

$$\psi(x) = f(x)e^{i\theta(x)}, \quad f \geq 0,$$

la corrente si scrive

$$\mathbf{J}_s = -\frac{1}{\Lambda(f)} \left( \mathbf{A} - \frac{\hbar}{q} \nabla \theta \right) \quad (4.11)$$

con  $\Lambda(f) = mc/q^2 f^2$  <sup>5</sup>. Allora, ricordando che il flusso di  $\mathbf{B}$  attraverso  $\mathcal{S}$  si può scrivere come circuitazione di  $\mathbf{A}$  lungo  $\gamma = \partial\mathcal{S}$ , si ha

$$\phi = \oint_{\gamma} (\mathbf{A} + \Lambda \mathbf{J}_s) \cdot d\mathbf{l} = \frac{\hbar}{q} \oint_{\gamma} \nabla \theta \cdot d\mathbf{l} = \frac{\hbar}{q} \cdot 2\pi n = n\phi_0, \quad (4.12)$$

<sup>4</sup>si veda il paragrafo 4.3.

<sup>5</sup>Facendo il rotore di ambo i membri della equazione costitutiva 4.11 segue subito anche la seconda equazione di London, nell'ipotesi che  $f(x)$  sia costante.

avendo sfruttato il fatto che l'integrale di linea di  $\nabla\theta$  è un multiplo intero di  $2\pi$ , essendo  $\theta$  la fase complessa della funzione (monodroma)  $\psi$ . La quantizzazione del flusso è di fatto una quantizzazione del flusso in anelli superconduttori spessi, in quanto la supercorrente si annulla nel profondo del superconduttore e ha quindi circuitazione nulla.

## 4.2 Termodinamica della transizione superconduttrice; superconduttori di prima e seconda specie

La transizione di fase superconduttrice per un campione in un campo magnetico esterno nullo è una transizione di fase di *seconda specie*, ovvero è caratterizzata dall'assenza di calore latente e dalla continuità nell'intorno della transizione dell'energia libera e delle sue derivate prime. Sia  $T_c$  la temperatura critica a cui avviene la transizione a campo magnetico applicato nullo. Si osserva che, applicando un campo magnetico esterno sufficientemente intenso a un campione superconduttore, esso ritorna allo stato normale. Questo effetto si può interpretare abbastanza facilmente alla luce dell'effetto Meissner: l'esclusione del campo magnetico all'interno del superconduttore presenta un costo in termini di energia libera del campione, via via crescente con l'intensità del campo applicato, sì da rendere a un certo momento termodinamicamente più stabile la fase normale (che permette al campo magnetico di attraversare il campione). Poichè la configurazione dei campi magnetici dipende dalla forma del campione, l'intensità dei campi necessari a distruggere lo stato superconduttore (eventualmente in una porzione del campione) dipende anch'esso dalla forma. La configurazione più semplice da analizzare per questo scopo è quella di un superconduttore cilindrico sottile in un campo magnetico applicato  $\mathbf{H}_f$  parallelo all'asse del cilindro. Esprimiamo quantitativamente questa idea. Indichiamo con  $F_n$  e  $F_s$  le energie libere delle fasi normali e superconduttrici (omogenee) del materiale; la risposta magne-



tica della fase normale del materiale sarà supposta trascurabile, sicché la sua energia libera sarà semplicemente la somma di quella in assenza del campo esterno più l'energia stessa del campo esterno:

$$F_n(T, V, H_f) = V f_{n0}(T) + V \frac{H_f^2}{8\pi} + E_{ex}(H_f) \quad (4.13)$$

dove  $V$  è il volume del cilindro (entro cui il campo è uniforme),  $f_{n0}$  la densità di energia libera in assenza di campo e

$$E_{ex}(H_f) \equiv \int_{\Omega^c} \frac{H_f^2}{8\pi} d^3x$$

è l'energia del campo all'esterno del dominio  $\Omega$  del corpo. Poichè per l'effetto Meissner il campo è espulso dal corpo, mentre per la geometria del problema il campo all'esterno resta praticamente invariato, l'energia libera della fase superconduttrice è

$$F_s(T, V, H_f) = V f_{s0}(T) + E_{ex}(H_f) \quad (4.14)$$

Per  $T \leq T_c$  deve essere  $f_{n0} - f_{s0} \geq 0$ , perchè a campo nullo il materiale è superconduttore; dunque possiamo definire  $H_c(T)$  in modo che

$$f_{n0}(T) - f_{s0}(T) = \frac{H_c^2(T)}{8\pi}, \quad T \leq T_c. \quad (4.15)$$

Ora, il materiale si trova accoppiato alla sorgente del campo esterno  $H_f$ , che compie lavoro per mantenere fisso  $H_f$  nel volume esterno ogni volta che una variazione dello stato del materiale lo rende necessario. Il potenziale termodinamico che deve essere minimizzato per trovare lo stato di equilibrio termodinamico in tale situazione è, come ben noto in questa e in altre situazioni analoghe, la trasformata di Legendre di  $F$ :

$$G = F - \int \frac{\mathbf{B} \cdot \mathbf{H}}{8\pi}. \quad (4.16)$$

Allora

$$G_n = V f_{n0}(T) - V \frac{H_f^2}{8\pi} - E_{ex}(H_f), \quad G_s = V f_{s0}(T) - E_{ex}(H_f) \quad (4.17)$$

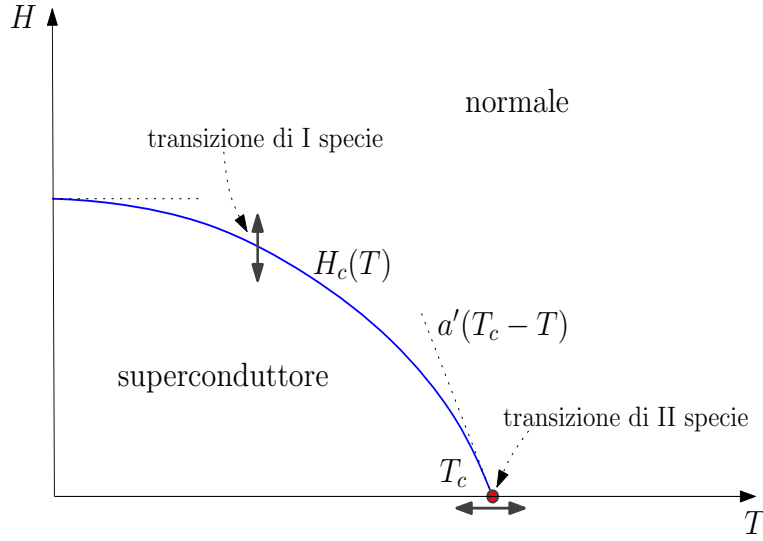


Figura 4.2: Diagramma di stato di un Superconduttore di Tipo I

da cui

$$G_n - G_s = V \frac{H_c^2 - H_f^2}{8\pi}. \quad (4.18)$$

In tal modo  $H_c(T)$  assume il significato di *campo critico* della transizione di fase indotta dal campo magnetico: se  $H_f > H_c$  risulta  $G_n < G_s$  e il campione passa alla fase normale. Ora, dalla teoria generale di Landau delle transizioni di fase di seconda specie ([4], par 143), risulta

$$f_n(T) - f_s(T) = a(T - T_c)^2, \quad (4.19)$$

quindi

$$H_c(T) = a'(T_c - T) \quad T \leq T_c. \quad (4.20)$$

Rappresentiamo in Fig. 4.2 il diagramma di stato del materiale nel piano  $(T, H)$ . Mentre la transizione fra lo stato normale e lo stato superconduttore a campo nullo è di seconda specie, la transizione indotta dal campo magnetico è di prima specie e quindi è accompagnata da un calore latente. Infatti, ricordando l'espressione dell'entropia  $S = -\partial G/\partial T$  e usando la 4.18, il calore

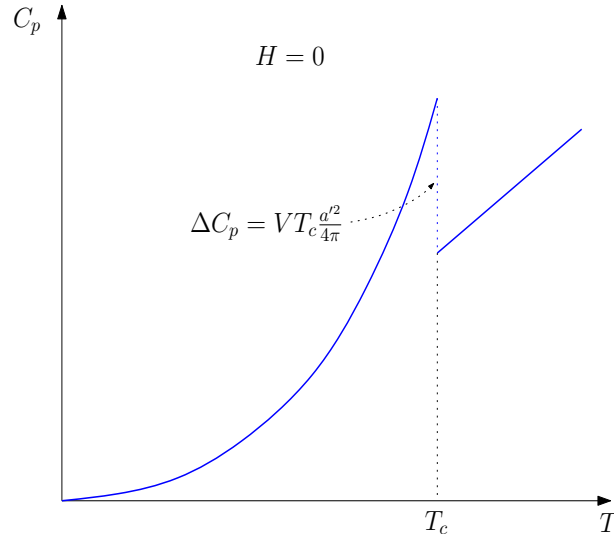


Figura 4.3: Salto nel calore specifico per la transizione superconduttrice (in approssimazione di campo medio)

latente  $Q$  è dato da

$$\begin{aligned} Q = T\Delta S &= T \frac{\partial}{\partial T} (G_n - G_s) \Big|_{H_f = H_c(T)} = \frac{1}{4\pi} VT H_c(T) \frac{\partial H_c(T)}{\partial T} = \\ &= -V \frac{a'^2}{4\pi} T(T - T_c). \end{aligned} \quad (4.21)$$

Il calore latente tende a zero avvicinandosi alla temperatura critica. La transizione di seconda specie a campo esterno nullo è caratterizzata da una discontinuità di tipo salto nel calore specifico, una caratteristica comune a tutte le transizioni di seconda specie nella teoria (di campo medio) di Landau:

$$C_s - C_n = -T_c \frac{\partial^2}{\partial T^2} (G_s - G_n) = \frac{T_c V}{8\pi} \frac{\partial^2 H_c(T)^2}{\partial T^2} \Big|_{T=T_c} = VT_c \frac{a'^2}{4\pi}. \quad (4.22)$$

In tal modo il parametro  $a'$  è legato al salto di calore specifico; si nota che in questo caso  $C_s(T_c) > C_n(T_c)$  (Fig. 4.3).

Tutto quanto detto finora, vale rigorosamente per un cilindro sottile di un superconduttore convenzionale<sup>6</sup> in un campo impresso longitudinale  $H_f$ . Per

<sup>6</sup>il significato di questo attributo è precisato più avanti

un campione di forma qualsiasi, il campo alla superficie del superconduttore differisce dal campo impresso. Se si aumenta gradualmente il campo  $H_f$  a partire da zero, mentre il campione si trova nello stato superconduttore, a un certo punto il campo effettivo  $H$  alla superficie di esso raggiunge in un qualche punto il valore  $H_c$ , mentre ancora  $H_f < H_c$ : ciò a causa del fatto che le linee di campo, dovendo evitare il superconduttore, sono forzate ad addensarsi in prossimità della sua superficie. Chiaramente lo stato di una porzione del materiale dipende dal campo effettivo  $H$  in quel punto. In tali condizioni quindi, il materiale deve presentare delle regioni che si trovano nella fase normale. Consideriamo ad esempio un campione ellissoidale con un asse parallelo al campo. Allora, in un determinato intervallo

$$H_c(1 - n) < H_f < H_c, \quad 0 < n < 1,$$

dove  $n$  dipende dalla geometria, il materiale si trova nel cosiddetto *stato intermedio* [13], caratterizzato dalla comparsa di una struttura a domini, formata da una successione di strati sottili di fase normale e superconduttrice. Nel caso dell'ellissoide questo stato intermedio riempie tutto il volume del campione, per campi  $H_c(1 - n) < H_f < H_c$ ; nel caso generale vi saranno invece regioni del corpo nello stato puramente superconduttore separate mediante zone di stato intermedio, da regioni nella fase normale. Per lo studio di queste situazioni caratterizzate da stati non omogenei è particolarmente appropriata la teoria basata sul funzionale di energia libera di Landau, che introdurremo in seguito.

Occorre precisare la validità di quanto finora esposto, sottolineando che esso si riferisce alla classe di superconduttori di *prima specie* (o di *primo tipo*: *Type I superconductors*), in opposizione ai superconduttori di *seconda specie* (o di *secondo tipo*: *Type II superconductors*). Ciò che differenzia sul piano fenomenologico le due classi di superconduttori, è il fatto che nei superconduttori di seconda specie il campo magnetico vi penetra in maniera graduale, mentre nei superconduttori di prima specie, la penetrazione del campo magnetico distrugge la superconduttività. Una caratterizzazione equivalente di questa differenziazione è la seguente: nei superconduttori di prima specie l'energia

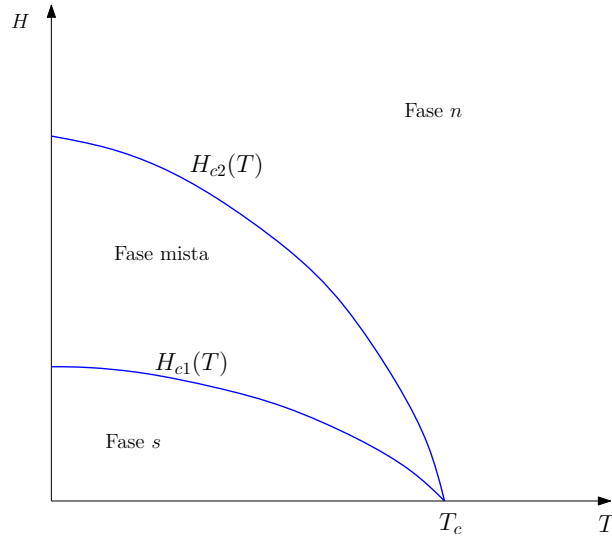


Figura 4.4: Diagramma di stato per superconduttori di Tipo II

superficiale delle interfacce normale-superconduttore è positiva, mentre in quelli di seconda specie è negativa. La teoria di Ginzburg-Landau descrive in maniera unificata e caratterizza molto chiaramente le due classi di superconduttori, in base ai due parametri fenomenologici detti *lunghezza di coerenza*  $\xi$  e *lunghezza di penetrazione*  $\lambda$  (di cui abbiamo parlato); tali parametri sono funzioni ben determinate dei coefficienti che compaiono del funzionale di Ginzburg-Landau. Si prova che [5] un superconduttore è di prima specie (o, rispettivamente, di seconda specie) se

$$\kappa \equiv \frac{\lambda}{\xi} < \frac{1}{\sqrt{2}} \quad (\kappa > \frac{1}{\sqrt{2}}).$$

La distinzione fra superconduttori di prima e seconda specie fu introdotta da Abrikosov nel 1957 [30]. Egli dimostrò che, anziché aversi una transizione discontinua dallo stato superconduttore a quello normale per campi  $H > H_c$  e conseguente penetrazione improvvisa del campo, in questa classe di superconduttori si ha una penetrazione progressiva (da una prospettiva macroscopica) del campo magnetico a partire da un *campo critico inferiore*  $H_{c1} < H_c$  fino a che la penetrazione del campo è totale (e tutto il mezzo entra nella fase

normale) quando il suo valore supera il *campo critico superiore*  $H_{c2} > H_c$ . Per  $H_{c1} < H < H_{c2}$  si dice che il superconduttore si trova nello *stato misto* (o *fase di Schubnikov*, Fig 4.4). Tale fase non deve essere confusa con lo stato intermedio dei superconduttori di prima specie a cui abbiamo accennato in precedenza, che ha una struttura del tutto diversa (laminare). Infatti il campo magnetico penetra nella fase mista attraverso *filamenti* sottili di fase normale paralleli alla direzione del campo, circondati dalla fase superconduttrice. Lo spessore di tali filamenti di fase normale è dell'ordine di grandezza della lunghezza di coerenza  $\xi$  e quindi di scala strettamente microscopica <sup>7</sup>. Le linee di campo magnetico sono infiltrate nel campione lungo i filamenti di fase normale, anche se i tubi di flusso del campo hanno uno spessore maggiore dello spessore del filamento di fase normale, a causa della relazione  $\lambda > \xi$  (Fig. 4.5). Il flusso associato a ogni filamento deve essere un multiplo del quanto elementare di flusso  $\phi_0$ ; anzi, risulta termodinamicamente più stabile la situazione in cui ogni filamento convoglia il minor flusso possibile, cioè  $\phi_0$ . (A causa della tensione superficiale negativa che sussiste per le interfacce  $n$ - $s$  dei superconduttori di tipo  $II$ , è favorita la massima suddivisione possibile della fase  $s$  in quella  $n$ , ovvero la massima estensione di interfaccia: se il flusso non fosse quantizzato ciò porterebbe alla dispersione totale dei tubi di flusso).

Sottolineamo che i superconduttori di seconda specie sono quelli di massima importanza tecnologica, essendo in grado di sopportare campi magnetici più intensi (fino a  $H_{c2}$ ) e quindi correnti più intense.

---

<sup>7</sup>Nei superconduttori di seconda specie la lunghezza di coerenza è tipicamente dell'ordine delle decine di Å.

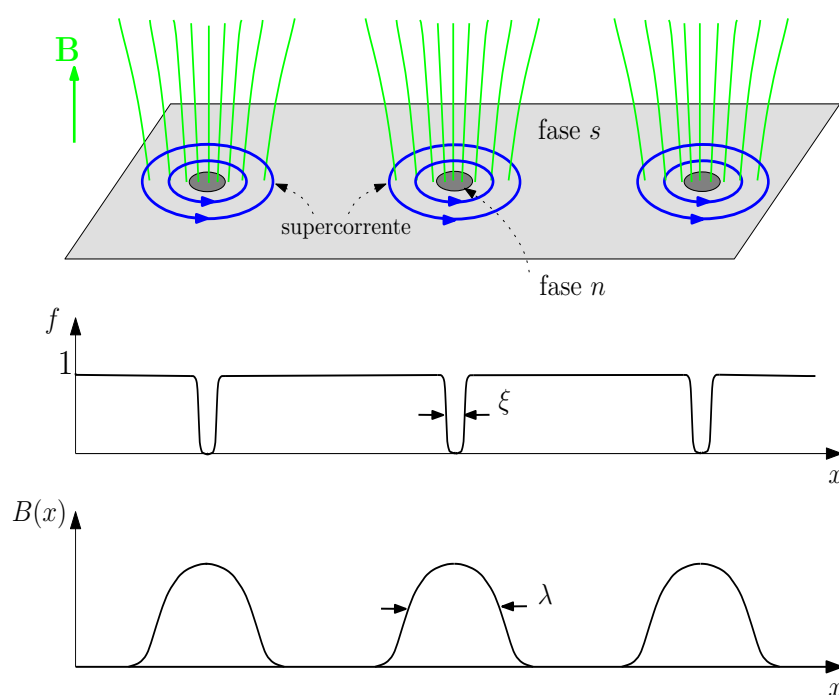


Figura 4.5: Fase mista di un superconduttore di seconda specie in un campo  $H$  con  $H_{c2} \gg H > H_{c1}$ . La fase superconduttrice ( $s$ ) è percorsa da filamenti di fase normale ( $n$ ) paralleli al campo esterno. Lo spessore dei filamenti è dell'ordine di  $\xi \ll \lambda$ , dove  $\lambda$  è l'ordine di grandezza dei tubi di flusso del campo magnetico che attraversa il materiale. I filamenti fungono da *linee di vortice* per i loop di corrente superconduttrice, che schermano l'interno della fase  $s$  dal campo magnetico.

### 4.3 La teoria di Ginzburg-Landau della transizione superconduttrice

Il fenomeno della superconduttività ha da ormai cinquanta anni una spiegazione teorica a livello microscopica assai soddisfacente <sup>8</sup>. Tale teoria è ben nota come *Teoria BCS* [31], dai nomi dei loro autori J.Bardeen, L.N.Cooper, J.R. Schrieffer, per la quale ricevettero il Nobel per la Fisica nel 1972. L'idea fondamentale da cui parte la teoria è che gli elettroni del metallo superconduttore si trovino in stati legati formati da coppie di elettroni con spin opposti, dette *coppie di Cooper*. Il meccanismo di accoppiamento è una conseguenza piuttosto sottile dell'interazione elettrone-fonone all'interno del cristallo e della statistica di Fermi a cui obbediscono gli elettroni. Qualitativamente, possiamo affermare che due elettroni del metallo che abbiano energie in un determinato intervallo intorno all'energia di Fermi, risentono di una reciproca interazione (debolmente) *attrattiva* a causa della mediazione degli ioni positivi del reticolo (la cui dinamica è molto più lenta di quella elettronica). Tale interazione, per quanto debole, è sufficiente a creare uno stato legato per coppie di elettroni con spin opposti e numeri d'onda  $\pm\mathbf{k}$  di modulo vicino al numero d'onda di Fermi  $k_F$ ; perchè tale stato legato si formi in presenza di una forza attrattiva relativamente debole, è essenziale la presenza del mare di Fermi degli elettroni del metallo. Ora, a differenza degli elettroni singoli, le coppie di Cooper sono, dal punto di vista della statistica quantistica, dei bosoni; a temperature sufficientemente basse formano quindi un *condensato di Bose*, ovvero uno stato quantistico a molti corpi costruito a partire da un unico stato di particella singola <sup>9</sup>. Il concetto di condensato di Bose è

---

<sup>8</sup>In effetti ciò è corretto per i superconduttori tradizionali con bassa temperatura di transizione; per i superconduttori *ad alta temperatura critica*, il meccanismo microscopico non è del tutto chiarito.

<sup>9</sup>L'appaiamento degli elettroni in coppie di Cooper e la loro condensazione di Bose è una sovrasemplificazione di quello che è l'effettivo stato quantistico elettronico nella teoria BCS: in realtà l'estensione spaziale delle coppie di Cooper prevista dalla teoria è dell'ordine di  $10^4$  Å nei superconduttori a bassa  $T_c$  e in tale volume coesistono miliardi di elettroni di



pure alla base della spiegazione della superfluidità [28]: in entrambi i casi lo stato macroscopico del sistema può essere descritto da una *funzione d'onda macroscopica*  $\psi(\mathbf{x})$ . La formazione di tali stati quantistici macroscopici è responsabile dell'assenza dei comuni fenomeni dissipativi.

La teoria di Ginzburg-Landau (GL) della superconduttività è una teoria fenomenologica di carattere macroscopico. Essa è stata formulata nel 1950, sette anni prima della teoria BCS [32]. Tuttavia nel 1957 Gor'kov [33] mostrò che la teoria GL è derivabile come caso limite dalla teoria BCS, formulata in termini di funzioni di Green, quando la temperatura è sufficientemente vicina a  $T_c$  e le variazioni spaziali dei campi avvengono su scale lunghe rispetto alle dimensioni delle coppie di Cooper. La teoria di GL è particolarmente adatta a studiare le situazioni di disomogeneità spaziale, come per esempio nel trattamento dello stadio intermedio dei superconduttori di tipo I o lo stato misto dei superconduttori di tipo II, casi in cui la teoria microscopica diviene impraticabile.

La teoria di GL postula l'esistenza di un *parametro d'ordine complesso*  $\psi(x)$ : la comparsa di un valore di equilibrio non nullo di  $\psi$  definisce la comparsa della fase superconduttrice. Al crescere della temperatura  $T$  verso  $T_c$  il modulo  $f \equiv |\psi|$  deve annullarsi con continuità per  $T \geq T_c$ , essendo la transizione di seconda specie. Il funzionale di energia libera della teoria di GL è il seguente [5]

$$\mathcal{F}[\psi, \mathbf{A}] = \mathcal{F}_0 + \int \left[ \frac{\hbar^2}{2m} |\mathbf{D}_A \psi|^2 + a(T) |\psi|^2 + \frac{b}{2} |\psi|^4 + \frac{\mathbf{B}^2}{8\pi} \right] d^3x, \quad (4.23)$$

dove  $\mathbf{A}$  è il potenziale vettore dell'induzione magnetica  $\mathbf{B}$ :

$$\mathbf{B} = \nabla \times \mathbf{A}, \quad (4.24)$$

e  $\mathbf{D}_A$  rappresenta la *derivata covariante*:

$$\mathbf{D}_A = \nabla - i \frac{q}{\hbar c} \mathbf{A}. \quad (4.25)$$

---

coppie di Cooper differenti. Questa situazione è del tutto diversa da quella dei condensati atomici.

Inoltre abbiamo indicato con  $|\mathbf{D}_A\psi|$  la norma hermitiana del vettore complesso  $\mathbf{D}_A\psi$ . La dipendenza (critica) dalla temperatura è racchiusa in

$$a(T) = a'(T - T_c), \quad a' > 0. \quad (4.26)$$

L'accoppiamento fra il parametro d'ordine  $\psi$  e il campo magnetico avviene attraverso la derivata covariante  $\mathbf{D}_A$ . La forma di questo accoppiamento (*accoppiamento minimale*) è tale che il funzionale  $\mathcal{F}$  ammette la cosiddetta simmetria di gauge (statica), cioè è invariante rispetto alle trasformazioni

$$(\psi(x), \mathbf{A}(x)) \longrightarrow (\psi(x)e^{i(q/\hbar)\chi(x)}, \mathbf{A}(x) + c\nabla\chi(x)), \quad (4.27)$$

per ogni funzione scalare  $\chi(x)$ . La simmetria che viene 'rotta' in questa transizione di fase di seconda specie è proprio la simmetria di gauge: lo stato superconduttore, rappresentato da una determinata  $\psi(x) \neq 0$  seleziona una delle possibili fasi complesse, che si trasformano sotto cambiamento di gauge. In presenza di un campo impresso  $\mathbf{H}$  creato da correnti macroscopiche esterne  $\mathbf{J}_f$ , il funzionale da considerare (per ragioni identiche a quelle spiegate nel precedente paragrafo) è il seguente:

$$\hat{\mathcal{F}} = \mathcal{F} - \int \left( \frac{\mathbf{H} \cdot \mathbf{B}}{4\pi} \right) d^3x = \mathcal{F} - \int \left( \frac{1}{c} \mathbf{J}_f \cdot \mathbf{A} \right) d^3x. \quad (4.28)$$

dove

$$\nabla \times \mathbf{H} = \frac{4\pi}{c} \mathbf{J}_f. \quad (4.29)$$

L'integrazione è estesa a tutto lo spazio: naturalmente il parametro d'ordine è diverso da zero al più nel dominio  $\Omega$  occupato dal materiale, ma i campi e.m. invece si estendono su tutto lo spazio.

L'energia  $\hat{\mathcal{F}}[\psi, \mathbf{A}]$  corrisponde a uno stato di non equilibrio del campione caratterizzato da un parametro (o meglio campo) d'ordine  $\psi(x)$  in un dato campo magnetico. Lo stato di equilibrio in un dato campo magnetico è caratterizzato dal fatto che  $\hat{\mathcal{F}}$  è minimo rispetto alle variazioni di  $\psi$  in quel dato campo. La *prima equazione di GL* dello stato di equilibrio è pertanto

$$\frac{\delta \hat{\mathcal{F}}}{\delta \psi} = 0. \quad (4.30)$$

Eseguendo la derivata funzionale si ottiene

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\mathbf{D}_A^2\psi + a\psi + b|\psi|^2\psi = 0, \quad (4.31)$$

dove

$$\mathbf{D}_A^2 = \mathbf{D}_A \cdot \mathbf{D}_A = \nabla^2 - (q/\hbar c)^2 A^2 - i(q/\hbar c)(\mathbf{A} \cdot \nabla + \nabla \cdot \mathbf{A}).$$

Si osserva che l'equazione funzionale  $\delta\hat{\mathcal{F}}/\delta\psi^* = 0$ , fornisce l'equazione complessa coniugata della precedente, e quindi da essa dipendente.

L'equazione per il campo magnetico  $\mathbf{B}$  viene solitamente ottenuta annullando la variazione del funzionale  $\hat{\mathcal{F}}$  rispetto al potenziale magnetico  $\mathbf{A}$ :

$$\frac{\delta\hat{\mathcal{F}}}{\delta\mathbf{A}} = 0, \quad (4.32)$$

che esplicitata fornisce la *seconda equazione di GL*

$$\nabla \times \mathbf{B} = \frac{4\pi}{c}(\mathbf{J}_s + \mathbf{J}_f), \quad (4.33)$$

con la seguente definizione per la corrente superconduttrice  $\mathbf{J}_s$ :

$$\mathbf{J}_s := \frac{\hbar q}{m}\Im(\psi^*\mathbf{D}_A\psi) = \frac{\hbar q}{m}\Im(\psi^*\nabla\psi) - \frac{q^2}{mc}|\psi|^2\mathbf{A}, \quad (4.34)$$

dove  $\Im$  indica la parte immaginaria dell'argomento a seguire. In effetti la ragione per cui si esegue la variazione rispetto a  $\mathbf{A}$  non è ben chiara a priori.

Tuttavia la (4.32) equivale a

$$\delta\mathcal{F}|_{\psi \text{ cost}} = \int \frac{1}{c}\mathbf{J}_f \cdot \delta\mathbf{A} \equiv \delta W, \quad (4.35)$$

essendo  $\delta W$  il lavoro elettromagnetico delle correnti esterne (espresso in termini del potenziale vettore  $\mathbf{A}$ ). Come noto, il lavoro  $\delta W$  corrispondente a una trasformazione isoterma *reversibile* (quindi in condizioni di equilibrio) è il differenziale dell'energia libera  $\mathcal{F}$ .

Accanto alle equazioni differenziali restano da fissare le condizioni al bordo alla frontiera  $\partial\Omega$  del materiale. Dal termine di superficie che compare nella variazione (4.30) discende

$$\mathbf{n} \cdot \mathbf{D}_A\psi|_{\partial\Omega} = 0. \quad (4.36)$$

Da questa condizione segue fra l'altro  $(\mathbf{n} \cdot \mathbf{J}_s)|_{\partial\Omega} = 0$ .

## 4.4 Teoria di Ginzburg-Landau dipendente dal tempo

Una generalizzazione della teoria stazionaria di Ginzburg-Landau che descriva l'evoluzione del parametro d'ordine in situazioni di non equilibrio è stata ottenuta da Gor'kov e Eliashberg nel 1968 [34]. Le equazioni di evoluzione di Eliashberg e Gor'kov sono state ricavate a partire dalla teoria macroscopica nell'ipotesi di superconduttori *gapless* (si veda [29], par. 10.3). Il sistema di equazioni è il seguente:

$$\gamma D_\phi \psi = -\frac{\delta \mathcal{F}}{\delta \psi} = \frac{\hbar^2}{2m} \mathbf{D}_A^2 \psi - a\psi - b|\psi|^2 \psi, \quad (4.37)$$

$$\nabla \times \mathbf{B} = \frac{4\pi}{c} (\mathbf{J}_s + \mathbf{J}_n + \mathbf{J}_f), \quad (4.38)$$

dove

$$D_\phi = \frac{\partial}{\partial t} + i\frac{q}{\hbar}\phi, \quad (4.39)$$

essendo dove  $\phi$  è il potenziale scalare del campo elettromagnetico:

$$\mathbf{B} = \nabla \times \mathbf{A}, \quad \mathbf{E} = -\frac{1}{c}\dot{\mathbf{A}} - \nabla\phi, \quad (4.40)$$

e  $\mathbf{J}_n$  è la corrente normale, a cui assegnamo la legge costitutiva

$$\mathbf{J}_n = \sigma \mathbf{E}. \quad (4.41)$$

L'equazione (4.47) è la legge di Ampere quasi statica, in cui si trascura la corrente di spostamento  $\dot{\mathbf{D}}$ . L'equazione (4.37) è la più semplice generalizzazione dell'equazione statica  $\delta \mathcal{F}/\delta \psi = 0$  che conserva l'invarianza di gauge, ovvero l'invarianza rispetto alla seguente trasformazione  $T_\chi$  di  $\psi$  e dei potenziali e.m.

$$T_\chi \left( \psi, \frac{1}{c}\mathbf{A}, \phi \right) = \left( \psi e^{i\kappa\chi}, \frac{1}{c}\mathbf{A} + \nabla\chi, \phi - \dot{\chi} \right), \quad \kappa := \frac{q}{\hbar}, \quad (4.42)$$

dove  $\chi(x)$  è una funzione arbitraria.

È possibile esprimere tali equazioni in termini delle sole grandezze gauge-invarianti. Introduciamo i seguenti campi manifestamente gauge-invarianti

$$\begin{cases} \mathbf{p}_s = c(\kappa|\psi|^2)^{-1} \mathfrak{I}(\psi^* \mathbf{D}_A \psi), \\ \phi_s = (\kappa|\psi|^2)^{-1} \mathfrak{I}(\psi^* D_\phi \psi). \end{cases} \quad (4.43)$$

Notiamo che tale definizione ha senso solo nella fase superconduttrice. Se in tale fase diamo al parametro d'ordine  $\psi$  la rappresentazione polare

$$\psi = f e^{i\theta}, \quad f > 0,$$

allora si ottiene immediatamente

$$\begin{cases} \mathbf{p}_s = c\kappa^{-1}\nabla\theta - \mathbf{A}, \\ \phi_s = \kappa^{-1}\dot{\theta} + \phi. \end{cases} \quad (4.44)$$

e di qui <sup>10</sup>

$$\begin{cases} \mathbf{B} = \nabla \times \mathbf{A} = -\nabla \times \mathbf{p}_s, \\ \mathbf{E} = -\frac{1}{c}\dot{\mathbf{A}} - \nabla\phi = \frac{1}{c}\dot{\mathbf{p}}_s - \nabla\phi_s. \end{cases} \quad (4.45)$$

Tali equazioni mostrano che i campi  $\mathbf{p}_s$  e  $\phi_s$  fungono da potenziali e.m. alternativi a  $\mathbf{A}$  e  $\phi$  e che, in più, sono gauge-invarianti e hanno significato di osservabili fisici; notiamo infatti che, per le (4.34) e (4.45),

$$\mathbf{p}_s = \frac{cm}{q^2}|\psi|^{-2}\mathbf{J}_s, \quad (4.46)$$

mentre vedremo (eq. (4.50)) che  $\phi_s$  è proporzionale alla divergenza di  $\mathbf{J}_s$ . Dunque si verifica la curiosa circostanza seguente: mentre nella fase normale la simmetria di gauge non è rotta e i potenziali  $\mathbf{A}$ ,  $\phi$  dei campi e.m. sono grandezze gauge-dipendenti, nella fase superconduttrice, in cui è rotta la simmetria di gauge, si possono definire due 'potenziali'  $\mathbf{p}_s$ ,  $\phi_s$  per i campi e.m. indipendenti dalla gauge e fisicamente osservabili.

Possiamo ora esprimere il nostro sistema di equazioni

$$\begin{cases} \gamma D_\phi \psi = \frac{\hbar^2}{2m} \mathbf{D}_A^2 \psi - a\psi - b|\psi|^2\psi, \\ \nabla \times \mathbf{B} = \frac{4\pi}{c}(\mathbf{J}_s + \sigma\mathbf{E} + \mathbf{J}_f), \end{cases} \quad (4.47)$$

in maniera tale che vi compaiano solo le grandezze gauge-invarianti  $f$ ,  $\mathbf{p}_s$ ,  $\phi_s$  (anziché  $\psi$ ,  $\mathbf{A}$ ,  $\phi$ ). Moltiplicando la prima equazione per  $\psi^*$  si ottiene, usando

<sup>10</sup>La seconda delle 4.45 coincide con la prima equazione di London nell'ipotesi che  $\phi_s = 0$

la rappresentazione polare di  $\psi$ ,

$$\gamma[f\dot{f} + if^2(\dot{\theta} + \kappa\phi)] = \frac{\hbar^2}{2m}f\nabla^2f - \frac{q^2}{2mc^2}\mathbf{p}_s^2f^2 - af^2 - bf^4 + i\frac{\hbar}{2q}\nabla \cdot \mathbf{J}_s. \quad (4.48)$$

La parte reale (divisa per  $f$ ) e la parte immaginaria di questa equazione costituiscono due equazioni indipendenti per le grandezze gauge invarianti  $f, \mathbf{p}_s, \phi_s$ . Sostituendo  $\mathbf{B} = -\nabla \times \mathbf{p}_s$  e  $\mathbf{E} = (1/c)\dot{\mathbf{p}}_s - \nabla\phi_s$  nella seconda equazione e usando (4.46), otteniamo infine il sistema completo delle grandezze gauge-invarianti

$$\dot{f} = \frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2f - \frac{q^2}{2mc^2}\mathbf{p}_s^2f - a'(\theta - \theta_c)f - bf^3, \quad (4.49)$$

$$\gamma f^2\phi_s = \frac{q^2}{2mc}\nabla \cdot (f^2\mathbf{p}_s), \quad (4.50)$$

$$\nabla \times \nabla \times \mathbf{p}_s = -\frac{4\pi}{c} \left( \frac{q^2 f^2}{m} \mathbf{p}_s + \sigma(\dot{\mathbf{p}}_s - \nabla\phi_s) + \mathbf{J}_f \right). \quad (4.51)$$

#### 4.4.1 Generalizzazione al caso non isoterma

Vediamo ora come si può generalizzare il problema considerando anche la temperatura come una variabile che evolve nel tempo. Otterremo l'equazione sulla temperatura da una forma opportuna, consistente col Secondo Principio, del bilancio dell'energia

$$\dot{e} = \mathcal{P}_f + \mathcal{P}_{em} + h$$

dove  $\mathcal{P}_f$  è la potenza del parametro d'ordine,  $\mathcal{P}_{em}$  la potenza e.m. e  $h = -\nabla \cdot \mathbf{q} + r$  la potenza termica. La potenza elettromagnetica è normalmente definita da

$$\mathcal{P}'_{em} = \frac{1}{4\pi}(\dot{\mathbf{B}} \cdot \mathbf{H} + \dot{\mathbf{D}} \cdot \mathbf{E}) + \mathbf{J}_{cost} \cdot \mathbf{E} \quad (4.52)$$

dove  $\mathbf{J}_{cost} = \mathbf{J}_n + \mathbf{J}_n$  è la corrente costitutiva (non forzata). Qui  $\mathbf{B} = \mu\mathbf{H}$  e  $\mathbf{D} = \epsilon\mathbf{E}$ ; quindi il primo termine della potenza è una derivata totale rispetto

al tempo. Esplicitiamo la parte non conservativa della potenza e.m.:

$$(\mathbf{J}_n + \mathbf{J}_s) \cdot \mathbf{E} = \sigma E^2 + \left( \frac{q^2}{cm} f^2 \mathbf{p}_s \right) \cdot \left( \frac{1}{c} \dot{\mathbf{p}}_s - \nabla \phi_s \right) = \quad (4.53)$$

$$= \sigma E^2 + \frac{q^2}{2mc^2} f^2 (\mathbf{p}_s^2) \cdot - \frac{q^2}{cm} f^2 \mathbf{p}_s \cdot \nabla \phi_s = \quad (4.54)$$

$$= \sigma E^2 + \frac{q^2}{2mc^2} f^2 (\mathbf{p}_s^2) \cdot + \frac{q^2}{cm} \phi_s \nabla \cdot (f^2 \mathbf{p}_s) - \frac{q^2}{cm} \nabla \cdot (\phi_s f^2 \mathbf{p}_s). \quad (4.55)$$

Assumeremo come espressione della potenza e.m. l'espressione precedente privata del termine di divergenza totale (che viene ascritto alla potenza esterna):

$$\mathcal{P}_{em} = \mathcal{P}'_{em} + \frac{q^2}{cm} \nabla \cdot (\phi_s f^2 \mathbf{p}_s).$$

L'espressione della potenza (interna) del parametro d'ordine verrà definita a partire dall'equazione di bilancio ottenuta moltiplicando la (4.49) per  $\dot{f}$ :

$$\gamma \dot{f}^2 + \frac{\hbar^2}{4m} (|\nabla f|^2) \cdot + \frac{q^2}{4mc^2} \mathbf{p}_s^2 (f^2) \cdot + \frac{a'}{2} (\theta - \theta_c) (f^2) \cdot + \frac{b}{4} (f^4) \cdot = \frac{\hbar^2}{2m} \nabla \cdot (f \nabla f) \quad (4.56)$$

La potenza interna è identificata col doppio del membro di sinistra <sup>11</sup>:

$$\mathcal{P}_f = 2\gamma \dot{f}^2 + \frac{\hbar^2}{2m} (|\nabla f|^2) \cdot + \frac{q^2}{2mc^2} \mathbf{p}_s^2 (f^2) \cdot + a' (\theta - \theta_c) (f^2) \cdot + \frac{b}{2} (f^4) \cdot. \quad (4.57)$$

Sommando  $\mathcal{P}_{em}$  e  $\mathcal{P}_f$  otteniamo

$$\mathcal{P} = \frac{1}{8\pi} (\epsilon E^2 + \mu H^2) \cdot + \frac{q^2}{2mc^2} (f^2 \mathbf{p}_s^2) \cdot + \frac{\hbar^2}{2m} (|\nabla f|^2) \cdot + \left( -a' \theta_c f^2 + \frac{b}{2} f^4 \right) \cdot + (2\gamma \dot{f}^2 + \sigma E^2) + a' \theta (f^2) \cdot + 2\gamma f^2 \phi_s^2.$$

avendo usato la (4.50) per scrivere

$$\frac{q^2}{cm} \phi_s \nabla \cdot (f^2 \mathbf{p}_s) = 2\gamma f^2 \phi_s^2.$$

L'energia interna è assunta (in vista della consistenza col Secondo Principio)

$$e = e_0(\theta) + \left( \frac{1}{8\pi} (\epsilon E^2 + \mu H^2) + \frac{q^2}{2mc^2} (f^2 \mathbf{p}_s^2) + \frac{\hbar^2}{2m} |\nabla f|^2 - a' \theta_c f^2 + \frac{b}{2} f^4 \right).$$

<sup>11</sup>Si verifica che l'energia libera  $e - \theta \eta$ , ottenuta dalle scelte di  $e$  e  $\eta$  dettate da  $\mathcal{P}^i$ , è proprio l'integrando di  $\mathcal{F}$ . Il fatto di dover moltiplicare per due è legato al carattere complesso del parametro d'ordine  $\psi$ .

Pertanto l'equazione della temperatura assume la forma

$$e'_0(\theta)\dot{\theta} - (2\gamma\dot{f}^2 + \sigma E^2) - a'\theta(\dot{f}^2) - 2\gamma f^2 \dot{\phi}_s^2 = -\nabla \cdot \mathbf{q} + r. \quad (4.58)$$

La funzione di entropia che permette di soddisfare la seconda legge è

$$\eta = \eta_0(\theta) - a' f^2. \quad (4.59)$$

con

$$\theta\eta'_0(\theta) = e'_0(\theta). \quad (4.60)$$

Infatti, usando la Prima Legge, possiamo scrivere la disuguaglianza di Clausius-Duhem come

$$\theta\dot{\eta} \geq \theta \left( -\nabla \cdot \left( \frac{\mathbf{q}}{\theta} \right) + \frac{r}{\theta} \right) = (\dot{e} - \mathcal{P}) + \frac{\mathbf{q}}{\theta} \cdot \nabla\theta. \quad (4.61)$$

Sostituendo le espressioni di  $\eta$ ,  $e$  e  $\mathcal{P}$  otteniamo la disuguaglianza

$$0 \geq -2\gamma\dot{f}^2 - \sigma E^2 - a'\theta(\dot{f}^2) - 2\gamma f^2 \dot{\phi}_s^2 + \frac{\mathbf{q} \cdot \nabla\theta}{\theta}, \quad (4.62)$$

per il cui soddisfacimento basta richiedere che  $\mathbf{q} \cdot \nabla\theta \leq 0$ .

Un modello evolutivo non isoterma molto simile è discusso in [2, 35]. Tale modello differisce solo per l'equazione sulla temperatura, che gli autori assumono della forma

$$\theta\dot{\theta} - \alpha\theta f\dot{f} = k\nabla(\theta\nabla\theta), \quad (4.63)$$

corrispondente nel nostro modello alle scelte costitutive

$$e'_0(\theta) = \theta, \quad \mathbf{q} = -k\theta\nabla\theta,$$

(la legge del calore scelta è appropriata ai regimi di bassa temperatura) e all'aver trascurato i rimanenti termini proporzionali a  $\dot{f}^2$ ,  $E^2$  e  $f^2$ . Trascurare i primi due termini sembra giustificato in regime di variazione lenta dei campi, a cui si accompagna campo elettrico piccolo. D'altra parte ricordiamo che  $\dot{\phi}_s = \kappa^{-1}\dot{\theta} + \dot{\phi}$ , così  $\dot{\phi}_s^2$  è trascurabile senz'altro se  $\dot{\theta}$  è piccolo e allo stesso tempo le differenze di potenziale elettrico  $\phi$  fra le varie parti si mantengono vicino allo zero.



---

Usando le suddette semplificazioni nell'equazione del calore, si può provare [35] l'esistenza e l'unicità delle soluzioni, oltre a un teorema di massimo per il parametro  $f$  che assicura che la sua evoluzione, dopo una opportuna *adimensionalizzazione*, si mantiene all'interno dell'intervallo  $[0, 1]$ , come è fisicamente necessario, essendo  $f$  proporzionale alla densità  $n_s \geq 0$  delle coppie di Cooper, la quale raggiunge a  $T = 0$  il suo valore di saturazione.



# Capitolo 5

## La transizione di fase martensitica nelle leghe a memoria di forma

### 5.1 Fenomenologia delle leghe a memoria di forma

Le leghe a memoria di forma (o brevemente *SMA* da *Shape memory alloys*) sono una classe di leghe metalliche che possono subire una transizione di fase strutturale (transizione martensitica) indotta dalla sforzo e allo stesso tempo hanno la capacità di ‘ricordare’ deformazioni permanenti quando riscaldati al di sopra di una certa temperatura. La più nota lega a memoria di forma è la lega *NiTi*, detta *Nitinol*. È su tale materiale che è stata per la prima volta osservata la proprietà della memoria di forma da *Buehler* nei primi anni sessanta [36]. Aggiungendo un terzo elemento alla lega *NiTi* si ottengono molte varianti con proprietà diverse (*NiTiCu*, *TiNiZr*, *TiNiPd*,...). Un'altra classe di leghe a memoria di forma sono quelle a base di rame (*CuZn*, *CuAl*, *CuAlNi*, *CuZnSn*,...).

Prima di descrivere le caratteristiche della transizione di fase martensitica,

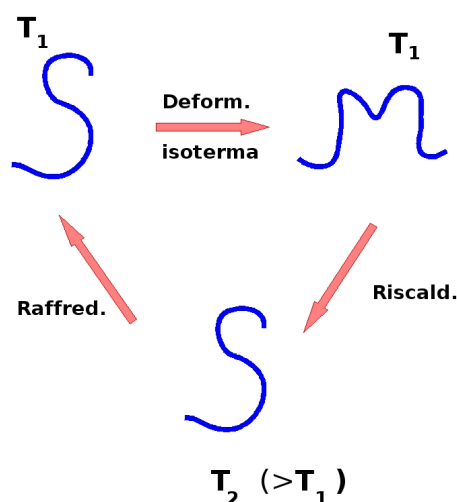


Figura 5.1: L'effetto memoria di forma

illustriamo brevemente cosa si intende per *memoria di forma*.

Questo è illustrato schematicamente in Fig.5.1. Si consideri una porzione, ad esempio filiforme, di Nitinol in una data conformazione a una temperatura  $T_1$  inferiore a una certa temperatura critica  $M_f$  (di cui si parlerà in seguito). Supponiamo ora che il materiale sia sottoposto a un carico esterno che ne modifichi la forma. Tale deformazione risulterà plastica, nel senso che permarrà anche dopo aver rimosso il carico esterno. Se ora si riscalda, senza carichi esterni, il campione oltre una certa temperatura  $A_f$ , esso assumerà (entro certi limiti) la forma iniziale. A questo punto, se di nuovo la temperatura viene riportata al valore iniziale  $T_1 < M_f$ , la forma rimane invariata. Il meccanismo responsabile dell'effetto di memoria (e di altre proprietà di cui parleremo, come la pseudoelasticità) è una *trasformazione di fase strutturale* del reticolo cristallino (inducibile da sforzo e/o temperatura) detta *transizione di fase martensitica*<sup>1</sup>. Dal punto di vista microscopico essa è caratterizzata dall'essere:

- *non-diffusiva*: gli atomi del reticolo cristallino si muovono su distanze

<sup>1</sup>Dal nome del metallurgista tedesco *A. Martens (1850-1914)*.

inferiori alle distanze interatomiche e in maniera coordinata, conservando i loro mutui legami; questo, tra l'altro, rende la transizione molto veloce;

- *distorcente* ('*displacive*'): la transizione è accompagnata da una distorsione della cella unitaria del reticolo cristallino (in opposizione alle 'shuffle transformations', in cui qualche atomo si muove all'interno della cella unitaria senza che essa si distorca esternamente: solo la simmetria interna del cristallo ne risulta modificata);
- *a dominanza deviatorica*: la distorsione del reticolo ha carattere prevalentemente deviatorico (rispetto al carattere volumetrico).

La transizione martensitica può essere indotta sia dalla temperatura che dallo sforzo. La fase di alta temperatura è detta *fase austenitica* o brevemente *austenite* (*A*)<sup>2</sup>, mentre quella di bassa temperatura è detta *fase martensitica* o brevemente *martensite* (*M*). Dal punto di vista macroscopico la transizione si caratterizza come:

- *transizione di prima specie*: in conseguenza di ciò la fase madre e la fase prodotto possono coesistere; in tal caso è presente *un piano invariante* o *habit plane*, cioè una superficie non distorta che separa le due fasi; vi è inoltre emissione di *calore latente* nel processo di transizione  $A \rightarrow M$  e assorbimento nella trasformazione inversa.
- *transizione con cambiamento di simmetria*: la fase *A* ha simmetria *maggiore* (dal punto di vista cristallografico) della fase *M*; ciò ha la conseguenza che la martensite si presenta in diverse *varianti* (3, 4, 6, 12, 24 a seconda dei materiali) corrispondenti alle diverse orientazioni che la cella distorta può assumere rispetto alla fase parente.

---

<sup>2</sup>Dal metallurgista inglese *W. C. Roberts-Austen (1843-1902)*. L'*austenite* propriamente detta è una soluzione solida di carbonio nel ferro (fino a circa il 2%), stabile ad alta temperatura (sopra i 723 °C).

Se  $\mathcal{P}_A$ ,  $\mathcal{P}_M$  sono i gruppi puntuali dei reticoli di austenite e martensite, allora  $\mathcal{P}_M \subset \mathcal{P}_A$  e

$$N = |\mathcal{P}_A/\mathcal{P}_M|$$

è il numero di varianti. Il modo in cui le varianti risultano ‘impacchettate’ determina la reale forma macroscopica del corpo (Fig.5.2). In particolare, la transizione termicamente indotta da  $A$  a  $M$  a carico esterno nullo avviene senza variazione di forma macroscopica e la fase martensitica corrispondente è detta ‘*twinned martensite*’ ( $M_t$ ): in essa le diverse varianti formano una complicata microstruttura (governata da precisi requisiti cristallografici) in cui si alternano strati di diverse varianti di martensite [37]. Se invece una sola variante è presente si parla di *martensite ‘detwinned’* ( $M_d$ ).

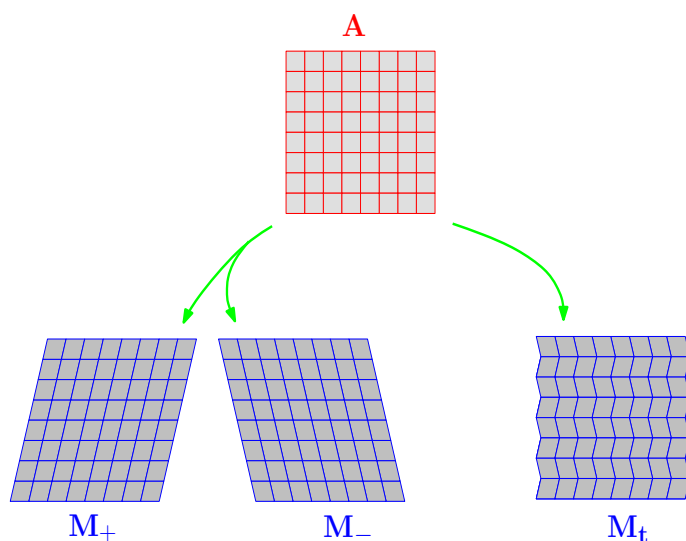


Figura 5.2: Illustrazione schematica delle conseguenze sulla forma macroscopica dell’esistenza di varianti martensitiche detwinned e del twinning, nel caso di due sole varianti di martensite  $M_{\pm}$

Descriviamo ora la fenomenologia della transizione martensitica nei SMA [38]. In questi materiali la transizione martensitica è *rate-independent* e reversibile. Consideriamo la transizione  $A \rightarrow M$  indotta dalla temperatura a sforzo nullo (si veda Fig.5.3). Raffreddando il materiale a partire dalla fase

austenitica, si osserva che a una temperatura caratteristica  $M_s$  (*martensite-start-temperature*) inizia una graduale formazione della fase martensitica, nel senso che una frazione via via crescente di materiale si converte alla fase martensitica al decrescere della temperatura. Alla temperatura  $M_f < M_s$  (*martensite-finish-temperature*) viene completata la transizione di tutto il materiale alla fase martensitica. Si ricorda comunque che la transizione di una porzione omogenea di materiale da una fase all'altra è praticamente istantanea. Consideriamo ora il processo di riscaldamento della martensite a partire dalla temperatura  $\theta < M_f$ . Nessuna trasformazione avviene finché la temperatura non supera una certa temperatura  $A_s > M_s$  (*austenite-start-temperature*). Quando si supera  $A_s$  una frazione crescente di martensite è convertita in austenite, finché tutto il materiale raggiunge la fase austenitica per temperature al disopra di una temperatura  $A_f > A_s$  (*austenite-finish-temperature*). Dal punto di vista termodinamico le due fasi hanno uguale energia libera a una *temperatura di equilibrio*  $\theta_0$  tale che  $M_s < \theta_0 < A_s$ . Il fatto che le transizioni  $A \rightarrow M$  e  $M \rightarrow A$  avvengano a temperature rispettivamente più basse e più alte di  $\theta_0$  è un fenomeno comune alle transizioni di fase del primo ordine, dove è necessaria una certa quantità di energia libera per la nucleazione e la crescita di una fase nell'altra. Nella descrizione mediante il funzionale di energia libera di Landau questo si manifesta nella barriera di potenziale che separa i due minimi. Nel caso della transizione acqua-ghiaccio, per esempio, assistiamo ai fenomeni del surriscaldamento del ghiaccio a temperature superiori a  $0^\circ\text{C}$  e di sottoraffreddamento dell'acqua a temperature sotto gli zero gradi. Per la transizione martensitica vi è l'ulteriore complicazione che la transizione da una fase all'altra non avviene in maniera completa oltrepassando una *singola* temperatura, bensì gradualmente in un *intervallo* di temperature. Questo è dovuto principalmente al fatto che si tratta di una transizione solido-solido, anziché solido-liquido e ciò comporta che fenomeni abbastanza complessi intervengono a influenzare la transizione (dal punto di vista macroscopico) come difetti microstrutturali e grandezza dei grani, che influenzano appunto le temperature di trasformazione.

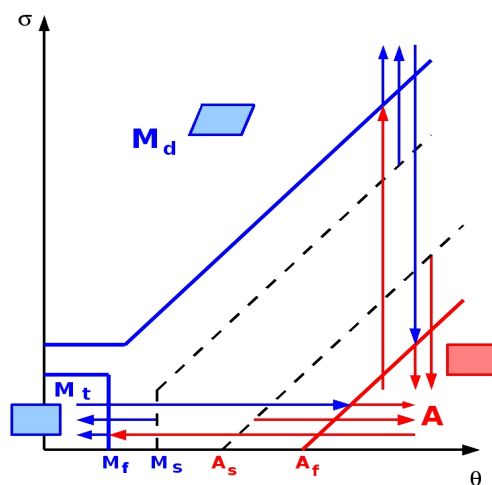


Figura 5.3: Diagramma di fase di uno SMA e fenomeni di isteresi nei processi di trasformazione

A causa del carattere distorto della transizione, lo sforzo gioca un ruolo molto importante nella transizione. In particolare la transizione può essere indotta dallo sforzo. Indicato con  $\sigma$  uno sforzo uniassiale applicato al materiale, possiamo definire le quattro temperature dipendenti dallo sforzo  $M_f(\sigma)$ ,  $M_s(\sigma)$ ,  $A_s(\sigma)$ ,  $A_f(\sigma)$  definite in modo del tutto analogo al caso  $\sigma = 0$ . Tali funzioni formano con buona approssimazione delle rette che caratterizzano il *diagramma di fase* del materiale. Il diagramma di fase riportato è attendibile finché gli sforzi applicati non sono tali da superare il limite di deformazione plastica di una delle due fasi.

Le proprietà meccaniche caratterizzanti gli SMA sono (come anticipato) *l'effetto memoria*, la *pseudoelasticità* e la *pseudoplasticità*. Consideriamo tali proprietà alla luce di quanto detto sulla transizione di fase martensitica e il diagramma di fase del materiale.

- *L'effetto memoria*. Consideriamo il ciclo delle quattro trasformazioni riportato nel diagramma di fase di Fig.5.4. Supponiamo che lo stato iniziale dell'oggetto sia caratterizzato da  $\theta < M_f$  e  $\sigma = 0$  in fase twinned



( $M_t$ ). La prima trasformazione (isoterma) produce la trasformazione  $M_d \rightarrow M_t$  con mutamento macroscopico di forma, dovuto essenzialmente alla conversione di certe varianti di martensite in altre (dal punto di vista microscopico si ha uno spostamento dei ‘*domain walls*’ fra le varianti); la nuova microstruttura (e la forma macroscopica) resta immutata dopo la rimozione del carico esterno (*fase 2*). L’effetto memoria si manifesta propriamente nella *fase 3* (di riscaldamento) in cui la trasformazione  $M_d \rightarrow A$  ripristina la stessa forma macroscopica iniziale, a dispetto di una diversa struttura microscopica: la fase austenitica riproduce la forma macroscopica che aveva la martensite twinned originaria. Nella successiva fase di raffreddamento si forma nuovamente la fase  $M_t$  senza variazione di forma macroscopica.

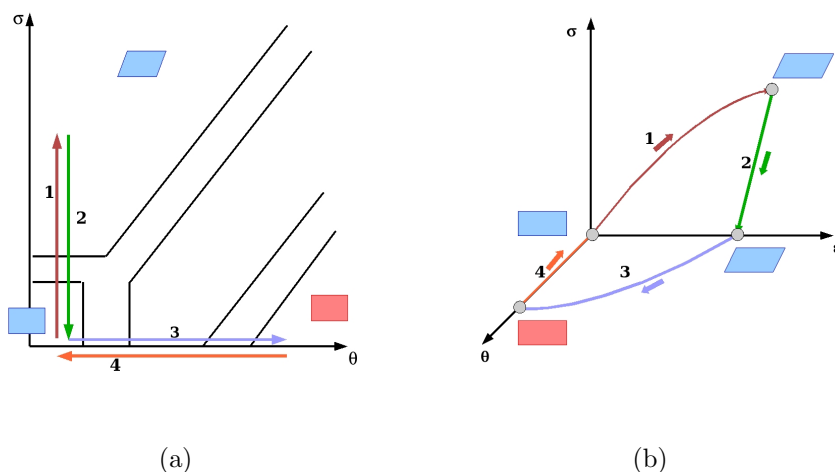


Figura 5.4: Diagramma di fase ed effetto memoria di forma

- *La pseudoelasticità.* È un fenomeno che si verifica al disopra della temperatura  $A_f$ . Consideriamo i diagrammi carico-deformazione alle varie temperature (Fig.5.5). L’effetto della transizione indotta dallo sforzo (per temperature maggiori di  $A_f$ ) è quello di generare un ciclo di isteresi. Poiché a sforzo nullo non si ha comunque deformazione residua si parla di appunto di pseudoplasticità. Dunque la pseudoplasticità

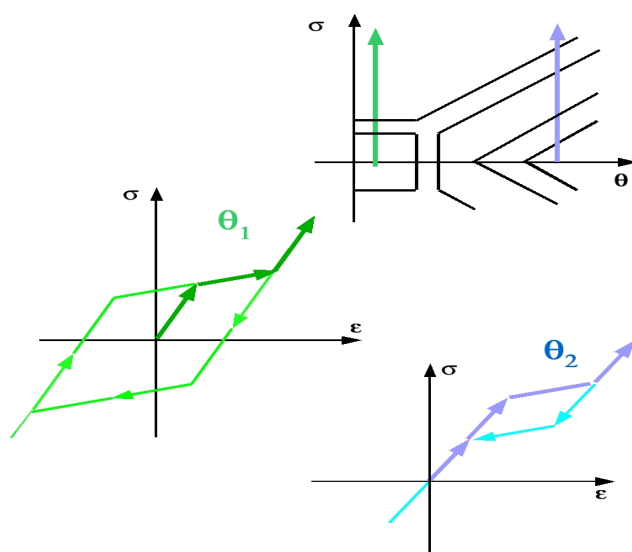


Figura 5.5: Diagrammi carico-deformazione a temperature  $\theta_1 < M_f$  e  $\theta_2 > A_f$ . Il ciclo in blu a temperatura  $\theta_2$  rappresenta il fenomeno della pseudolelasticità, mentre il ciclo in verde schematizza l'effetto plasticità.

è il fenomeno correlato alla trasformazione  $A \rightarrow M_d$  a temperature maggiori di  $A_f$  la quale provoca larghe deformazioni inelastiche, che tuttavia si annullano a sforzo nullo (a causa della trasformazione inversa  $M_d \rightarrow A$ )

- *La pseudoplasticità.* Questo termine si riferisce al fenomeno di isteresi che ha luogo a temperature minori di  $M_f$  (Fig.5.5). In questo caso a sforzo nullo rimane la deformazione residua, da cui il nome di pseudo-plasticità. In effetti, a basse temperature, la deformazione è causata dal fenomeno (non elastico) del movimento delle pareti dei domini che separano varianti diverse di martensite.

## 5.2 Modellizzazione alla Ginzburg-Landau

Le proprietà termomeccaniche degli SMA dipendono, come abbiamo visto, da una transizione di fase strutturale. Per questo, accanto a modelli

matematici che si rifanno all'impostazione generale della plasticità [39, 40], sono stati proposti diversi modelli che tengono conto esplicitamente della transizione di fase sottostante, in particolare mediante modelli di Ginzburg-Landau [41, 42, 43, 44, 45, 46].

Il modello che qui viene proposto rientra appunto in questa classe e si può considerare un'altra applicazione dell'approccio descritto nel secondo capitolo. Esso accoppia le equazioni classiche della meccanica dei continui (equazione del moto e di bilancio dell'energia) con un'equazione di Ginzburg-Landau dipendente dal tempo sul parametro d'ordine.

Il diagramma di fase che discende dalla nostra scelta dell'energia libera riproduce le caratteristiche principali del diagramma di fase che si osserva nei campioni macroscopici reali e che abbiamo descritto precedentemente. Esso risulta tuttavia semplificato rispetto a quello reale per il fatto che le linee di 'inizio' e 'fine' transizione sono identificate. (In effetti il 'diagramma di fase' è ricavato dall'energia libera considerando la stabilità di fasi *omogenee*, cioè con parametro d'ordine uniforme.)

Descriveremo dapprima un modello unidimensionale, cioè un modello in cui sono prese in considerazione solo deformazioni e sforzi uniassiali. La struttura dei minimi dell'energia libera permette di dimostrare un teorema di massimo per il campo di fase: in tal modo il parametro d'ordine varia in un intervallo limitato i cui estremi corrispondono a fasi determinate del sistema.

Proporremo poi diverse possibili generalizzazioni del modello al caso tridimensionale.

### 5.2.1 Modello unidimensionale

Considereremo il caso più semplice in cui intervengono due varianti di martensite  $M_{\pm}$  con deformazioni uguali e opposte [41]. Introduciamo il parametro d'ordine  $\varphi$  in modo da individuare tre fasi distinte  $M_-, A, M_+$  in corrispondenza rispettivamente dei valori di equilibrio  $\varphi = -1, 0, +1$ .

Il tensore di deformazione del materiale è scritto nella forma

$$\boldsymbol{\varepsilon} = \varepsilon(x)\boldsymbol{\varepsilon}_t$$

dove  $\boldsymbol{\varepsilon}_t$  è un tensore costante di modulo unitario, mentre  $\varepsilon(x)$  è una variabile scalare che dipende da una sola coordinata spaziale (sarà  $\varepsilon$  a contenere il fattore dimensionale, mentre  $\boldsymbol{\varepsilon}_t$  è adimensionale). Allo stesso modo, nel nostro modello unidimensionale lo sforzo verrà scritto come

$$\boldsymbol{\sigma} = \sigma(x)\boldsymbol{\varepsilon}_t.$$

Il modello si basa essenzialmente sul legame costitutivo fra sforzo, deformazione e parametro d'ordine della forma seguente

$$\varepsilon = \lambda\boldsymbol{\sigma} + \varepsilon_0 g(\varphi), \quad (5.1)$$

dove  $g$  è una funzione che sarà specificata in seguito. Questa formula esprime la deformazione del materiale come somma di un contributo elastico e di un contributo legato alla fase del materiale.

Descriviamo ora il funzionale del parametro d'ordine che guida la transizione.

### 5.2.2 Funzionale di energia libera di Landau

Il funzionale di energia libera di Landau del modello è definito da  $\mathcal{F} = \int \hat{\psi}(\varphi, \nabla\varphi, \theta, \boldsymbol{\sigma}) d^3x$  (conservando per ora la notazione tridimensionale), dove  $\hat{\psi}$  è della forma

$$\hat{\psi}(\theta, \boldsymbol{\sigma}, \varphi, \nabla\varphi) = \hat{\psi}_0(\theta) - \frac{1}{2}\boldsymbol{\sigma} : (\boldsymbol{\lambda}\boldsymbol{\sigma}) + \frac{\kappa}{2}|\nabla\varphi|^2 + f_1(\varphi, \theta) - \boldsymbol{\sigma} : (\boldsymbol{\varepsilon} - \boldsymbol{\lambda}\boldsymbol{\sigma})f_2(\varphi) \quad (5.2)$$

e  $\boldsymbol{\lambda}$  è un tensore di rango quattro (cedevolezza elastica). Notare che, secondo la nostra ipotesi costitutiva,  $\boldsymbol{\varepsilon} - \boldsymbol{\lambda}\boldsymbol{\sigma} \equiv \boldsymbol{\varepsilon}_p$  è la parte ‘plastica’ della deformazione, o meglio la *deformazione di trasformazione*, dovuta alla variazione di struttura microscopica. La densità di energia libera  $\hat{\psi}$  è propriamente un’energia libera *di Gibbs* ed è legata all’energia libera *di Helmholtz*  $\psi(\varphi, \nabla\varphi, \theta, \boldsymbol{\varepsilon})$  da una trasformazione di Legendre:

$$\hat{\psi} = \psi - \boldsymbol{\sigma} : \boldsymbol{\varepsilon}. \quad (5.3)$$

Si riconoscono i seguenti contributi

- $\hat{\psi}_0(\theta)$  è il contributo puramente termico;
- $\hat{\psi}_{el}(\boldsymbol{\sigma}) \equiv -\frac{1}{2}\boldsymbol{\sigma} : (\boldsymbol{\lambda}\boldsymbol{\sigma})$  è il contributo puramente elastico (lineare) ;
- $f_1(\varphi, \theta)$  è il contributo microscopico; genera le *transizioni indotte dalla temperatura*;
- $-f_2(\varphi)\boldsymbol{\sigma} : (\boldsymbol{\varepsilon} - \boldsymbol{\lambda}\boldsymbol{\sigma})$  è l'accoppiamento dello sforzo con la deformazione di trasformazione: genera le *trasformazioni di fase indotte dallo sforzo*.

Per esplicitare le funzioni  $f_1$  e  $f_2$  bisogna tener conto della caratteristica termodinamica fondamentale della transizione martensitica di essere *di prima specie*. Inoltre, supponendo che le varianti  $M_{\pm}$  siano associate a deformazioni di trasformazione  $(\boldsymbol{\varepsilon} - \boldsymbol{\lambda}\boldsymbol{\sigma}) = \pm\boldsymbol{\varepsilon}_0$  uguali e opposte e che, in assenza di sforzo, debbano avere uguali energie libere, devono essere soddisfatti i seguenti requisiti

- $\hat{\psi}$  ha *minimi solo in*  $\varphi = 0, \pm 1$  (transizione di primo ordine);
- $f_1$  è *simmetrica in*  $\varphi$  e ha fino a 3 minimi locali in  $\varphi = \pm 1, 0$  (ma non altrove);
- $f_2$  è *monotona e antisimmetrica* e

$$f_2(0) = 0, \quad f_2(\pm 1) = \pm 1.$$

Abbiamo considerato due possibili forme per l'energia libera.

### 5.2.3 Primo modello

La prima espressione dell'energia libera che abbiamo considerato, conforme ai precedenti requisiti, è quella definita dalle funzioni seguenti

$$f_1(\varphi, \theta) = \frac{A(\theta)}{2}\varphi^2 + (3B(\theta) - A(\theta))\varphi^4 + \frac{1}{2}(A(\theta) - 4B(\theta))\varphi^6, \quad (5.4)$$

$$f_2(\varphi) = \text{sgn}(\varphi) \left[ \frac{a}{2}\varphi^2 + (3 - a)\varphi^4 + \frac{1}{2}(a - 4)\varphi^6 \right] \quad (5.5)$$

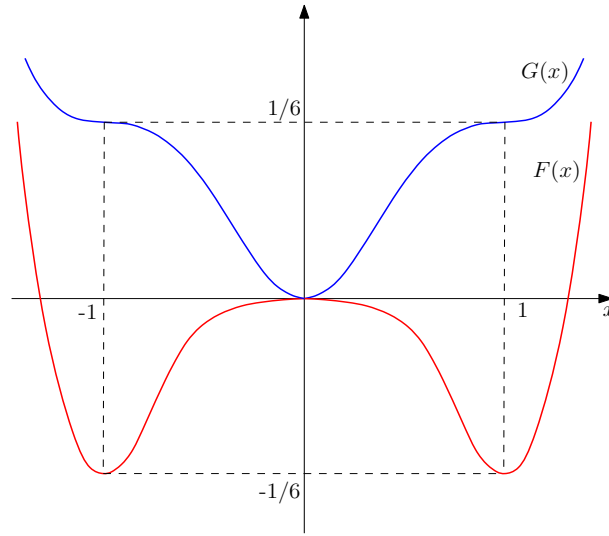


Figura 5.6: I potenziali  $F$  e  $G$  di eq. (5.7)

dove

$$A(\theta) = A_0(\theta - \theta_c), \quad B(\theta) = z(\theta - \theta_e), \quad \theta_c < \theta_e$$

Notare

$$\theta = \theta_e \Rightarrow B(\theta) = 0 \Rightarrow f_1(\theta_e, 1) = f_2(\theta_e, 0);$$

$\theta_e$  è detta *temperatura di equilibrio*.

Per illustrare come dipende la struttura dei massimi e dei minimi dai parametri  $\sigma = \sigma : \varepsilon_t$ ,  $\theta$ , è più utile considerare  $\hat{\psi}$  nella forma

$$\hat{\psi} = \alpha(\theta, \sigma, \text{sgn}(\varphi)) \cdot F(\varphi) + \beta(\theta, \sigma, \text{sgn}(\varphi)) \cdot G(\varphi) \quad (5.6)$$

con

$$F(x) = -\frac{1}{2}x^4 + \frac{1}{3}x^6, \quad G(x) = \frac{1}{2}x^2 - \frac{1}{2}x^4 + \frac{1}{6}x^6. \quad (5.7)$$

La struttura dei minimi di  $\psi$  è regolata dai segni di  $\alpha$  e  $\beta$ :

$$\begin{aligned} \alpha(\theta, \sigma, \text{sgn}(\varphi)) &= (A_0 - 6z) \cdot (\theta - \theta_c) - (a - 6) \text{sgn}(\varphi) \cdot \sigma \\ \beta(\theta, \sigma, \text{sgn}(\eta)) &= A_0(\theta - \theta_c) - a \cdot \text{sgn}(\varphi) \cdot \sigma \end{aligned}$$

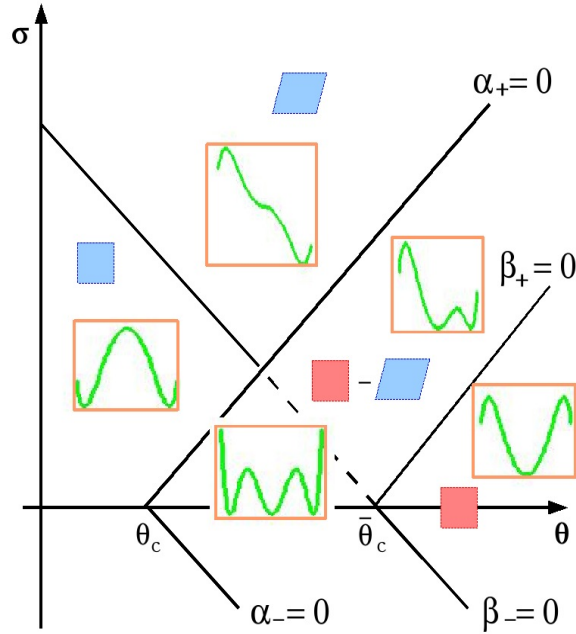


Figura 5.7: La struttura dei massimi e dei minimi dell'energia libera (5.4)-(5.5)

Quando  $\alpha_{\pm}(\theta, \sigma) \equiv \alpha(\theta, \sigma, \pm)$  è positivo si ha un minimo relativo in  $\varphi = \pm 1$  e si ha un massimo relativo quando è negativo; similmente, quando  $\beta$  è positivo (negativo) si ha un minimo (massimo) relativo in  $\varphi = 0$ . È quindi molto facile descrivere la struttura dei massimi e dei minimi dell'energia libera come funzione di  $\varphi$  al variare dei parametri  $\theta$  e  $\sigma = \sigma : \varepsilon_t$ . Nella figura seguente rappresentiamo la struttura dei minimi e dei massimi dell'energia libera. Il diagramma di fase associato al modello è costruito seguendo il semplice criterio seguente: in una regione del piano  $(\theta, \sigma)$  le fasi di equilibrio (eventualmente multiple) sono quelle associate ai *minimali relativi* dell'energia libera, senza riguardo all'altezza relativa dei vari minimi.

Nella regione del piano dove l'unico minimo è quello centrale ( $\varphi = 0$ ) il sistema si trova nella fase austenitica (schematizzata con un rettangolo rosso). Nella regione in cui vi sono due minimi relativi (eventualmente di diversa

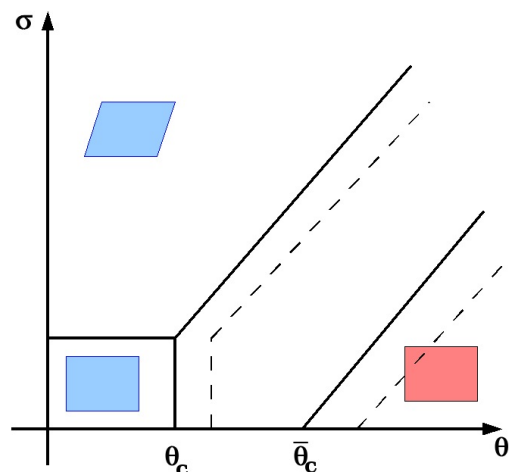


Figura 5.8: Diagramma di stato semplificato in cui le linee di inizio-transizione e fine-transizione sono sovrapposte

altezza se  $\sigma \neq 0$ ) in  $\varphi = \pm 1$  il sistema si trova nella fase di martensite twinned (nel senso che entrambi le varianti *possono* essere presenti), che abbiamo indicato schematicamente con un rettangolo blu. Nella regione in cui vi è un solo minimale ed è diverso da  $\varphi = 0$  (ad esempio in  $\varphi = 1$ ) si trova martensite detwinned, indicata con un rombo blu. Vi sono poi zone intermedie con presenza di austenite e due varianti di martensite, oppure austenite e una sola variante di martensite. Confrontiamo tale diagramma di fase col diagramma fenomenologico semplificato di Fig.5.8

Questa scelta dei potenziali è simile a quella che si trova nel lavoro [44, 45]. Accanto alla caratteristica pregevole di avere minimali solo nei punti  $\varphi = 0, \pm 1$ , vi è però, dal nostro punto di vista, un difetto inerente al fatto che per certi valori dei parametri  $\theta$  e  $\sigma$  i punti estremi dell'intervallo  $[-1, 1]$  possono divenire punti di *massimo relativo*. Nel proporre un modello dinamico in cui il parametro di fase segue una cinetica del primo ordine di rilassamento del funzionale di energia libera, la presenza di massimi in  $\pm 1$  determina una instabilità dell'evoluzione verso le regioni  $\varphi > 1$  o  $\varphi < -1$ , che



ovviamente sono prive di significato dal punto di vista fisico. Pertanto usando questa forma di energia libera, occorre imporre come vincolo esterno che l'evoluzione del parametro d'ordine rimanga costretta nell'intervallo  $[-1, 1]$ . Adotteremo invece nel seguito una diversa forma dei potenziali che evitino tale inconveniente.

### 5.2.4 Seconda scelta di $\hat{\psi}$

La forma alternativa dell'energia libera che abbiamo annunciato dovrà conservare per tutti i valori dei parametri sempre dei minimi in  $\varphi = \pm 1$  ed essere crescente per  $\varphi > 1$ , decrescente per  $\varphi < -1$ . In tal modo l'instabilità di una fase rispetto a un'altra sarà definita in termini di differenza fra i rispettivi valori di energia libera e dell'altezza della 'barriera di potenziale' da superare per passare da una fase all'altra: in questo senso la distinzione fra le varie zone di stabilità è meno netta e ha un carattere più convenzionale rispetto a quello adottato nel caso precedente. Abbiamo considerato la seguente energia libera [47]

$$\begin{aligned} \hat{\psi}(\theta, \sigma, \varphi, \nabla\varphi) &= \hat{\psi}_0(\theta) - \frac{\lambda}{2}\sigma^2 + \frac{\kappa}{2}|\nabla\varphi|^2 + 2A\theta_0 F(\varphi) + \\ &+ (B\hat{\theta} - 6\varepsilon_0\sigma \operatorname{sign}(\varphi))G(\varphi), \end{aligned} \quad (5.8)$$

dove

$$F(x) = \frac{1}{6}x^6 - \frac{1}{4}x^4, \quad G(x) = \frac{1}{6} \wedge \left( \frac{1}{6}x^6 - \frac{1}{2}x^4 + \frac{1}{2}x^2 \right). \quad (5.9)$$

La forma di tali potenziali è rappresentata in Fig.5.9.

Si verifica facilmente che la funzione

$$W(x) = a F(x) + [b + c \operatorname{sign}(x)] G(x), \quad a > 0, \quad b, c \in \mathbb{R}$$

mantiene i minimi relativi sempre in  $x = \pm 1$  and  $x = 0$ . Ne segue che l'energia libera proposta, per ogni valore dei parametri  $\sigma, \theta$  ( $\theta > 0$ ) ha minimali solo in  $\varphi = 0, \pm 1$ , che corrispondono alle tre fasi possibili. Si nota pure che

$$W'(x) < 0 \quad \text{per } x < -1 \quad \text{e} \quad W'(x) > 0 \quad \text{per } x > 1. \quad (5.10)$$

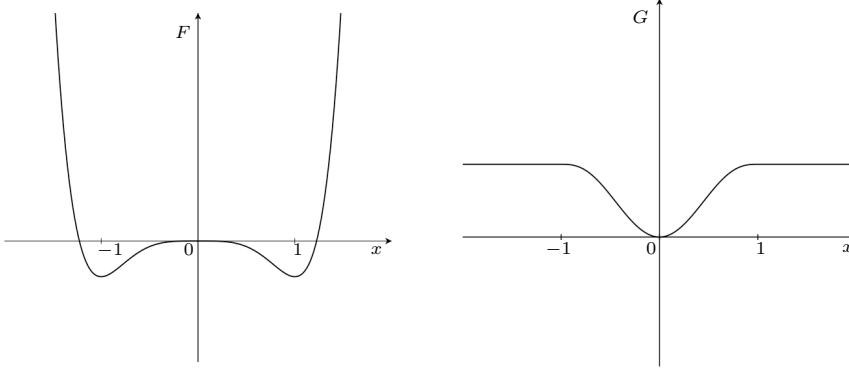


Figura 5.9: Grafici delle funzioni  $F, G$  di eq. (5.9).

Quindi l'energia  $\hat{\psi}$  è crescente per  $\varphi > 1$  e decrescente per  $\varphi < -1$ , tendendo a  $+\infty$  per  $x \rightarrow \pm\infty$ , qualsiasi siano i valori di  $(\theta, \sigma)$ .

La funzione  $G$  è di classe  $C^1$  e polinomiale a tratti; la ragione per cui non si è scelta una funzione genuinamente polinomiale come  $\tilde{G}(x) = \frac{1}{6}x^6 - \frac{1}{2}x^4 + \frac{1}{2}x^2$  al posto di  $G$  è che la condizione (5.10) non sussisterebbe per certi valori di  $b, c$  e la funzione  $W$  tenderebbe a  $-\infty$  per  $x \rightarrow \infty$  o  $x \rightarrow -\infty$ . Questo non ci consentirebbe di dimostrare un teorema di massimo sull'equazione di evoluzione di  $\varphi$ .

Infine la funzione della temperatura  $\hat{\theta}$  è definita come

$$\hat{\theta} = \max\{\theta, \theta_M\}, \quad (5.11)$$

dove  $\theta_M$  è una temperatura costante tale che  $0 < \theta_M < \theta_0$ , il cui significato sarà specificato in seguito.

Analizziamo il diagramma di fase che si ottiene dall'espressione (5.8) dell'energia libera. Come già detto, i punti  $\varphi = 0, \pm 1$  sono minimi locali per tutti i valori dei parametri. Innanzitutto

$$\hat{\psi}(\theta, \sigma, 1) \geq \hat{\psi}(\theta, \sigma, -1) \quad \text{se e solo se} \quad \sigma \geq 0.$$

Esaminiamo dunque l'altezza dei minimi in  $\varphi = \pm 1$  rispetto al minimo in  $\varphi = 0$  in cui  $\hat{\psi} = \hat{\psi}_0$ . Abbiamo

$$\hat{\psi}(\theta, \sigma, \pm 1) \geq \hat{\psi}_0(\theta) \quad \text{se e solo se} \quad \theta_0 \leq \hat{\theta} \mp 6\varepsilon_0\sigma. \quad (5.12)$$

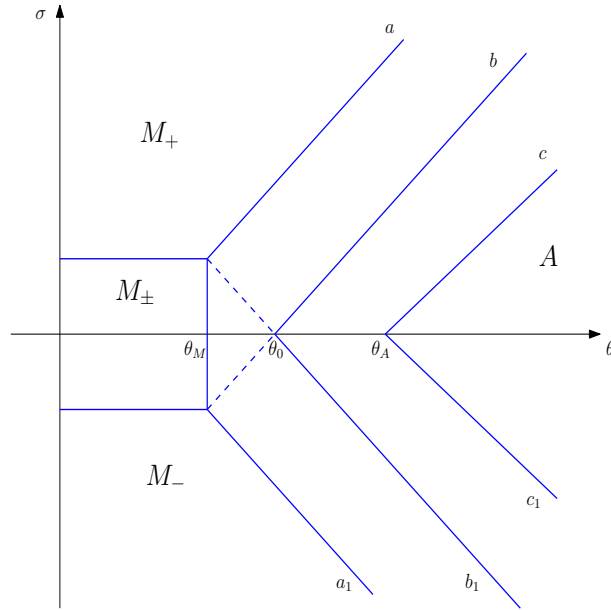


Figura 5.10: Diagramma di stato costruito a partire dall'energia libera (5.8)

Pertanto, se  $\theta > \theta_0$ , la regione del piano  $(\theta, \sigma)$  dove il minimo  $\varphi = 0$  è più profondo è rappresentata da

$$|\sigma| \leq \sigma_s = \frac{\theta - \theta_0}{6\varepsilon_0}, \quad (5.13)$$

cioè la regione simmetrica a forma di cuneo con vertice in  $(\theta_0, 0)$  di Fig.5.10.

Quando  $\theta_M < \theta < \theta_0$ , il minimo globale dell'energia libera è raggiunto in  $\varphi = 1$  se  $\sigma > 0$  oppure in  $\varphi = -1$  se  $\sigma < 0$ . Questa descrizione si riferisce agli stati di equilibrio stabili del sistema. D'altra parte le varie fasi sono sempre stati metastabili, in questa descrizione e in condizioni dinamiche ciò si manifesta nel fenomeno di isteresi per la transizione.

Consideriamo il caso  $\theta > \theta_0$  e  $\sigma > 0$ . Denotiamo con  $\sigma_{c1}$ ,  $\sigma_{c1} > \sigma_s$  il valore dello sforzo tale che il grafico dell'energia libera determina con l'asse delle ascisse due regioni con la medesima area (si veda Fig.5.11c).

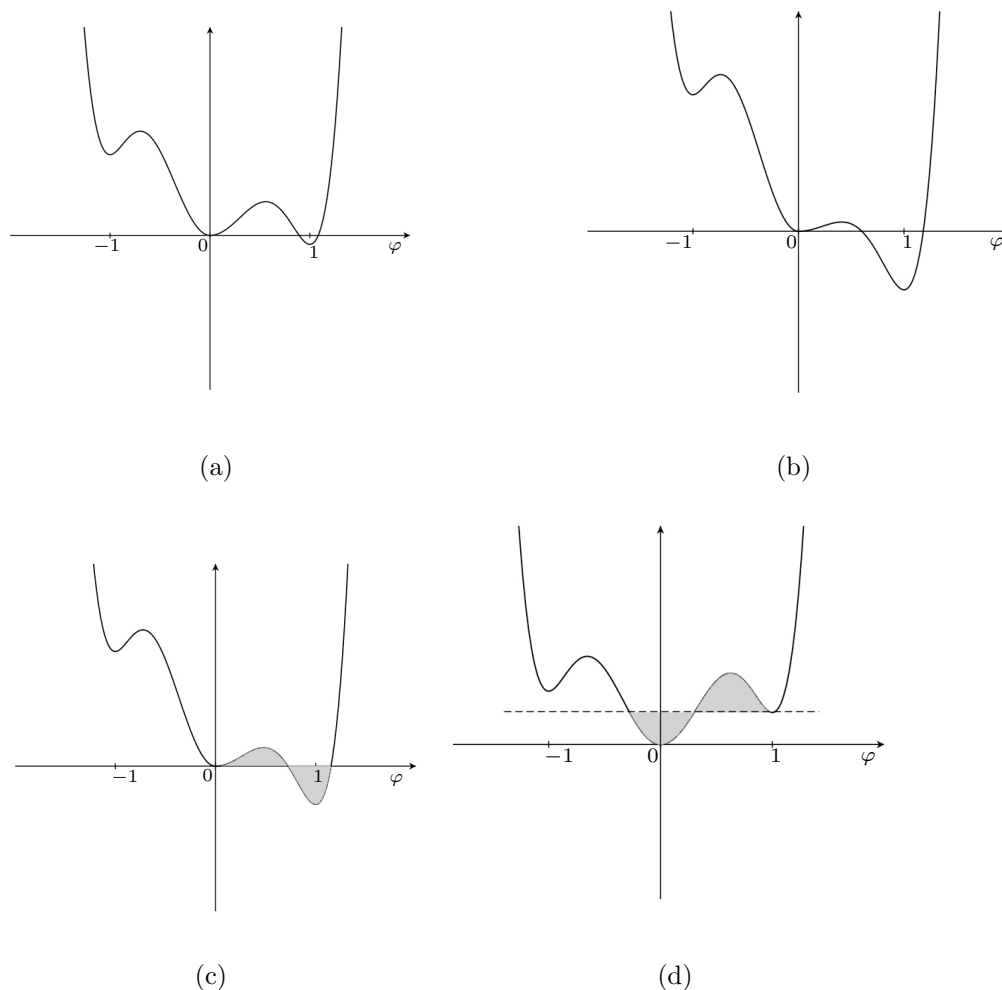


Figura 5.11: Grafici dell'energia libera a una temperatura fissata  $\theta > \theta_0$

Per spiegare il fenomeno dell'isteresi, esaminiamo la transizione ottenuta aumentando lo sforzo a temperatura fissate. Consideriamo un materiale nella fase austenitica ( $\varphi = 0$ ). Il minimo dell'energia libera è  $\varphi = 0$  finché  $\sigma = \sigma_s$ . Quando  $\sigma_s < \sigma < \sigma_{c1}$ , il minimo globale è  $\varphi = 1$  (si veda Fig.5.11a). Tuttavia, vi è inizialmente scarsa probabilità che una fluttuazione permetta di superare la barriera di potenziale passando nel nuovo minimo assoluto. Noi fisseremo il seguente criterio convenzionale per definire il momento in cui avviene la transizione durante il processo dinamico: la transizione (da

$A$  a  $M_+$ , in questo caso) avviene quando lo sforzo supera la soglia  $\sigma_{c1}$ , determinata attraverso la regola delle aree sopra definita. Perciò la linea di separazione delle due fasi è la linea  $a$  in Fig.5.10. Considerazioni simili ci permettono di determinare la linea  $c$  che separa le due fasi nella transizione da martensite ad austenite. Infatti, se il materiale è in fase martensitica e lo sforzo diminuisce, il minimale dell'energia libera si sposta in  $\varphi = 0$  quando  $\sigma = \sigma_s$ . Anche in questo caso assumiamo che la fase martensitica persista finché lo sforzo raggiunge il valore  $\sigma_{c2}$  per il quale le due regioni rappresentate in Fig.5.11d hanno la stessa area. Consideriamo ora la transizione indotta dalla temperatura a sforzo costante; in particolare supponiamo  $\sigma = 0$ . Se  $\theta > \theta_0$ , il materiale è nella fase austenitica, essendo il minimale assoluto in  $\varphi = 0$ . Diminuiamo ora la temperatura sotto il valore critico  $\theta = \theta_0$  al quale l'energia ammette tre minimali della stessa altezza (si veda Fig.5.12b). Quando  $\theta < \theta_0$  il minimo globale è raggiunto in  $\varphi = \pm 1$ . Provenendo dalla fase  $A$ , il materiale rimarrà in tale fase fino a che la temperatura non raggiunge un valore sufficientemente inferiore, che identifichiamo con  $\theta_M$ , in modo da soddisfare il criterio delle aree che abbiamo stabilito precedentemente come segnale per il cambiamento di fase. Dunque,  $\theta_M$  rappresenta il valore critico al quale le regioni in Fig.5.12c hanno ugual area. La transizione inversa a partire dalla fase martensitica nella regione  $\theta < \theta_0$ , avviene similmente quando la temperatura supera il valore di soglia  $\theta_{M2} > \theta_0$  (Fig.5.12d).

Le precedenti considerazioni possono essere riassunte dal diagramma di fase di figura 5.10.

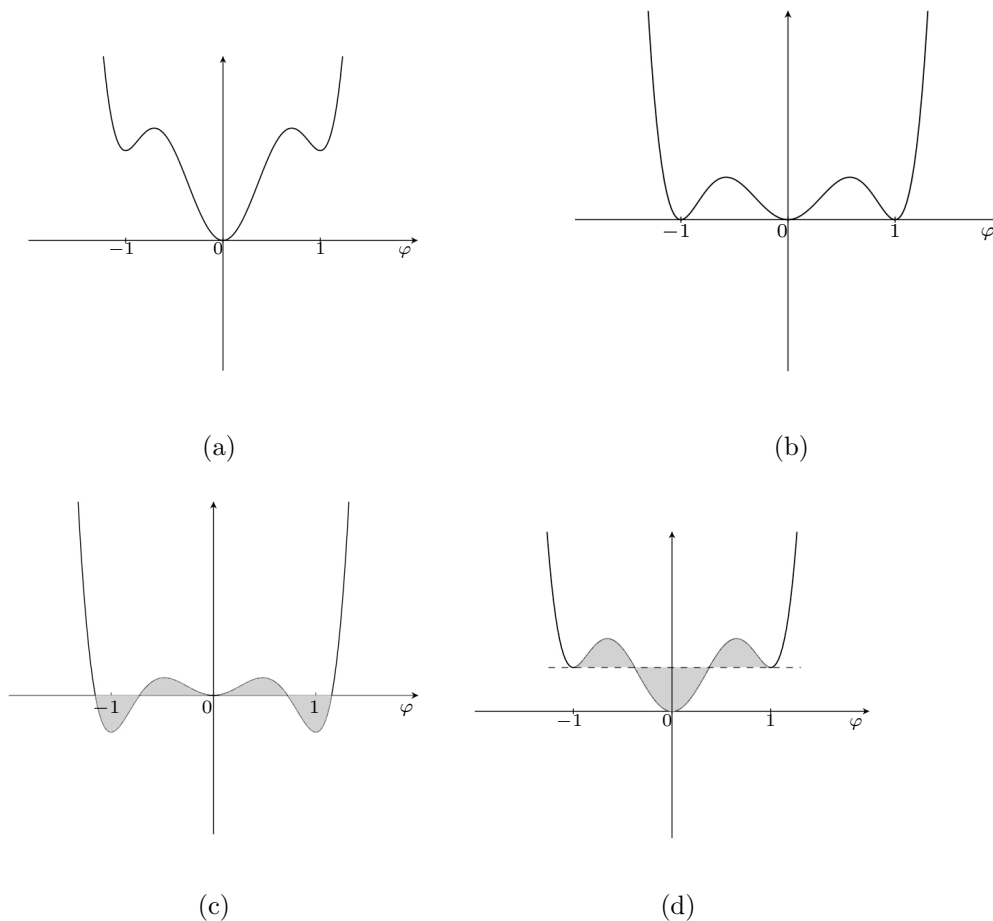


Figura 5.12: Grafici dell'energia libera a sforzo nullo e temperature differenti

### 5.2.5 Le equazioni evolutive

Il modello matematico che proponiamo per gli SMA accoppia la cinetica di fase con la termoelasticità e consta di tre equazioni di bilancio: l'equazione del parametro d'ordine, l'equazione del moto e l'equazione di bilancio dell'energia.

L'equazione sul parametro d'ordine è l'equazione di Ginzburg-Landau dipendente dal tempo riferita al funzionale della densità di energia libera di Gibbs

(5.8):

$$\beta\dot{\varphi} = \kappa\nabla^2\varphi - \frac{\partial\hat{\psi}}{\partial\varphi}, \quad \beta > 0. \quad (5.14)$$

Tale equazione è considerata la specificazione costitutiva della equazione di bilancio della struttura d'ordine discussa nel Capitolo 2:

$$k = \nabla \cdot \mathbf{p} + \varsigma, \quad (5.15)$$

con

$$k = \beta\dot{\varphi} + \hat{\psi}_\varphi, \quad \mathbf{p} = \hat{\psi}_{\nabla\varphi}, \quad \varsigma = 0. \quad (5.16)$$

Come sappiamo, la potenza interna associata a questa equazione di bilancio è

$$\mathcal{P}_\varphi^i = k\dot{\varphi} + \mathbf{p} \cdot \nabla\dot{\varphi} = \beta\dot{\varphi}^2 + \hat{\psi}_\varphi\dot{\varphi} + \left(\frac{\kappa}{2}|\nabla\varphi|^2\right)'. \quad (5.17)$$

Tenendo conto della (5.8), possiamo esplicitare l'equazione del parametro d'ordine nel caso unidimensionale come segue

$$\beta\dot{\varphi} = \kappa\frac{\partial^2\varphi}{\partial x^2} - 2\theta_0 F'(\varphi) - [\hat{\theta} - 6\varepsilon_0\sigma \operatorname{sign}(\varphi)]G'(\varphi). \quad (5.18)$$

Questa equazione è completata con le condizioni al bordo omogenee di Neumann, tipiche nel contesto delle transizioni di fase:

$$\frac{\partial\varphi}{\partial x}(0, t) = \frac{\partial\varphi}{\partial x}(\ell, t) = 0. \quad (5.19)$$

Il teorema seguente prova la limitatezza del parametro d'ordine come conseguenza delle equazioni (5.18)-(5.19).

**Teorema 5.2.1.** *Sia  $\varphi$  soluzione di (5.18) con condizioni al bordo (5.19) e dato iniziale  $\varphi_0(x)$  tale che  $|\varphi_0(x)| \leq 1$ , a.e.  $x \in (0, \ell)$ . Allora*

$$|\varphi(x, t)| \leq 1, \quad (5.20)$$

a.e.  $x \in (0, \ell)$  per ogni  $t > 0$ .

*Dim* Moltiplichiamo (5.18) per  $\varphi$ , ottenendo così

$$\beta\dot{\varphi}\varphi = \kappa\varphi\frac{\partial^2\varphi}{\partial x^2} - 2\theta_0\varphi F'(\varphi) - [\hat{\theta} - 6\varepsilon_0\sigma \operatorname{sign}(\varphi)]\varphi G'(\varphi). \quad (5.21)$$

Usando l'identità

$$\frac{\partial^2 \varphi^2}{\partial x^2} = 2 \left( \frac{\partial \varphi}{\partial x} \right)^2 + 2\varphi \frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2},$$

da (5.21), otteniamo

$$\frac{\beta}{2} \frac{\partial}{\partial t} (\varphi^2 - 1) = \frac{\kappa}{2} \frac{\partial^2}{\partial x^2} (\varphi^2 - 1) - \left( \frac{\partial \varphi}{\partial x} \right)^2 - 2\theta_0 \varphi F'(\varphi) - [\hat{\theta} - 6\varepsilon_0 \sigma \operatorname{sign}(\varphi)] \varphi G'(\varphi).$$

Sia  $\chi = \varphi^2 - 1$  e  $\chi_+ = \max\{\chi, 0\}$ . Moltiplicando la relazione precedente per  $\chi_+$  e integrando su  $(0, \ell)$  si ricava

$$\begin{aligned} & \int_0^\ell \left[ \frac{\beta}{2} \chi_+ \frac{\partial \chi}{\partial t} + \frac{\kappa}{2} \frac{\partial \chi}{\partial x} \frac{\partial \chi_+}{\partial x} \right] dx \\ & \leq \int_0^\ell [-2\theta_0 \varphi F'(\varphi) - \hat{\theta} \varphi G'(\varphi) + 6\varepsilon_0 \sigma \operatorname{sign}(\varphi) \varphi G'(\varphi)] \chi_+ dx. \end{aligned} \quad (5.22)$$

Per le definizioni di  $F$  e  $G$ , la disuguaglianza (5.22) si può riscrivere come

$$\frac{\beta}{2} \frac{d}{dt} \int_0^\ell \chi_+^2 dx + \frac{\kappa}{2} \int_0^\ell \left( \frac{\partial \chi_+}{\partial x} \right)^2 dx \leq -\theta_0 \int_0^\ell \varphi^2 \chi_+^2 dx. \quad (5.23)$$

Pertanto

$$\frac{d}{dt} \int_0^\ell \chi_+^2 dx \leq 0. \quad (5.24)$$

L'assunzione sui dati iniziali implica

$$\chi_+(x, t) \leq \chi_+(x, 0) = 0,$$

per ogni  $t > 0$ , provando la tesi.  $\square$

### 5.2.6 Equazione del moto

L'equazione di bilancio dell'impulso di un mezzo continuo omogeneo si scrive

$$\ddot{\mathbf{u}} = \nabla \cdot \boldsymbol{\sigma} + \mathbf{b}, \quad (5.25)$$

dove  $\mathbf{u}$  è il campo degli spostamenti, legato al tensore di deformazione linearizzato mediante

$$\boldsymbol{\varepsilon} = \frac{1}{2} [\nabla \mathbf{u} + (\nabla \mathbf{u})^T]$$



e  $\mathbf{b}$  è il campo delle forze esterne.

Nel nostro caso unidimensionale

$$\varepsilon = \frac{\partial u}{\partial x}, \quad \sigma = \boldsymbol{\sigma} \cdot \boldsymbol{\varepsilon}_t = \sigma(x)$$

e (5.25) si riduce a

$$\ddot{u} = \frac{\partial \sigma}{\partial x} + b. \quad (5.26)$$

Ricordiamo inoltre la relazione costitutiva dello sforzo con cui il parametro d'ordine viene accoppiato alla deformazione. Con la nostra scelta dell'energia libera, essa è data da

$$\varepsilon = -\frac{\partial \hat{\psi}}{\partial \sigma} = \lambda \sigma + 6\varepsilon_0 \text{sign}(\varphi) G(\varphi), \quad (5.27)$$

### 5.2.7 Equazione del calore

Per scrivere l'equazione di bilancio dell'energia, ricordiamo le espressioni delle potenze interne associate al bilancio dell'impulso e al bilancio della struttura d'ordine.

$$\mathcal{P}_m^i = \sigma \dot{\varepsilon} = \lambda \sigma \dot{\sigma} + 6\varepsilon_0 \sigma \text{sign}(\varphi) G'(\varphi) \dot{\varphi}, \quad (5.28)$$

$$\mathcal{P}_\varphi^i = \beta \dot{\varphi}^2 + 2\theta_0 F'(\varphi) \dot{\varphi} + [\hat{\theta} - 6\varepsilon_0 \sigma \text{sign}(\varphi)] G'(\varphi) \dot{\varphi} + \left( \frac{\kappa}{2} |\nabla \varphi|^2 \right) \dot{\varphi}. \quad (5.29)$$

Sostituendo tali espressioni nella Prima Legge

$$\dot{e} = \mathcal{P}_m^i + \mathcal{P}_\varphi^i - \nabla \cdot \mathbf{q} + r \quad (5.30)$$

otteniamo

$$\dot{e} = \frac{d}{dt} \left[ \frac{\lambda}{2} \sigma^2 + \frac{\kappa}{2} |\nabla \varphi|^2 + 2\theta_0 F(\varphi) \right] + \hat{\theta} \dot{G}(\varphi) + \beta \dot{\varphi}^2 + h. \quad (5.31)$$

Dobbiamo fornire ora una espressione costitutiva per l'energia interna. Dedurremo tale espressione, partendo dal presupposto che la densità di energia  $\hat{\psi}$  che abbiamo usato per costruire il funzionale di Ginzburg-Landau rappresenti l'energia libera di Gibbs (come indicato all'inizio) e di conseguenza  $\psi = \hat{\psi} + \boldsymbol{\sigma} : \boldsymbol{\varepsilon}$  l'energia libera di Helmholtz. In tal caso, si ha per definizione,

$$e = \psi + \theta \eta,$$

dove  $\eta$  è l'entropia. Per le (5.3), (5.8), abbiamo

$$\psi = \hat{\psi}_0(\theta) + \frac{\lambda}{2}\sigma^2 + \frac{\kappa}{2}|\nabla\varphi|^2 + 2\theta_0 F(\varphi) + \hat{\theta}G(\varphi).$$

L'espressione dell'entropia è data da

$$\eta = -\frac{\partial\psi}{\partial\theta} = -\hat{\psi}'_0(\theta) - H(\theta - \theta_M)G(\varphi), \quad (5.32)$$

dove  $H$  è la funzione gradino di Heavside, definita da

$$H(x) = \begin{cases} 0 & \text{se } x < 0, \\ 1 & \text{se } x \geq 0. \end{cases} \quad (5.33)$$

Questa espressione per l'entropia è fatta in vista della verifica della Seconda Legge, che vedremo più avanti. Pertanto, l'energia interna è data da

$$e = \psi - \theta\eta = e_0(\theta) + \frac{\lambda}{2}\sigma^2 + \frac{\kappa}{2}|\nabla\varphi|^2 + 2\theta_0 F(\varphi) + \theta_M H(\theta_M - \theta)G(\varphi), \quad (5.34)$$

dove

$$e_0(\theta) = \hat{\psi}_0(\theta) - \theta\hat{\psi}'_0(\theta).$$

Sostituendo in (5.31), insieme alla relazione costitutiva di Fourier per il flusso di calore, otteniamo infine l'equazione sulla temperatura:

$$e_\theta\dot{\theta} - \theta H(\theta - \theta_M)\dot{G}(\varphi) - \beta\dot{\varphi}^2 = \frac{\partial}{\partial x} \left[ k(\theta) \frac{\partial\theta}{\partial x} \right] + r, \quad (5.35)$$

dove, denotando con  $\delta$  la misura di Dirac,  $e_\theta$  è definito da

$$e_\theta = e'_0(\theta) + \theta_M \delta(\theta - \theta_M)G(\varphi).$$

Proviamo che il modello descritto da (5.18), (5.26) e (5.35) è consistente con la seconda legge della termodinamica nella forma della disuguaglianza di Clausius-Duhem

$$\dot{\eta} \geq -\nabla \cdot \left( \frac{\mathbf{q}}{\theta} \right) + \frac{r}{\theta}.$$

Usando (5.30), possiamo anche scriverla come

$$\theta\dot{\eta} \geq \frac{\mathbf{q}}{\theta} \cdot \nabla\theta + \dot{e} - \mathcal{P}_m^i - \mathcal{P}_\varphi^i. \quad (5.36)$$

Allora, grazie a (5.28), (5.29) e (5.34) per  $\mathcal{P}_m^i$ ,  $\mathcal{P}_\varphi^i$ ,  $\mathbf{q}$  e  $e$ , la precedente disuguaglianza si riduce a

$$\theta\dot{\eta} \geq -\frac{k(\theta)}{\theta}|\nabla\theta|^2 - \beta\dot{\varphi}^2 + e_\theta\dot{\theta} - \theta H(\theta - \theta_M)\dot{G}(\varphi). \quad (5.37)$$

Da ciò si vede che la scelta fatta per l'espressione costitutiva dell'entropia è in buona misura determinata dall'imposizione di tale disuguaglianza; con la nostra forma dell'entropia otteniamo

$$0 \geq -\frac{k(\theta)}{\theta}|\nabla\theta|^2 - \beta\dot{\varphi}^2,$$

che è soddisfatta per ogni processo.

### 5.2.8 Il problema differenziale

Sommarizziamo le relazioni dei paragrafi precedenti. Abbiamo ottenuto il seguente sistema di equazioni differenziali che governano l'evoluzione del materiale

$$\beta\dot{\varphi} = \kappa\frac{\partial^2\varphi}{\partial x^2} - 2\theta_0 F'(\varphi) - [\hat{\theta} - 6\varepsilon_0\sigma \operatorname{sign}(\varphi)]G'(\varphi) \quad (5.38)$$

$$\ddot{u} = \frac{\partial\sigma}{\partial x} + b \quad (5.39)$$

$$e_\theta\dot{\theta} - \theta H(\theta - \theta_M)\dot{G}(\varphi) - \beta\dot{\varphi}^2 = \frac{\partial}{\partial x} \left[ k(\theta)\frac{\partial\theta}{\partial x} \right] + r. \quad (5.40)$$

Questo sistema va completato con le definizioni costitutive

$$\frac{\partial u}{\partial x} = \lambda\sigma + 6\varepsilon_0\operatorname{sign}(\varphi)G(\varphi) \quad (5.41)$$

$$e_\theta = e'_0(\theta) + \theta_M\delta(\theta - \theta_M)G(\varphi). \quad (5.42)$$

Inoltre associamo ad esso le condizioni al bordo

$$\frac{\partial\varphi}{\partial x}(0, t) = \frac{\partial\varphi}{\partial x}(\ell, t) = 0, \quad (5.43)$$

$$u(0, t) = 0, \quad u(\ell, t) = d \quad (5.44)$$

$$\frac{\partial\theta}{\partial x}(0, t) = \frac{\partial\theta}{\partial x}(\ell, t) = 0, \quad (5.45)$$

e i dati iniziali seguenti

$$\varphi(x, 0) = \varphi_0(x), \quad u(x, 0) = u_0(x), \quad \dot{u}(x, 0) = \dot{u}_0(x), \quad \theta(x, 0) = \theta_0(x).$$

### 5.3 Il modello tridimensionale

Il modo più diretto per generalizzare l'approccio precedente al caso tridimensionale, in cui il tensore di deformazione (in particolare la deformazione di trasformazione) non ha una 'orientazione' fissa, è quello di passare a un parametro d'ordine tensoriale  $\varphi$ . Tale parametro d'ordine dovrà in qualche modo essere proporzionale alla deformazione di trasformazione  $\varepsilon_t$ . Supporremo pertanto fin dall'inizio che il parametro d'ordine  $\varphi$  sia un tensore simmetrico e a traccia nulla. Quest'ultima condizione deriva dal fatto che la transizione martensitica è essenzialmente deviatorica e (quasi) isovolumetrica; dunque

$$\varphi^T = \varphi, \quad Tr(\varphi) = 0. \quad (5.46)$$

Ricordiamo qui per utilità futura la definizione di prodotto interno di Frobenius per tensori di rango due  $\mathbf{A}, \mathbf{B}$ :

$$\langle \mathbf{A}, \mathbf{B} \rangle = Tr(\mathbf{A}\mathbf{B}^T).$$

In accordo a ciò la norma di Frobenius di un tensore è

$$\|\mathbf{A}\|^2 = \mathbf{A} : \mathbf{A} = Tr(\mathbf{A}\mathbf{A}^T). \quad (5.47)$$

Useremo inoltre la seguente parametrizzazione di  $\varphi$

$$s = \|\varphi\|, \quad \varepsilon_t = \frac{\varphi}{\|\varphi\|}$$

L'idea di base di separare la deformazione meccanica in un contributo elastico e uno di trasformazione è mantenuta. Perciò scriviamo l'equazione costitutiva dello sforzo come segue:

$$\boldsymbol{\varepsilon} = \boldsymbol{\lambda}\boldsymbol{\sigma} + 12\varepsilon_0 g(s)\boldsymbol{\varepsilon}_t, \quad (5.48)$$

dove  $g$  è una funzione appropriata e  $\boldsymbol{\lambda}$ .

Ovviamente la posizione  $\boldsymbol{\varepsilon}_t = \varphi/\|\varphi\|$  è singolare in  $\varphi = 0$ . Tuttavia faremo in modo che la parametrizzazione con  $s$  and  $\boldsymbol{\varepsilon}_t$  non dia origine a comportamenti singolari delle grandezze fisiche; per esempio, nell'espressione

della deformazione  $\lambda\boldsymbol{\sigma} + 12\varepsilon_0 g(s)\boldsymbol{\varepsilon}_t$ , la funzione  $g(s)$  è continua e tale che  $g(0) = 0$ .

L'evoluzione della fase sarà descritta mediante due distinte equazioni evolutive per  $s$  e  $\boldsymbol{\varepsilon}_t$ . Il parametro  $s$  deve variare nell'intervallo  $[0, 1]$  piuttosto che in  $[-1, 1]$ , in quanto ora abbiamo l'ulteriore grado di libertà rappresentato dal tensore unitario  $\boldsymbol{\varepsilon}_t$ . Per questa ragione dobbiamo scegliere forme differenti per i potenziali  $F$  e  $G$  che governano l'evoluzione di  $s$ , essendo i precedenti adatti per un parametro d'ordine che variava in  $[-1, 1]$ . Considereremo le funzioni

$$f(x) = \frac{1}{4}x^4 - \frac{1}{3}x^3, \quad g(x) = \begin{cases} \frac{1}{4}x^4 - \frac{2}{3}x^3 + \frac{1}{2}x^2 & \text{se } 0 \leq x \leq 1 \\ \frac{1}{12} & \text{se } x > 1 \\ 0 & \text{se } x < 0 \end{cases} \quad (5.49)$$

Una scelta simile dei potenziali è usata in altro contesto da [3].

Ogni combinazione  $af(x) + bg(x)$  con  $a > 0$  è tale da avere minimi solo in  $x = 0$  and  $x = 1$ ; inoltre queste combinazioni sono funzioni decrescenti per  $x < 0$  e crescenti per  $x > 0$ .

Consideriamo poi la seguente densità di energia libera

$$\hat{\psi}(\theta, \boldsymbol{\sigma}, \boldsymbol{\varphi}, \nabla\boldsymbol{\varphi}) = \hat{\psi}_0(\theta) - \frac{1}{2}\boldsymbol{\sigma} : (\lambda\boldsymbol{\sigma}) + \frac{\kappa}{2}|\nabla s|^2 + \frac{\mu}{2}g(s)\|\nabla\boldsymbol{\varepsilon}_t\|^2 + \theta_0 f(s) + (\hat{\theta} - 12\varepsilon_0\boldsymbol{\varepsilon}_t : \boldsymbol{\sigma}_d)g(s), \quad (5.50)$$

dove

$$\boldsymbol{\sigma}_d = \boldsymbol{\sigma} - \frac{1}{3}Tr(\boldsymbol{\sigma})\mathbf{1} \quad (5.51)$$

è la parte deviatorica dello sforzo; si noti che  $\boldsymbol{\sigma}_d : \boldsymbol{\varepsilon}_t = \boldsymbol{\sigma} : \boldsymbol{\varepsilon}_t$  essendo  $Tr\boldsymbol{\varphi} = Tr\boldsymbol{\varepsilon}_t = 0$ .

Proponiamo il seguente sistema di equazioni evolutive

$$\begin{cases} \beta \dot{s} = \kappa \nabla^2 s - \theta_0 f'(s) - \left(\frac{\mu}{2} \|\nabla \boldsymbol{\varepsilon}_t\|^2 + \hat{\theta} - 12\varepsilon_0 \boldsymbol{\varepsilon}_t : \boldsymbol{\sigma}_d\right) g'(s) \\ \gamma s^2 \dot{\boldsymbol{\varepsilon}}_t = \mu g(s) (\nabla^2 \boldsymbol{\varepsilon}_t + \boldsymbol{\varepsilon}_t \|\nabla \boldsymbol{\varepsilon}_t\|^2) + \mu g'(s) \nabla s \cdot \nabla \boldsymbol{\varepsilon}_t + 12\varepsilon_0 g(s) (\boldsymbol{\sigma}_d - \boldsymbol{\varepsilon}_t (\boldsymbol{\sigma}_d : \boldsymbol{\varepsilon}_t)). \end{cases} \quad (5.52)$$

Osserviamo che

$$\beta \dot{s} = -\frac{\delta}{\delta s} \int \hat{\psi} dv, \quad (5.53)$$

in analogia, per quanto possibile, col caso unidimensionale. Per quanto riguarda la seconda equazione, notiamo che essa può scriversi come

$$\gamma s^2 \dot{\boldsymbol{\varepsilon}}_t = -\Pi \left( \frac{\delta}{\delta \boldsymbol{\varepsilon}_t} \int \hat{\psi} dv \right) \quad (5.54)$$

dove  $\Pi$  è l'operatore di proiezione sullo spazio dei tensori di rango due ortogonali (rispetto al prodotto di Frobenius) al tensore unitario  $\boldsymbol{\varepsilon}_t$ :

$$\Pi(\mathbf{A}) \equiv \mathbf{A} - \boldsymbol{\varepsilon}_t \langle \boldsymbol{\varepsilon}_t, \mathbf{A} \rangle.$$

Ora, se il campo tensoriale  $\boldsymbol{\varepsilon}(x)$  è *a priori* di norma unitaria ( $\|\boldsymbol{\varepsilon}_t\|^2 \equiv 1$ ), abbiamo

$$\boldsymbol{\varepsilon}_t : (\partial_i \boldsymbol{\varepsilon}_t) = 0, \quad i = 1, 2, 3, \quad \boldsymbol{\varepsilon}_t : \nabla^2 \boldsymbol{\varepsilon}_t + \|\nabla \boldsymbol{\varepsilon}_t\|^2 = 0,$$

da cui

$$\Pi(\partial_i \boldsymbol{\varepsilon}_t) = \partial_i \boldsymbol{\varepsilon}_t, \quad i = 1, 2, 3, \quad \Pi(\nabla^2 \boldsymbol{\varepsilon}_t) = \nabla^2 \boldsymbol{\varepsilon}_t + \boldsymbol{\varepsilon}_t \|\nabla \boldsymbol{\varepsilon}_t\|^2. \quad (5.55)$$

Se adesso eseguiamo la derivata funzionale e applichiamo l'operatore  $\Pi$  secondo la (5.55), otteniamo

$$\Pi \left( \nabla \cdot \frac{\partial \hat{\psi}}{\partial \nabla \boldsymbol{\varepsilon}_t} \right) = \mu g(s) (\nabla^2 \boldsymbol{\varepsilon}_t + \boldsymbol{\varepsilon}_t \|\nabla \boldsymbol{\varepsilon}_t\|^2) + \mu g'(s) \nabla s \cdot \nabla \boldsymbol{\varepsilon}_t,$$

da cui segue la seconda equazione del sistema (5.52).

Poiché l'espressione (5.55) segue se già abbiamo assunto che  $\|\boldsymbol{\varepsilon}_t\|$  sia preservata, non è detto a priori che l'equazione per  $\boldsymbol{\varepsilon}_t$  nella forma in cui l'abbiamo

posta alla fine, preservi effettivamente la norma di  $\boldsymbol{\varepsilon}_t$ . Tuttavia questo è verificabile a posteriori; infatti, moltiplicando la seconda equazione del sistema (5.52) per  $2\boldsymbol{\varepsilon}_t$ , otteniamo

$$\begin{aligned} \gamma s^2 \frac{d}{dt} \|\boldsymbol{\varepsilon}_t\|^2 &= \mu (g(s) \nabla^2 + \nabla g \cdot \nabla) \|\boldsymbol{\varepsilon}_t\|^2 + \\ &2(\|\boldsymbol{\varepsilon}_t\|^2 - 1)(\mu g(s) \|\nabla \boldsymbol{\varepsilon}_t\|^2 - 12\varepsilon_0 \boldsymbol{\sigma}_d : \boldsymbol{\varepsilon}_t), \end{aligned} \quad (5.56)$$

così, se  $\|\boldsymbol{\varepsilon}_t(x, 0)\| \equiv 1$  e  $\|\boldsymbol{\varepsilon}_t\|_{\partial\Omega} = 1$ , allora  $\|\boldsymbol{\varepsilon}_t(x, t)\| \equiv 1$ .

Consideriamo ora l'equazione per la temperatura. Per l'analogia col caso unidimensionale, ometteremo certi dettagli.

Per prima cosa otteniamo l'equazione di bilancio per le potenze del parametro d'ordine. Moltiplichiamo la prima e la seconda riga del sistema (5.52) rispettivamente per  $\dot{s}$  e  $\dot{\boldsymbol{\varepsilon}}_t$ . Dopo semplici manipolazioni, otteniamo le seguenti equazioni di bilancio per le potenze:

$$\begin{aligned} \nabla \cdot (\kappa \dot{s} \nabla s) &= \beta \dot{s}^2 + \frac{\kappa}{2} (|\nabla s|^2) \dot{\phantom{s}} + \frac{\mu}{2} \dot{g}(s) \|\nabla \boldsymbol{\varepsilon}_t\|^2 + \\ &+ \theta_0 \dot{f}(s) + (\hat{\theta} - 12\varepsilon_0 \boldsymbol{\varepsilon}_t : \boldsymbol{\sigma}_d) \dot{g}(s) \end{aligned} \quad (5.57)$$

e (usando  $\boldsymbol{\varepsilon}_t : \dot{\boldsymbol{\varepsilon}}_t = 0$ )

$$\nabla \cdot (\mu g(s) \dot{\boldsymbol{\varepsilon}}_t : \nabla \boldsymbol{\varepsilon}_t) = \gamma s^2 \|\dot{\boldsymbol{\varepsilon}}_t\|^2 + \frac{\mu}{2} g(s) (\|\nabla \boldsymbol{\varepsilon}_t\|^2) \dot{\phantom{s}} - 12\varepsilon_0 g(s) (\boldsymbol{\sigma}_d : \dot{\boldsymbol{\varepsilon}}_t). \quad (5.58)$$

Identifichiamo i secondi membri con le potenze interne del parametro d'ordine, così

$$\begin{aligned} \mathcal{P}_\varphi^i &= \mathcal{P}_s^i + \mathcal{P}_{\boldsymbol{\varepsilon}_t}^i = (\beta \dot{s}^2 + \gamma s^2 \|\dot{\boldsymbol{\varepsilon}}_t\|^2) + \\ &+ \left( \frac{\kappa}{2} |\nabla s|^2 + \frac{\mu}{2} g(s) \|\nabla \boldsymbol{\varepsilon}_t\|^2 \right) \dot{\phantom{s}} + \theta_0 \dot{f}(s) + \hat{\theta} \dot{g}(s) - 12\varepsilon_0 \boldsymbol{\sigma}_d : (\boldsymbol{\varepsilon}_t g(s)) \dot{\phantom{s}} \end{aligned} \quad (5.59)$$

Pertanto la potenza interna totale  $\mathcal{P}^i = \mathcal{P}_\varphi^i + \boldsymbol{\sigma} : \dot{\boldsymbol{\varepsilon}}$ , a causa anche dell'equazione costitutiva (5.48) per  $\boldsymbol{\varepsilon}$ , si scrive come

$$\begin{aligned} \mathcal{P}^i &= (\beta \dot{s}^2 + \gamma s^2 \|\dot{\boldsymbol{\varepsilon}}_t\|^2) + \left( \frac{1}{2} \boldsymbol{\sigma} : \boldsymbol{\lambda} \boldsymbol{\sigma} \right) \dot{\phantom{s}} \\ &+ \left( \frac{\kappa}{2} |\nabla s|^2 + \frac{\mu}{2} g(s) \|\nabla \boldsymbol{\varepsilon}_t\|^2 \right) \dot{\phantom{s}} + \theta_0 \dot{f}(s) + \hat{\theta} \dot{g}(s). \end{aligned} \quad (5.60)$$

L'espressione dell'energia interna è generalizzazione diretta di (5.34) del caso unidimensionale:

$$e = e_0(\theta) + \frac{1}{2} \boldsymbol{\sigma} : \boldsymbol{\lambda} \boldsymbol{\sigma} + \frac{\kappa}{2} |\nabla s|^2 + \frac{\mu}{2} g(s) \|\nabla \boldsymbol{\varepsilon}_t\|^2 + \theta_0 f(s) + \theta_M H(\theta_M - \theta) g(s), \quad (5.61)$$

e l'entropia è immutata:

$$\eta = \eta_0(\theta) - H(\theta - \theta_M) g(s),$$

dove

$$e_0(\theta) = \hat{\psi}_0(\theta) + \theta \eta_0(\theta), \quad \eta_0(\theta) = -\hat{\psi}'_0(\theta). \quad (5.62)$$

La prima legge della termodinamica  $\dot{e} = \mathcal{P}^i + h$  ci dà un'equazione per la temperatura molto simile a quella del caso precedente:

$$\dot{e}_0(\theta) - \theta_M \delta(\theta_M - \theta) \dot{\theta} g(s) - \theta H(\theta - \theta_M) \dot{g}(s) - \beta \dot{s}^2 - \gamma s^2 \|\dot{\boldsymbol{\varepsilon}}_t\|^2 = \nabla \cdot (k(\theta) \nabla \theta) + r. \quad (5.63)$$

Osserviamo anche che

$$\theta \dot{\eta} - \dot{e} + \mathcal{P}^i = \beta \dot{s}^2 + \gamma s^2 \|\dot{\boldsymbol{\varepsilon}}_t\|^2 \geq 0, \quad (5.64)$$

ciò che assicura la soddisfazione della disuguaglianza di Clausius-Duhem, scritta con l'ausilio della prima legge come

$$\theta \dot{\eta} - \dot{e} + \mathcal{P}^i \geq \frac{\mathbf{q}}{\theta} \cdot \nabla \theta = -k(\theta) \frac{|\nabla \theta|^2}{\theta}. \quad (5.65)$$

Le equazioni differenziali che regolano il comportamento del materiale sono completate dall'equazione del moto (5.25). Sommarizzando le equazioni del modello sono

$$\beta \dot{s} = \kappa \nabla^2 s - \theta_0 f'(s) - \left( \frac{\mu}{2} \|\nabla \boldsymbol{\varepsilon}_t\|^2 + \hat{\theta} - 12 \varepsilon_0 \boldsymbol{\varepsilon}_t : \boldsymbol{\sigma}_d \right) g'(s) \quad (5.66)$$

$$\begin{aligned} \gamma s^2 \dot{\boldsymbol{\varepsilon}}_t &= \mu g(s) (\nabla^2 \boldsymbol{\varepsilon}_t + \boldsymbol{\varepsilon}_t \|\nabla \boldsymbol{\varepsilon}_t\|^2) + \mu g'(s) \nabla s \cdot \nabla \boldsymbol{\varepsilon}_t + \\ &+ 12 \varepsilon_0 g(s) (\boldsymbol{\sigma}_d - \boldsymbol{\varepsilon}_t (\boldsymbol{\sigma}_d : \boldsymbol{\varepsilon}_t)) \end{aligned} \quad (5.67)$$

$$e_\theta \dot{\theta} - \theta H(\theta - \theta_M) \dot{g}(s) - \beta \dot{s}^2 - \gamma s^2 \|\dot{\boldsymbol{\varepsilon}}_t\|^2 = \nabla \cdot (k(\theta) \nabla \theta) + r \quad (5.68)$$

$$\dot{\mathbf{u}} = \nabla \cdot \boldsymbol{\sigma} + \mathbf{b}, \quad (5.69)$$



con le relazioni costitutive

$$\boldsymbol{\varepsilon} = \boldsymbol{\lambda}\boldsymbol{\sigma} + 12\varepsilon_0 g(s)\boldsymbol{\varepsilon}_t, \quad (5.70)$$

$$e_\theta = e'_0(\theta) - \theta_M \delta(\theta_M - \theta)g(s). \quad (5.71)$$

### 5.3.1 Sviluppi futuri

Un aspetto insoddisfacente del precedente modello è che si basa sulla parametrizzazione  $\boldsymbol{\varphi} = s\boldsymbol{\varepsilon}_t$  che risulta singolare in  $s = 0$ . Un problema analogo si incontra in alcuni approcci alla transizione ferromagnetica basata su una parametrizzazione del tipo  $\boldsymbol{M} = M\hat{\boldsymbol{n}}$ , che pure risulta utile per certi scopi.

Per evitare questo inconveniente occorre formulare un modello in cui l'energia libera è una funzione regolare del parametro tensoriale  $\boldsymbol{\varphi}$ , attraverso i suoi invarianti  $Tr(\boldsymbol{\varphi}^2)$ ,  $Tr(\boldsymbol{\varphi}^3)$ ,  $Tr(\boldsymbol{\sigma}\boldsymbol{\varphi})$ .

Stiamo a tale scopo studiando una energia libera della forma

$$\begin{aligned} \hat{\psi}(\theta, \boldsymbol{\sigma}, \boldsymbol{\varphi}, \nabla\boldsymbol{\varphi}) = & \hat{\psi}_0(\theta) - \frac{1}{2}\boldsymbol{\sigma} : (\boldsymbol{\lambda}\boldsymbol{\sigma}) + \frac{\kappa}{2}|\nabla\boldsymbol{\varphi}|^2 + \\ & + A\theta_0\hat{F}(\boldsymbol{\varphi} : \boldsymbol{\varphi}) + B\hat{\theta}\hat{G}(\boldsymbol{\varphi} : \boldsymbol{\varphi}) + \varepsilon_0\hat{H}(\boldsymbol{\varphi} : \boldsymbol{\varphi})(\boldsymbol{\varphi} : \boldsymbol{\sigma}_d). \end{aligned} \quad (5.72)$$

dove  $\hat{F}$ ,  $\hat{G}$  sono polinomi di terzo grado e  $\hat{H}$  è un polinomio di secondo grado.

L'equazione

$$\dot{\boldsymbol{\varphi}} = -\frac{\delta}{\delta\boldsymbol{\varphi}} \int \hat{\psi} d^3x$$

fornisce per  $s = \|\boldsymbol{\varphi}\|$  una equazione analoga nelle sue caratteristiche essenziali all'equazione ottenuta nel caso unidimensionale.



# Bibliografia

- [1] M. Fremond, *Non-Smooth Thermo-mechanics*, Springer-Verlag, 2002.
- [2] M. Fabrizio, Ginzburg-Landau equations and first and second order phase transitions, *International Journal of Engineering Science* **44** (2006) 529-539.
- [3] M. Fabrizio, Ice-water and liquid-vapor phase transitions by a Ginzburg-Landau model *Journal of Mathematical Physics* **49** (2008) 102902.
- [4] L.D. Landau, E.V. Lifshits, *Fisica Statistica (parte prima)*, Editori Riuniti, 1986.
- [5] L.D. Landau, E.V. Lifshits, *Fisica Statistica (parte seconda)*, Editori Riuniti, 1986.
- [6] N. Goldenfeld, *Lectures on Phase Transitions and the Renormalization Group (Frontiers in Physics, 85)*, Perseus Publishing, 1992.
- [7] G.F. Mazenko, *Fluctuations Order and Defects* , John Wiley & Sons, 2003.
- [8] J.C. Toledano, P. Toledano *The Landau Theory of Phase Transitions: Application to Structural, Incommensurate, Magnetic and Liquid Systems*, World Scientific, 1987.
- [9] G.J.Fix, in *Free Boundary Problems: Theory and Applications*, Vol. II, edited by A. Fasano and M. Primicerio (Piman, Boston, 1983), p.580.

- 
- [10] J.S.Langer, in *Directions in Condensed Matter*, World Scientific, Singapore, 1986, p. 164.
- [11] J.B.Collins and H. Levine, Diffuse interface model of diffusion-limited crystal growth, *Phys. Rev. B* **31** (1985) 6119-6122.
- [12] J. D. van der Waals, The thermodynamic theory of capillarity under the hypothesis of a continuous variation of density, *Z. Phys. Chem. Stochiom. Verwandtschaftsl.* **13** (1894) 657, translated and reprinted in *J. Stat. Phys.* **20** (1979) 200.
- [13] L.D.Landau, E.V.Lifshits, *Elettrodinamica dei mezzi continui*, Editori Riuniti, 1986.
- [14] J. W. Cahn and J. E. Hilliard, Free energy of a nonuniform system. I. Interfacial energy, *J. Chem. Phys* **28** (1958) 258.
- [15] J.C. Cahn, On spinodal decomposition, *Acta Metall.* **9** (1961) 795-801.
- [16] S.-K. Chan, Steady-state kinetics of diffusionless first order phase transformations, *J. Chem. Phys* **67** (1977) 5755-5762.
- [17] S.M. Allen and J.W. Cahn, A macroscopic theory for antiphase boundary motion and its application to antiphase domain coarsening, *Acta Metall.* **27** (1979) 1085-1095.
- [18] L.D. Landau and I.M. Khalatnikov, On the theory of superconductivity, *Collected Papers of L.D. Landau*, ed. D. Ter Haar (Pergamon, Oxford, 1965).
- [19] P.C. Hohenberg and B.I. Halperin, Theory of dynamic critical phenomena, *Rev. Mod. Phys.* **49** (1977) 435-479.
- [20] G. Caginalp: An analysis of a phase field model of a free boundary. *Arch. Rational Mech. Anal.* **92** (1986) 205-245.

- [21] G.J.Fix, Phase field models for free boundary problems, in *Free Boundary Problems: Theory and Applications*, Vol. II, edited by A. Fasano and M. Primicerio (Piman, Boston, 1983).
- [22] O. Penrose, P. C. Fife, Thermodynamically consistent models of phase field type for the kinetics of phase transitions, *Physica D* **43** (1990) 4462.
- [23] E. Fried, M. Gurtin, Continuum theory of thermally induced phase transitions based on an order parameter *Physica D* **68** (1993) 326-343.
- [24] M.E. Gurtin, Generalized Ginzburg-Landau and Cahn-Hilliard equations based on a microforce balance, *Physica D* **92** (1996) 178-192.
- [25] A. Aharoni, *Introduction to the Theory of Ferromagnetism*, Oxford University Press, 2000.
- [26] A. Visintin, Modified Landau-Lifshitz equation for ferromagnetism *Physica B* **233** (1997) 365-369
- [27] V. Berti, M. Fabrizio, C. Giorgi, A three-dimensional phase transition model in ferromagnetism: Existence and uniqueness *Journal of Mathematical Analysis and Applications* **355** (2009) 661674.
- [28] D.R. Tilley, J. Tilley, *Superfluidity and Superconductivity*, IOP Publishing Ltd, 1990.
- [29] M. Tinkham, *Introduction to Superconductivity*, McGraw-Hill International Editions, 1996.
- [30] A.A. Abrikosov, *Sov. Phys.-JETP* **5** (1957) 1174.
- [31] J.Bardeen, L.N.Cooper, J.R. Schrieffer, *Phys. Rev.* **108** (1957) 1175.
- [32] V.L. Ginzburg, L.D. Landau, On the theory of superconductivity, *Zh. Eksperim. Teor. Fiz.* **20** (1950) 1064.
- [33] L.P. Gor'kov, *Zh. Eksperim. Teor. Fiz.* **36** (1959) 1918.

- [34] L.P. Gor'kov, G.M. Eliashberg, *Zh. Eksperim. Teor. Fiz.* **54** (1968) 612 (*Soviet Phys. JETP*, **27** (1968) 328).
- [35] V. Berti, M. Fabrizio, A non-isothermal Ginzburg-Landau model in superconductivity: Existence, uniqueness and asymptotic behaviour *Nonlinear Analysis* **66** (2007) 2565-2578.
- [36] W.J.Buehler, J.V.Gilfrich, R.C.Wiley. Effects of low temperature phase changes on the mechanical properties of alloys near composition TiNi. *J. Appl. Phys.* **34** (1963)1475.
- [37] R.D. James, K.F. Hane, Martensitic transformations and shape-memory materials, *Acta Materialia* **48** (2000) 197-222.
- [38] E. Patoor, D.C. Lagoudas, P.B. Entchev, L.C. Brinson, X. Gao, Shape memory alloys, Part I: General properties and modeling of single crystals, *Mech. Mater.* **38** (2006) 391-429.
- [39] J.G. Boyd, D.C. Lagoudas, A thermodynamical constitutive model for shape memory materials. Part I. The monolithic shape memory alloy, *Int. J. Plasticity* **12** (1996) 805-842.
- [40] B.C. Goo, C. LExcellent, Micromechanics-based modeling of two-way shape memory effect of a single crystalline shape memory alloy. *Acta Metall. Mater.* **45** (1997) 727737.
- [41] Falk F. *Arch. Mech.*, **15** (1983) 63.
- [42] F. Falk and P. Konopka, Three-dimensional Landau theory describing the martensitic phase transformation of shape-memory alloys, *J. Phys.: Condens. Matter* **2** (1990) 61-77.
- [43] A. Artemev, Y. Wang, A.G. Khachaturyan, Three-dimensional phase field model and simulation of martensitic transformation in multilayer systems under applied stresses, *Acta Mater.* **48** (2000) 25032518.

- 
- [44] Levitas VI, Preston DL and Lee DW. Three-dimensional Landau theory for multivariant stress-induced martensitic phase transformations. I. Austenite $\leftrightarrow$ martensite. *Phys. Rev. B*, **66** (2002) 134206.
- [45] Levitas VI, Preston DL and Lee DW. Three-dimensional Landau theory for multivariant stress-induced martensitic phase transformations. II. Multivariant phase transformations and stress space analysis. *Phys. Rev. B*, **66** (2002) 134207.
- [46] Levitas VI, Preston DL and Lee DW. Three-dimensional Landau theory for multivariant stress-induced martensitic phase transformations. III. Alternative potentials, critical nuclei, kink solutions, and dislocation theory. *Phys. Rev. B*, **68** (2003) 134201.
- [47] V. Berti, M. Fabrizio, D. Grandi, Phase Transitions in shape memory alloys: a non-isothermal Ginzburg-Landau model, lavoro sottoposto per la pubblicazione (2009).