

UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PAVIA

SCIENTIFICA ACTA

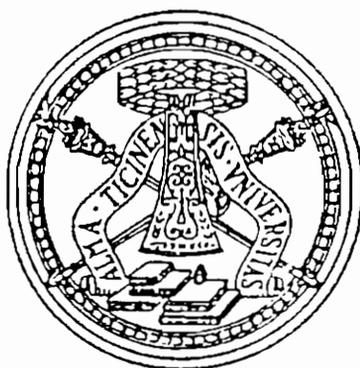
QUADERNI DEL DOTTORATO

VOLUME III

ANNO III

NUMERO 2

4 LUGLIO 1988



ISTITUTO NAZIONALE DI FISICA NUCLEARE

CENTRO STAMPA - DIPARTIMENTI FISICI
via Bassi, 6 27100 Pavia

INDICE

- 1 - CARATTERIZZAZIONE OTTICA IN SITU DI FILMS
SOTTILI - A. Piaggi pag. 1
- 2 - TRANSIZIONI DI WETTING - T. Bellini pag.23
- 3 - FORZE A TRE CORPI NEI GAS RARI - S. Celi pag.49

Alessandra Piaggi

Dipartimento di Fisica 'A. Volta'

Università di Pavia

CARATTERIZZAZIONE OTTICA IN SITU DI FILMS SOTTILI

Seminario tenuto l'11 dicembre 1987

1. INTRODUZIONE

Nel corso degli ultimi anni la fisica dei films sottili ha ricevuto notevole interesse, in un primo momento essenzialmente finalizzato alle svariate applicazioni tecnologiche di tali sistemi fisici (ad esempio nei circuiti integrati); successivamente è stata sviluppata anche tutta una problematica a carattere più fondamentale, che verrà messa in evidenza in queste note.

Un film sottile è un film di spessore compreso tra qualche Angstrom e qualche migliaia di Angstrom, cresciuto deponendo una quantità controllata di materiale su un particolare substrato. La deposizione può essere effettuata mediante una grande varietà di tecniche, tra le quali si ricordino l'evaporazione termica, l'evaporazione da cannone elettronico, lo sputtering e la crescita epitassiale da fasci molecolari (MBE). Il processo viene condotto in camera ad alto vuoto e in seguito il film viene caratterizzato in situ, ossia viene analizzato sotto diversi punti di vista grazie a tutta una serie di apparecchiature di cui è in genere fornita la camera: cannone per bombardamento ionico del substrato e sua pulizia; LEED (low energy electrons diffraction), per avere informazioni sull'orientazione della superficie; spettroscopia Auger, per caratterizzare il film da un punto di vista stechiometrico e segnalare la presenza di impurezze superficiali; spettroscopia di fotoemissione, EELS (electron energy loss spectroscopy) ed altro, per indagare le proprietà elettroniche e dielettriche. Particolare rilievo rivestono le tecniche ottiche, in quanto esse possono fornire in modo non distruttivo talune informazioni non deducibili con altri metodi, oppure complementari ad essi. Le note che seguono sono volte ad evidenziare l'applicazione di differenti tecniche ottiche; esse si articolano in tre parti, dedicate ciascuna alla caratterizzazione di ben definite proprietà fisiche del film sottile. È perciò

opportuno richiamare alcune informazioni fondamentali nella descrizione della risposta ottica di un sistema.(1)

Le proprietà ottiche macroscopiche di un solido si ottengono risolvendo le equazioni di Maxwell per un'onda elettromagnetica propagantesi in esso; si possono ad esempio cercare soluzioni del tipo "onda piana", cioè:

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = \vec{E}_0 \exp [i(\vec{q} \cdot \vec{r} - \omega t)] \quad (1)$$

dove \vec{E} è il vettore -campo elettrico, \vec{r} è il vettore posizione rispetto ad un sistema di coordinate arbitrario, \vec{E}_0 è una quantità complessa descrivente l'ampiezza e la polarizzazione dell'onda, ω è la pulsazione e \vec{q} è il vettore d'onda complesso che descrive la velocità e l'attenuazione spaziale dell'onda. Al solito, si assume che il campo fisico sia rappresentato dalla parte reale di questa relazione complessa. In caso di risposta lineare, il mezzo viene rappresentato in modo completo introducendo la funzione dielettrica complessa $\tilde{\epsilon}(\omega, \vec{q})$ dipendente sia dalla frequenza sia dal vettore d'onda della radiazione incidente. Se si pone:

$$\tilde{\epsilon}(\omega, \vec{q}) = \epsilon'(\omega, \vec{q}) + i\epsilon''(\omega, \vec{q}) \quad (2)$$

allora la parte reale $\epsilon'(\omega, \vec{q})$ descrive la dispersione dell'onda, mentre la parte immaginaria $\epsilon''(\omega, \vec{q})$ è legata all'assorbimento di luce da parte del sistema in esame. La funzione dielettrica è definita in termini del campo elettrico \vec{E} e del vettore-polarizzazione \vec{P} (densità di momento di dipolo elettrico) dalla relazione:

$$\vec{D} = \vec{E} + 4\pi\vec{P} = \tilde{\epsilon}(\omega, \vec{q})\vec{E}$$

L'imporre alla soluzione delle equazioni di Maxwell una forma di tipo onda piana conduce alla seguente relazione di dispersione per l'onda elettromagnetica nel mezzo:

$$\tilde{\epsilon}(\omega, \vec{q})\omega^2 = c^2q^2 \quad (3)$$

essendo c la velocità della luce.

Per lunghezze d'onda molto più grandi delle dimensioni atomiche è possibile trascurare la variazione spaziale della funzione-risposta $\tilde{\epsilon}(\omega, \vec{q})$, cioè è ragionevole porre $\tilde{\epsilon}(\omega, \vec{q}) = \tilde{\epsilon}(\omega)$.

Accanto alla funzione dielettrica complessa si può considerare l'indice di rifrazione complesso $\tilde{n}(\omega)$:

$$\tilde{n}(\omega) = n(\omega) + ik(\omega) \quad (4)$$

in cui $n(\omega)$ e $k(\omega)$ sono detti rispettivamente indice di rifrazione e coefficiente di estinzione. Il legame tra $\tilde{\epsilon}$ e \tilde{n} è dato da:

$$\begin{aligned} \epsilon'(\omega) &= 2n(\omega)k(\omega) \\ \epsilon''(\omega) &= n^2(\omega) - k^2(\omega) \end{aligned}$$

Allora l'intensità I_0 del fascio di luce incidente si riduce, dopo la propagazione attraverso un tratto d del mezzo, all'intensità I , con:

$$I = I_0 \exp(-\alpha d)$$

dove il coefficiente di assorbimento α è così definito:

$$\alpha(\omega) = \frac{4\pi k(\omega)}{\lambda} \quad (5)$$

essendo λ la lunghezza d'onda della radiazione incidente.

2. RUGOSITÀ DI SUPERFICIE

Quando si studiano le proprietà ottiche di un film sottile si assume in generale che la sua superficie sia perfettamente piana ed omogenea, ma ciò, in realtà, non è mai completamente vero. Si può allora considerare la rugosità come un disturbo statistico del piano (x,y) coincidente con la superficie ideale; esso viene descritto dalla funzione $S(x,y) \equiv S(\vec{x})$, con valore medio $\langle S \rangle = 0$ e con trasformata di Fourier $s(\vec{q})$, dove:

$$s(\vec{q}) = \frac{1}{(2\pi)^2} \int d\vec{x} S(\vec{x}) e^{-i\vec{q}\cdot\vec{x}} \quad \vec{q} = (q_x, q_y)$$

Il valore quadratico medio σ^2 del profilo di rugosità $S(\vec{x})$ dà in tal modo una stima dell'altezza media delle irregolarità superficiali. Si definisce inoltre una funzione di autocorrelazione $G(\vec{x})$:

$$G(\vec{x}) = \langle S(\vec{x}') S(\vec{x} + \vec{x}') \rangle = \frac{1}{S^2 F} \int_F d\vec{x}' S(\vec{x}') S(\vec{x} + \vec{x}')$$

con trasformata di Fourier

$$g(\vec{q}) = (2\pi)^2 \frac{1}{\langle S^2 \rangle F} |s(\vec{q})|^2$$

dove F è una larga superficie di integrazione. Si assume in genere che $G(\vec{x})$ abbia forma Gaussiana o Lorentziana; nel primo caso, ad esempio, si ipotizza:

$$G(\vec{x}) = \sigma^2 \exp\left(\frac{-|\vec{x}|^2}{a}\right)$$

Il parametro a viene detto lunghezza di autocorrelazione, e dà una misura della distanza di correlazione tra due punti qualsiasi della superficie. Le due

grandezze σ^2 e α , in ultima analisi, caratterizzano in modo completo la rugosità del sistema in esame.

Naturalmente la rugosità del film è una quantità relativa, dipendendo dalla lunghezza d'onda della luce con cui la superficie viene analizzata; una rugosità dell'ordine di qualche decina di Angstrom sarà di tipo microscopico se vista con luce nel visibile, mentre sarà una rugosità macroscopica se esaminata con raggi X.

Due sono essenzialmente i metodi ottici per rivelare la rugosità: diffusione di luce ed eccitazione di plasmoni di superficie. Nel primo caso si invia sul campione un fascio di luce monocromatica (laser) e si va a contare il numero di fotoni diffusi elasticamente in direzione diversa da quella di incidenza; alternativamente, la perdita di luce dovuta a diffusione può essere evidenziata con una misura di riflettività, in cui invece si osserva l'intensità della luce riemessa dal campione secondo un angolo uguale a quello di incidenza. Nel caso di campioni metallici i risultati sperimentali vengono interpretati alla luce della teoria "vettoriale" di Elson e Ritchie (2-4), in base alla quale la luce totale diffusa ad una determinata frequenza non dipende solamente dall'altezza delle microirregolarità superficiali ma è anche fortemente dipendente dalla forma del profilo di rugosità. La probabilità differenziale di trovare un fotone diffuso con polarizzazione s (ossia con il campo elettrico polarizzato perpendicolarmente al piano di emissione) nella direzione specificata dall'angolo polare θ , misurato rispetto alla normale alla superficie, è data da:

$$\frac{dP^{(s)}}{d\Omega} = \sigma^2 \omega^4 f(\Omega, \epsilon') g(q_0) \quad (6)$$

dove

$$q_0 = \frac{\omega \sin \theta}{c}$$

in cui $d\Omega$ è l'unità di angolo solido e $\epsilon'(\omega)$ è la parte reale della funzione dielettrica complessa del film, così come definita nella (2); un'analogha espressione si ritrova per il caso di un fotone diffuso con polarizzazione parallela al piano di emissione. La relazione (6) è valida nell'ipotesi che la parte immaginaria di $\tilde{\epsilon}(\omega)$ sia trascurabile rispetto al modulo della parte reale. Si vede come la forma dello spettro di rugosità giochi, attraverso la trasformata di Fourier della funzione di autocorrelazione, un ruolo dominante; inoltre l'intensità della luce diffusa dipende dalla frequenza incidente. Da questo secondo punto discende il fatto che la differenza in riflettività tra una superficie piana ed una rugosa aumenta all'aumentare della frequenza.

Un esempio di applicazione di tale teoria è l'analisi in situ di films di alluminio in rif.5. Poichè i campioni sono esaminati in UHV (Ultra High Vacuum), le loro proprietà ottiche non dipendono da agenti contaminanti esterni; ogni deviazione

dal comportamento ideale può allora essere assegnata a imperfezioni di superficie. In fig.(1.a) si può osservare l'andamento della riflettività per films di Al con differenti valori di rugosità, quindi di σ^2 ; in fig.(1.b) gli spettri sperimentali sono confrontati con gli spettri teorici calcolati assumendo che la luce scattata abbia un comportamento del tipo sopra esposto. Si vede che l'accordo con i dati sperimentali è buono a piccole energie mentre nella regione ultravioletta la riflettività presenta un minimo non riproducibile sulla sola base della diffusione di luce: si arriva alla necessità di introdurre un secondo meccanismo fisico che entri nell' interazione della superficie rugosa con la luce. Si caratterizza allora completamente la rugosità di una superficie facendo ricorso all' accoppiamento della luce con i plasmoni di superficie di una superficie metallica.(6)

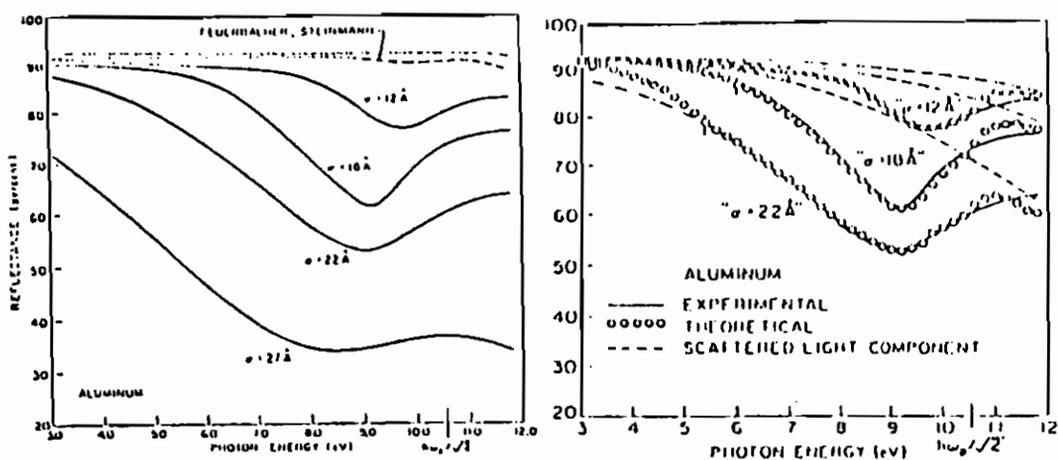


fig.1.a Riflettività dell'Al per films con rugosità caratterizzate da differenti valori di σ .(5)

fig.1.b Confronto tra le riflettività misurate e quelle calcolate; le curve tratteggiate tengono conto solo della componente diffusa.(5)

Si consideri a questo proposito la risposta dielettrica di un gas di elettroni supposto infinitamente esteso. Trascurando i fenomeni di smorzamento e le transizioni interbanda, l'equazione di moto di un elettrone libero posto nel campo elettrico esterno di tipo (1) conduce alla funzione-risposta reale $\epsilon'(\omega)$ così come ottenuta nel modello di Drude:

$$\epsilon'(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2} \quad (7)$$

in cui la frequenza ω_p , o frequenza di plasma, è definita da:

$$\omega_p^2 = \frac{4 \pi n e^2}{m}$$

Qui n , e e m sono rispettivamente la concentrazione, la carica e la massa degli elettroni. Sostituendo la (7) nella relazione di dispersione (3), si ottiene la curva di dispersione della radiazione elettromagnetica rappresentata in fig.2.a.

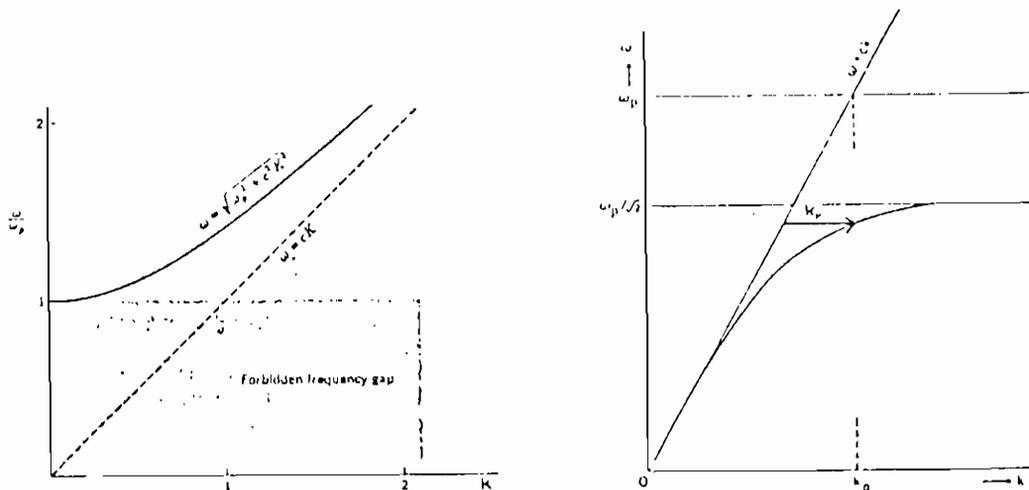


fig.2.a Curva di dispersione che descrive la propagazione di un'onda e.m. all'interno di un gas di elettroni.

fig.2.b Curva di dispersione dei plasmoni di superficie all'interfaccia vuoto-metallo ($\epsilon_i = 1$, $\epsilon_m(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2}$). (7)

Si vede che nella regione di frequenze comprese tra 0 e ω_p l'onda incidente non può propagarsi all'interno del plasma di elettroni, così che viene totalmente riflessa; esattamente la stessa situazione che si riscontra per i fononi ottici, con la regione "proibita" tra ω_T e ω_L . Si osservi inoltre che la forma della funzione-risposta è tale da indurre una specifica proprietà del gas di elettroni, ossia la capacità di produrre al suo interno un moto collettivo. Infatti in corrispondenza di $\omega = \omega_p$ la $\epsilon'(\omega)$ si annulla, e ciò si traduce in un'oscillazione collettiva longitudinale, nel caso specifico a $q = 0$, degli elettroni: il quanto di tale moto oscillatorio a frequenza ω_p è detto plasmon di volume.

In generale, la presenza di una superficie introduce nuove oscillazioni di plasma oltre a quelle di volume, con proprietà differenti e con una differente curva di dispersione. Questi modi possono essere eccitati con elettroni o con fotoni

incidenti, e possono essere rivelati sperimentalmente; una loro interessante peculiarità è l'essere fortemente dipendenti dalle condizioni della superficie.

Si consideri infatti il gas come semi-infinito e confinante con il vuoto: l'esistenza della superficie all'interfaccia gas-vuoto permette l'esistenza di un'onda di polarizzazione che si propaga lungo la superficie e che è evanescente a grandi distanze da essa. Ciò può essere dedotto in modo semplice ricercando soluzioni di questo tipo alle equazioni di Maxwell corredate dalle opportune condizioni al contorno introdotte dalla discontinuità all'interfaccia; ne risulta una relazione di dispersione data da (9):

$$\omega^2 = \frac{\omega_p^2}{2} + c^2 q^2 - \left(\frac{1}{4} \omega_p^4 + c^4 q^4\right)^{\frac{1}{2}}$$

e rappresentata graficamente in fig.2b. La luce incidente può accoppiarsi con l'onda di polarizzazione, dando origine ad un plasmone di superficie; tale accoppiamento permette alla radiazione di penetrare nel gas di elettroni per frequenze comprese tra $\omega = 0$ e $\omega = \frac{\omega_p}{\sqrt{2}}$.(7)

Su una superficie idealmente piana l'interazione tra la luce incidente e il plasmone di superficie è di tipo virtuale, in quanto a qualsiasi frequenza il plasmone di superficie ha un momento superiore a quello della luce, così che la conservazione del momento verrebbe violata. Nel caso di una superficie rugosa la situazione cambia: poichè una superficie rugosa può essere considerata come una distribuzione di corrugazioni sinusoidali di differenti lunghezze d'onda, la trasformata di Fourier dello spettro di rugosità consisterà di una distribuzione di momenti di superficie q_r . Nel processo di accoppiamento con la luce, q_r fornisce il momento mancante necessario all'eccitazione di un plasmone di superficie da parte di un fotone.(8) Ciò induce un minimo in riflettività nella regione spettrale del plasmone di superficie; in particolare, la probabilità che un fotone con incidenza normale ed energia $\hbar\omega$ ecciti un plasmone di superficie può essere espressa da una caduta in riflettività pari a:

$$\Delta R = \sigma^2 \left(\frac{\omega}{c}\right)^2 \frac{(\epsilon')^2}{[-(1 + \epsilon')]^{\frac{3}{2}}} g(q_0) \quad (8)$$

dove

$$q_0 = \frac{\omega}{c} \left(\frac{\epsilon'}{\epsilon' + 1}\right)^{\frac{1}{2}}$$

Questa espressione caratterizza l'accoppiamento fotone -plasmone di superficie su una superficie rugosa in termini della trasformata di Fourier della funzione di autocorrelazione associato alla rugosità e delle funzioni ottiche del metallo.(3) Se si osserva ancora la (6), è possibile fare alcune considerazioni circa i due meccanismi fisici messi in gioco dalla rugosità. Per una superficie caratterizzata da

una funzione di autocorrelazione con trasformata di Fourier $g(q)$, le transizioni che conservano il momento sono possibili da un fotone incidente (ad esempio normalmente) ad un fotone finale diffuso emesso secondo l'angolo polare θ ed avente un momento $q = \frac{\omega \sin \theta}{c}$ parallelo alla superficie. La capacità della superficie di fornire il momento necessario alla conservazione è proporzionale a $g(\frac{\omega \sin \theta}{c})$; allora, solo quelle componenti q dello spettro $g(q)$ minori di $\frac{\omega}{c}$ sono coinvolte nella diffusione di luce, mentre le componenti spettrali superiori a $\frac{\omega}{c}$ permettono l'eccitazione di plasmoni di superficie. Dalle equazioni (6) e (8) risulta che, per una data rugosità caratterizzata da σ , esiste una "demarcazione" tra il processo di diffusione di luce e quello di eccitazione di plasmoni. Ritornando all'esempio in fig.(1.a), si vede come i dati sperimentali possano essere riprodotti tenendo conto del fatto che la riflettività viene modificata non solo dalla frazione di luce diffusa elasticamente, ma anche dalla luce assorbita dal metallo nell'eccitazione dei plasmoni. In molti casi (10,11) sono stati utilizzati films di Argento depositi sulla superficie del film da esaminare, e ciò in quanto la frequenza del plasmonone di superficie dell'Ag corrisponde ad una regione di lunghezze d'onda prossime a 350 nm, ossia ad una regione spettrale di facile accesso sperimentale.

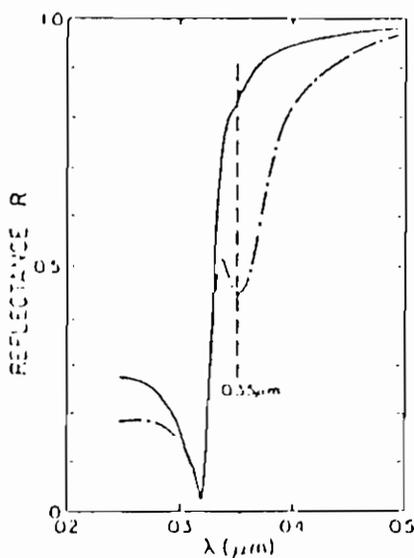


fig.3 Riflettività in funzione della lunghezza d'onda di films di silicio policristallino ricoperti di argento. La curva inferiore si riferisce al Si cresciuto in fase amorfa: il minimo in figura è legato all'eccitazione del plasmonone di superficie dell'Ag.(14)

Inoltre è stato rilevato come l'Ag evaporato vada a conformarsi ai contorni della superficie originale con un'accuratezza di qualche Angstrom; è così possibile dare una stima quantitativa della rugosità di un film metallico andando a ricoprirlo di Ag ed osservando la variazione di riflettività dell'Ag rispetto ad un campione di riferimento ad elevata planarità; tale variazione fa risalire direttamente al valore di σ . Come esempio di applicazione di tale metodo, recenti lavori hanno esaminato le proprietà di films di Si policristallino preparato per LPCVD (low pressure chemical vapours deposition) in fase amorfa tra 560 e 580°C, e in seguito cristallizzato a temperatura più elevata.(12,13) Questi films presentano migliori caratteristiche strutturali rispetto a quelli cresciuti in modo tradizionale direttamente in fase policristallina, in particolare hanno una più elevata perfezione superficiale. In fig.3 si osservano le curve di riflettività misurate evaporando qualche centinaia di Angstrom di Ag rispettivamente su films tradizionali e su films di tipo LPCVD (14): è evidente nel primo caso una grossa perdita in riflettività, dovuta all'intenso accoppiamento fotone - plasmon di superficie, il che è indice di una più accentuata rugosità.

3. PROPRIETÀ OTTICHE DI FILMS DISCONTINUI

In generale, nella formazione di un film sottile in camera a UHV si riscontra lo sviluppo di isole e altre discontinuità che è possibile esaminare grazie alle tecniche ottiche, poiché le proprietà ottiche nella regione del visibile -ultravioletto sono fortemente influenzate da vuoti, regioni disordinate ed inomogeneità con ordine di grandezza di 10 -10000 Angstrom (anche se il film è omogeneo su scala macroscopica, ossia anche se questa sua struttura interna non può essere risolta al microscopio ottico).

Il differente comportamento ottico di films sottili di metalli nobili rispetto ai materiali di bulk fu evidenziato per la prima volta da Faraday (15), che propose di attribuire il fenomeno alla natura discontinua dei films. Questa ipotesi è stata in seguito verificata: il brillante colore dei films è dovuto ad un assorbimento anomalo legato all'eccitazione di oscillazioni di plasma all'interno delle disomogeneità. In fig.4 è riportata a titolo di esempio una misura di trasmissione per oro bulk e per un sistema di particelle di oro depositate su substrato dielettrico a formare un film fortemente discontinuo; nel secondo caso si nota un forte minimo legato ad un assorbimento di luce anomalo.(16)

Le ipotesi interpretative che permettono di dedurre dalle proprietà ottiche informazioni quantitative sulla microstruttura sono due:

- a) Le inclusioni sono sufficientemente grandi da poter essere descritte da una funzione dielettrica $\tilde{\epsilon}_m(\omega)$ (dove l'indice m si riferisce a entità metalliche disperse in un isolante)
- b) Le inclusioni sono tuttavia sufficientemente piccole rispetto alla lunghezza

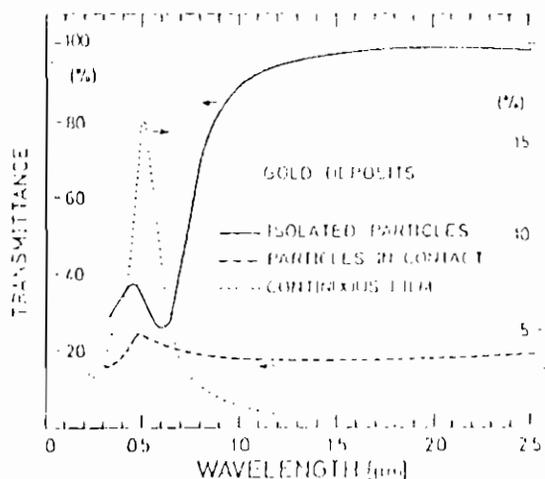


fig.4 Misura della trasmissione in funzione della lunghezza d'onda nel caso di oro bulk e di films di oro con diverse caratteristiche di granularità.(16)

d'onda della luce, così che sia giustificata l'esistenza di una funzione dielettrica globale per il sistema nel suo insieme.

Si descrive cioè il sistema discontinuo mediante un mezzo effettivo: esso è quel materiale omogeneo che esibisce le medesime proprietà dielettriche del mezzo reale cui è associato, ed è descritto da una funzione dielettrica complessa effettiva che racchiude in sé le proprietà dielettriche delle entità microscopiche.(17) Il punto di partenza della trattazione è l'equazione di Clausius -Mossotti, che mette in relazione la funzione dielettrica $\epsilon(\omega)$, considerata reale, di un sistema di dipoli elettrici isolati e posti in una cavità vuota con la polarizzabilità $\alpha(\omega)$ dei singoli dipoli:

$$\frac{\epsilon(\omega) - 1}{\epsilon(\omega) + 2} = \frac{4\pi}{3} n \alpha(\omega) \quad (9)$$

dove n è la densità dei dipoli. Da tale equazione si prosegue secondo due differenti approcci: in un caso (teoria di Maxwell Garnett) ci si riferisce ad un sistema disomogeneo in cui la concentrazione delle inclusioni è piccola, così che esse risultano immerse in un mezzo "ospitante"; nel secondo caso invece (teoria di Bruggeman), non è più chiaro quale sia il mezzo "ospitante" e quali siano le specie "ospiti", ossia le varie componenti giocano un ruolo confrontabile.

Il modello di Maxwell Garnett (18) estende l'equazione (9) ad una collezione di particelle metalliche sferiche disperse in un mezzo di funzione dielettrica $\tilde{\epsilon}_i(\omega)$;

detta $\tilde{\epsilon}_{eff}(\omega)$ la funzione dielettrica effettiva, si ottiene:

$$\frac{\tilde{\epsilon}_{eff}(\omega) - \tilde{\epsilon}_i(\omega)}{\tilde{\epsilon}_{eff}(\omega) + 2\tilde{\epsilon}_i(\omega)} = \frac{4\pi}{3} n \alpha(\omega) \quad (10)$$

La polarizzabilità di una sfera metallica di volume V posta nell'isolante i è (19):

$$\alpha(\omega) = \frac{4V}{3} \frac{\tilde{\epsilon}_m(\omega) - \tilde{\epsilon}_i(\omega)}{\tilde{\epsilon}_m(\omega) + 2\tilde{\epsilon}_i(\omega)}$$

Sostituendo nella (10) tale valore di α , si ottiene l'equazione che caratterizza il mezzo effettivo:

$$\frac{\tilde{\epsilon}_{eff}(\omega) - \tilde{\epsilon}_i(\omega)}{\tilde{\epsilon}_{eff}(\omega) + 2\tilde{\epsilon}_i(\omega)} = f_m \frac{\tilde{\epsilon}_m(\omega) - \tilde{\epsilon}_i(\omega)}{\tilde{\epsilon}_m(\omega) + 2\tilde{\epsilon}_i(\omega)}$$

dove f_m è la frazione di volume occupata dalle sfere metalliche.

In generale, allora, in presenza di inclusioni di tipo a , b , c ..., la relazione che connette la funzione dielettrica effettiva alle funzioni dielettriche dei componenti è:

$$\frac{\tilde{\epsilon}_{eff}(\omega) - \tilde{\epsilon}_i(\omega)}{\tilde{\epsilon}_{eff}(\omega) + 2\tilde{\epsilon}_i(\omega)} = f_a \frac{\tilde{\epsilon}_a(\omega) - \tilde{\epsilon}_i(\omega)}{\tilde{\epsilon}_a(\omega) + 2\tilde{\epsilon}_i(\omega)} + f_b \frac{\tilde{\epsilon}_b(\omega) - \tilde{\epsilon}_i(\omega)}{\tilde{\epsilon}_b(\omega) + 2\tilde{\epsilon}_i(\omega)} + \dots$$

in cui f_a , f_b ecc. sono le frazioni di volume occupate rispettivamente dalla specie a , b ecc.

Nella teoria di Bruggeman (20), non essendo risolvibile la differenza tra mezzo disperdente e mezzo disperso, entrambi sono considerati immersi in un mezzo effettivo. Si assume allora $\tilde{\epsilon}_{eff}(\omega) = \tilde{\epsilon}_i(\omega)$, così che:

$$0 = f_a \frac{\tilde{\epsilon}_a(\omega) - \tilde{\epsilon}_{eff}(\omega)}{\tilde{\epsilon}_a(\omega) + 2\tilde{\epsilon}_{eff}(\omega)} + f_b \frac{\tilde{\epsilon}_b(\omega) - \tilde{\epsilon}_{eff}(\omega)}{\tilde{\epsilon}_b(\omega) + 2\tilde{\epsilon}_{eff}(\omega)} + \dots$$

Le due teorie possono poi essere estese al caso più generale di inclusioni ellissoidali, ad esempio distribuite con differenti orientazioni degli assi principali; ad inclusioni che possiedono una distribuzione di forme geometriche nello spazio; ad inclusioni mutuamente interagenti via accoppiamento dipolo - dipolo ecc.(21,22) La scelta della teoria più adeguata dipende dal sistema fisico in esame; esistono numerosi lavori in cui la bontà dell'uno o dell'altro modello sono stati verificati sia grazie all'accordo con i dati ottici sperimentali sia grazie all'analisi dei campioni al microscopio elettronico.(16,23)

Al fine di dedurre dalle proprietà ottiche di un film sottile informazioni sulla sua microstruttura è necessario conoscere, in modo sufficientemente accurato

e su un intervallo sufficientemente esteso, la funzione dielettrica del sistema composito e di ciascuno dei suoi possibili componenti ; combinare in un mezzo effettivo le singole risposte dielettriche dei costituenti in modo da riprodurre la risposta globale in termini di pochi parametri, indipendenti dalla lunghezza d'onda, quali gli spessori e le frazioni di volume e di vuoti; determinare i valori di questi parametri mediante best -fit degli spettri sperimentali.

Una delle tecniche sperimentali più utilizzate nella determinazione della funzione dielettrica di un sistema è l'ellissometria, nella quale si misura il rapporto tra lo stato di polarizzazione dell'onda incidente sul campione e quello dell'onda riflessa. Dette E_p ed E_s le proiezioni dell'onda piana (1) in direzioni rispettivamente parallela e perpendicolare al piano di incidenza, lo stato di polarizzazione dell'onda è definito dal rapporto $\chi = \frac{E_p}{E_s}$; le proprietà del campione entrano attraverso le relazioni $E_p^{out} = r_p E_p^{in}$ e $E_s^{out} = r_s E_s^{in}$, dove E_p^{in} , E_s^{in} , E_p^{out} e E_s^{out} sono le ampiezze, complesse, incidenti (*in*) e riflesse (*out*). Una misura ellissometrica determina il valore della grandezza complessa ρ così definita:

$$\rho = \frac{\chi^{out}}{\chi^{in}} = \frac{r_p}{r_s} \equiv \tan \psi e^{i\Delta}$$

dove $\tan \psi$ e Δ indicano rispettivamente il modulo e la fase di ρ . Attraverso le appropriate relazioni di Kramers-Kronig è possibile determinare i valori di ψ e di Δ sull'intervallo spettrale esaminato, ed arrivare in ultima analisi alle funzioni dielettriche ϵ' e ϵ'' , cui ψ e Δ sono legati da semplici relazioni.

A titolo di esempio, si citano qui i risultati di un'analisi EMA (Effective Medium Approximation) su misure ottiche in situ atte a esaminare il danneggiamento da bombardamento di ioni-idrogeno su films di silicio.(24) In fig.5a sono riportate le misure ellissometriche della parte immaginaria della funzione dielettrica al variare delle energie con cui gli ioni vengono accelerati; le curve sono state interpretata mediante la teoria di Bruggeman e schematizzando la zona superficiale del campione con un modello a multistrato (vedi fig.5b). Il migliore accordo con i dati sperimentali prevede allora la presenza di uno strato esterno di SiO₂ misto a vuoti, sotto cui si trova un sottile strato di Si amorfo; più in profondità vi è una terza fase danneggiata, con proprietà ottiche che danno il best fit come mezzo a tre componenti: Si cristallino, Si amorfo e vuoti (mezzo di tipo Si policristallino). Gli spessori degli strati e le percentuali dei vari componenti sono forniti direttamente dall'operazione di best -fit.

L'EMA può essere utilizzato anche per l'analisi della rugosità superficiale; in rif.25 le proprietà dielettriche di films sottili di Si policristallino microscopicamente rugoso vengono riprodotte grazie al modello di Bruggeman. In fig.6 sono riportati le curve sperimentali di $\tan \psi$ e di $\cos \Delta$, misurate in situ per via ellissometrica nell'intervallo spettrale tra 2.1 e 5.5 eV. Si vede come il best -fit

venga ottenuto schematizzando la rugosità mediante uno strato esterno costituito da una proporzione ben definita di Si e di vuoti, e con uno spessore indicante come la rugosità possa essere considerata microscopica rispetto alla luce incidente.

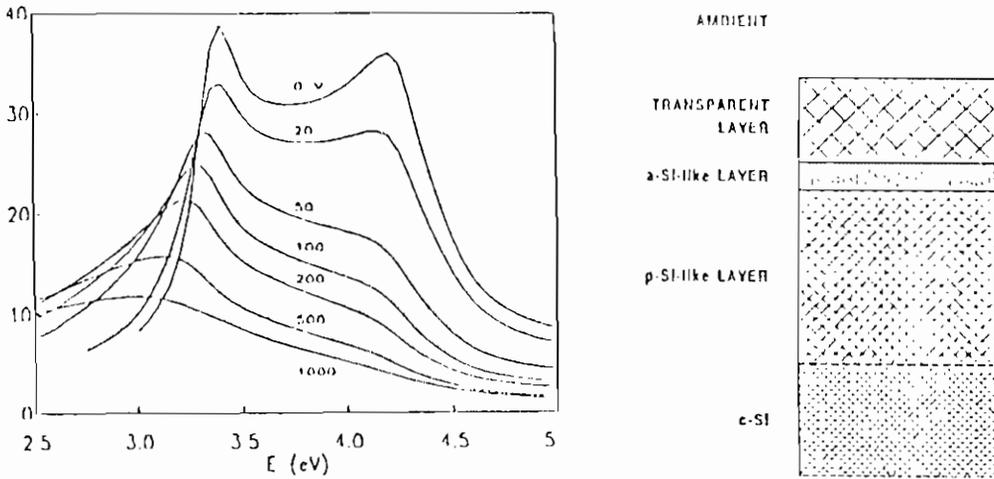
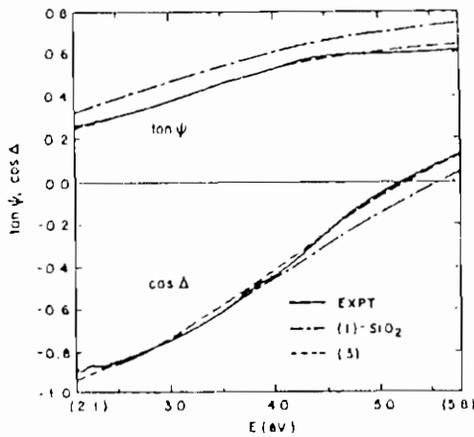


fig.5.a Parte immaginaria della funzione dielettrica in funzione dell'energia misurata ellissometricamente per films di Si sottoposti a bombardamento con ioni idrogeno.(24)

fig.5.b Struttura che schematizza il danneggiamento della regione superficiale a causa del bombardamento ionico.(24)



Substrate	First layer	$\hat{\alpha}$
a-Si	...	0.18
a-Si	SiO ₂ , $d = 67 \pm 9 \text{ \AA}$	0.098
a-Si + void (29 ± 1%)	...	0.047
a-Si	a-Si + void (31 ± 1%), $d = 166 \pm 15 \text{ \AA}$	0.035
a-Si + void (25 ± 1%)	SiO ₂ , $d = 24 \pm 4 \text{ \AA}$	0.030
a-Si + void (19 ± 1%)	a-Si + void (44 ± 6%), $d = 53 \pm 16 \text{ \AA}$	0.018

fig.6.a Confronto tra i dati ellissometrici di $\tan \psi$ e $\cos \Delta$ e le stesse curve calcolate con il modello EMA rispettivamente a uno e tre parametri.(25)

fig.6.b Parametri del best-fit.(25)

4. RIFLETTIVITÀ DIFFERENZIALE DI SUPERFICIE

La spettroscopia a riflettività differenziale viene solitamente utilizzata per investigare sia le proprietà ottiche dei solidi sia la formazione e le caratteristiche di films sottili cresciuti sulla loro superficie. Un semplice modello interpretativo è il modello a tre mezzi proposto da McIntyre e Aspnes (26); esso considera le proprietà ottiche di films sottili il cui spessore d è molto più piccolo della lunghezza d'onda λ della luce: in tale approssimazione, le espressioni alquanto complesse che danno la riflettività di un sistema a multistrato possono essere ridotte ad una forma semplice e in grado di fornire in modo diretto informazioni fisiche sul sistema. La variazione di riflettività prodotta dalla crescita del film sottile sul substrato è infatti messa in relazione con lo spessore del film, la lunghezza d'onda della luce, le funzioni dielettriche dell'ambiente, del film e del substrato.

Un modello a tre fasi è rappresentato da un film sottile (fase 2) interposto tra ambiente (fase 1) e substrato (fase 3) considerati infinitamente estesi; anche in questo caso il problema fisico consiste nello studiare il propagarsi dell'onda elettromagnetica piana di tipo (1) all'interno del sistema in esame.

La trattazione classica della riflettività del sistema utilizza i coefficienti di Fresnel, quantità complesse così definite: il coefficiente di Fresnel relativo all'interfaccia tra due fasi contigue è definito come il rapporto tra le ampiezze complesse dei vettori -campo elettrico rispettivamente dell'onda riflessa e dell'onda incidente; il suo valore è funzione della polarizzazione dell'onda incidente e dell'angolo di di incidenza. I coefficienti di Fresnel \tilde{r}_{jk} all'interfaccia tra le due fasi j e k sono grandezze complesse date da:

$$\tilde{r}_{jk}^s = \frac{\tilde{\gamma}_j - \tilde{\gamma}_k}{\tilde{\gamma}_j + \tilde{\gamma}_k},$$

$$\tilde{r}_{jk}^p = \frac{\tilde{\epsilon}_k \tilde{\gamma}_j - \tilde{\epsilon}_j \tilde{\gamma}_k}{\tilde{\epsilon}_k \tilde{\gamma}_j + \tilde{\epsilon}_j \tilde{\gamma}_k}$$

nel caso di polarizzazione perpendicolare (s) e parallela (p) alla superficie. Qui $\tilde{\epsilon}_{j,k}$ sono le funzioni dielettriche complesse delle due fasi; la quantità complessa $\tilde{\gamma}_j$ è definita da:

$$\tilde{\gamma}_j = \tilde{n}_j \cos \phi_j$$

in cui ϕ_j è l'angolo di incidenza nel mezzo j e \tilde{n}_j è l'indice di rifrazione complesso di tale mezzo. Date queste premesse, i coefficienti di Fresnel di un sistema multifase sono definiti per analogia come i rapporti tra le ampiezze dell'onda riflessa e di quella incidente, misurati nell' ambiente iniziale. Per un sistema a tre fasi 1,2,3, e con l'onda incidente nella fase 1, si ha:

$$\tilde{r}_{123}^{s,p} = \frac{\tilde{r}_{12}^{s,p} + \tilde{r}_{23}^{s,p} e^{-2i\beta}}{1 + \tilde{r}_{12}^{s,p} \tilde{r}_{23}^{s,p} e^{-2i\beta}}$$

dove $\tilde{\beta}$ è definita da:

$$\tilde{\beta} = \frac{2\pi\tilde{n}_2(\omega)d \cos \phi_2}{\lambda}$$

La grandezza complessa $\tilde{\beta}$, cioè, descrive sia la variazione di angolo di fase sia l'attenuazione spaziale subite dal fascio durante l'attraversamento del film sottile di spessore d .

La riflettività R del sistema, misurata nel mezzo 1, è fornita dal modulo quadrato dei coefficienti $\tilde{r}_{123}^{a,p}$; in generale si ha a che fare con una formula molto complessa, che trova una semplificazione se si ipotizza $d \ll \lambda$. È allora possibile sviluppare in serie la funzione esponenziale figurante nei coefficienti di Fresnel, così che in ultima analisi si ha, per radiazione ad incidenza normale:

$$\frac{\Delta R}{R} = \frac{R(d) - R(0)}{R(0)} = \frac{8\pi d}{\lambda} \text{Im} \left(\frac{\tilde{\epsilon}_2(\omega) - \tilde{\epsilon}_3(\omega)}{\tilde{\epsilon}_1(\omega) - \tilde{\epsilon}_3(\omega)} \right) \quad (11)$$

in cui $R(d)$ indica la riflettività in presenza del film sottile e $R(0)$ quella in assenza.

La bontà di un tale modo di procedere è dovuta al fatto che, benché la misura assoluta delle singole riflettività $R(d)$ e $R(0)$ presenti notevoli difficoltà sperimentali, il rapporto $\frac{R(d)}{R(0)}$ può essere misurato accuratamente in modo relativamente semplice, portando alla cancellazione degli errori cui sarebbero affette le singole misure. In fig.7.a sono riportate la riflettività di un substrato metallico (curva continua) e quella del metallo ricoperto da circa un monolayer ($\frac{d}{\lambda} = 10^{-3}$) di una sostanza fortemente assorbente (curva tratteggiata) in funzione dell'angolo di incidenza e a seconda della polarizzazione; la radiazione appartiene alla regione visibile dello spettro.

Si osservi come la differenza tra $R(d)$ e $R(0)$ sia molto piccola; in talune situazioni sperimentali essa risulta compresa all'interno dell'incertezza sperimentale di cui è affetta la misura stessa, così che in queste condizioni è impossibile ricavare informazioni attendibili da misure separate di $R(d)$ e di $R(0)$. Alternativamente, la variazione $\frac{\Delta R}{R}$ in funzione dell'angolo e della polarizzazione è mostrata in fig.(7.b); con incidenza obliqua e polarizzazione perpendicolare, la sensibilità del metodo nel rivelare la presenza del monolayer decresce monotonicamente come $\cos \phi$ dal suo valore massimo a incidenza normale. Con polarizzazione parallela la variazione di $\frac{\Delta R}{R}$ è più complessa: la sensibilità cresce all'aumentare di ϕ come $\frac{1}{\cos \phi}$, così da risultare maggiore di quella in polarizzazione perpendicolare; raggiunge un massimo, per poi diminuire e toccare lo zero. Se ne deduce che, in una misura differenziale, il massimo di sensibilità può essere ottenuto con radiazione polarizzata parallelamente ed incidente sul campione secondo un angolo opportuno.

Se si osserva la (11), si vede che se $\tilde{\epsilon}_1$, $\tilde{\epsilon}_2$ e $\tilde{\epsilon}_3$ sono tutte reali, $\frac{\Delta R}{R}$ è sempre nulla: ossia la riflettività di un sistema a tre fasi dielettriche non risulta variata

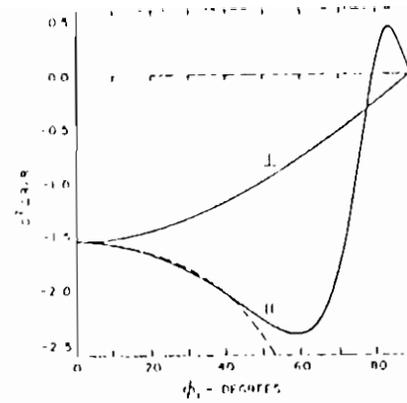
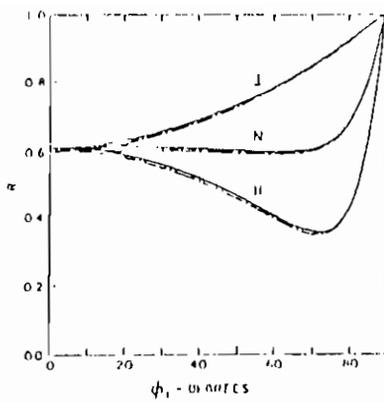


fig.7.a Riflettività di un substrato metallico (curva continua) e dello stesso substrato ricoperto con un monostrato assorbente (curva tratteggiata) in funzione dell'angolo di incidenza e nei casi di luce non polarizzata, polarizzata \parallel e polarizzata \perp .

fig.7.b Variazione di riflettività normalizzata, $\frac{\Delta R}{R}$, causata dalla presenza del sottile strato assorbente.

dalla deposizione di un film sottile dielettrico sulla superficie del substrato. Il caso più interessante si verifica quando si deposita un film assorbente su substrato dielettrico: in tali ipotesi $\tilde{\epsilon}_3$ è reale. A incidenza normale si ottiene allora che:

$$\frac{\Delta R}{R} = - \frac{4n_1 n_2 d \alpha_2}{n_1^2 - n_3^2}$$

in cui n_1 , n_2 e n_3 sono le parti reali degli indici di rifrazione complessi così come definiti nella (4), mentre α_2 è il coefficiente di assorbimento della fase 2 così come definito nella (5). In ultima analisi, allora, la variazione di riflettività dipende dalla parte immaginaria ϵ_2'' del film assorbente.

Un'applicazione del metodo è riportata in rif.27, dove si sono studiate le proprietà ottiche di superficie di semiconduttori quali Si, Ge e GaAs. La tecnica sperimentale consiste nella misura della riflettività del campione posto in UHV e con la superficie pulita; in un secondo tempo viene immessa nella camera una quantità controllata di gas, e la misura viene ripetuta dopo l'asposizione della superficie al gas (in genere ossigeno). In questo caso le due misure sono condotte separatamente grazie ad un apparato sperimentale ad elevata sensibilità e stabilità; la trattazione di Aspnes-McIntyre viene tuttavia adottata riportando i risultati secondo uno spettro $\frac{\Delta R}{R}$, cioè in termini della variazione relativa di

riflettività tra due differenti condizioni:

$$\frac{\Delta R}{R} = \frac{R_{clean} - R_{ox}}{R_{ox}}$$

in cui R_{ox} è il valore di saturazione della riflettività dopo prolungata esposizione all'ossigeno. Assumendo che $d_{ox} = d$, dove adesso d rappresenta la regione superficiale del substrato, dalla (11) risulta che:

$$\frac{\Delta R}{R} = \frac{8\pi d}{\lambda} \cdot [A(\epsilon''_s - \epsilon''_{ox}) - B(\epsilon'_s - \epsilon'_{ox})] \quad (12)$$

dove s (surface) e ox (oxide) si riferiscono al secondo mezzo. I coefficienti A e B sono legati alle proprietà del substrato b (bulk):

$$A = \frac{(\epsilon'_b - 1)}{[(1 - \epsilon'_b)^2 + (\epsilon''_b)^2]}$$

$$B = \frac{\epsilon''_b}{[(1 - \epsilon'_b)^2 + (\epsilon''_b)^2]}$$

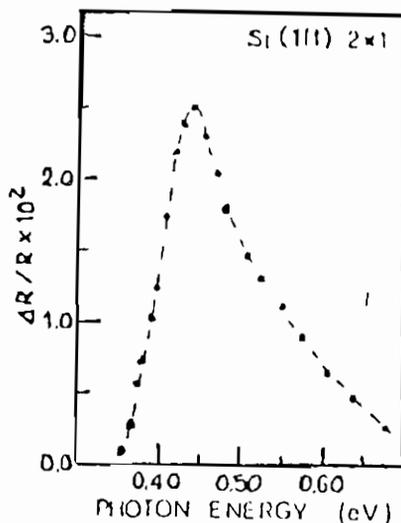


fig.8 Riflettività differenziale di superficie del Si[111]2 × 1. (27)

Un caso semplice è quello del silicio; infatti per energie inferiori a 3 eV la quantità B è nulla, in quanto non vi è assorbimento di luce al di sotto del gap. Se si assume inoltre che $\epsilon''_{ox} = 0$, allora la variazione di riflettività fornisce direttamente ϵ''_d , cioè la misura permette di determinare in questa regione spettrale la funzione dielettrica complessa associata alla superficie attraverso la (12) e le relazioni di Kramers-Kronig. In questo modo è stato possibile verificare sperimentalmente le previsioni teoriche sugli stati di superficie del Si[111] 2×1 ; l'andamento della funzione dielettrica in fig.8 ha infatti mostrato l'esistenza di un gap nella struttura a bande di superficie che si forma in virtù dei dangling bonds.

5. BIBLIOGRAFIA

- 1 - F.Wooten, in Optical properties of solids (Academic Press, (1972)
- 2 - J.M.Elson, R.H.Ritchie, Phys.Letters 33A, 255 (1970)
- 3 - J.M.Elson, R.H.Ritchie, Phys.Stat.Sol.(b) 62, 461 (1974)
- 4 - J.M.Elson, J.M.Bennett, Optical Engineering 18, 116 (1979)
- 5 - J.G.Endriz, W.E.Spicer, Phys.Rev.B4, 4144 (1971)
- 6 - R.H.Ritchie, Surface Science 34, 1 (1973)
- 7 - E.N.Economu, Phys.Rev. 182, 539 (1969)
- 8 - G.Harbeke, in Polycrystalline Semiconductors Physical Properties and Applications, Springer Series in Solid State Sciences 57, Springer, Berlin (1985)
- 9 - U.Fano, J.Opt.Soc.Am. 31, 213 (1941)
- 10 - P.J.Zanzucchi, M.Duffy, Appl.Optics 17, 3477 (1978)
- 11 - L.J.Cunningham, A.J.Braundmaier, Phys.Rev.B14, 479 (1976)
- 12 - G.Harbeke, L.Krausbauer, E.F.Steigmeier, Appl.Phys.Lett.42, 249 (1983)
- 13 - G.Harbeke, L.Krausbauer, E.F.Steigmeier, J.Electrochem.Soc.131, 675 (1984)
- 14 - G.Harbeke, L.Krausbauer, E.F.Steigmeier, RCA Review 44, 287 (1983)
- 15 - M.Faraday, Philos.Trans.R.Soc.London 147, 145 (1857)
- 16 - C.G.Granqvist, O.Hunderi, Phys.Rev.B16, 3513 (1977)
- 17 - D.E.Aspnes, Thin Solid Films 89, 249 (1982)
- 18 - J.C.Maxwell Garnett, Philos.Trans.R.Soc. London 203, 385 (1904)

- 19 - L.D.Landau, E.M.Lifschitz, in Electrodynamics of continuous media (Pergamon, New York, 1960) sec.4
- 20 - D.A.Bruggeman, *Ann.Phys.(Leipzig)* 24, 636 (1935)
- 21 - F.L.Galeener, *Phys.Rev.Lett.* 27, 421 (1971)
- 22 - O.Hunderi, *Phys.Rev.B7*, 3419 (1973)
- 23 - R.W.Cohen, G.D.Cody, M.D.Coutts, B.Abeles, *Phys.Rev.B8*, 3689 (1973)
- 24 - R.W.Collins, J.M.Cavese, *J.Vac.Sci.Technol.A5*, 2797 (1987)
- 25 - D.E.Aspnes, J.B.Theeten, F.Hottier, *Phys.Rev.B20*, 3292 (1979)
- 26 - J.D.E.Mc ntyre, D.E.Aspnes, *Surface Science* 24, 417 (1971)
- 27 - S.Selci, F. Biccacci, G.Chiarotti, P.Chiaradia, A.Cricenti, *J.Vac.Sci.Technol.A5*, 327 (1987)

Tommaso Bellini

Dipartimento di Fisica "A.Volta" - Università di Pavia

TRANSIZIONI DI WETTING

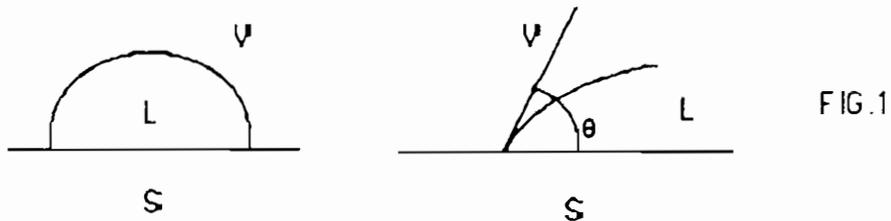
Seminario tenuto il 9 dicembre 1987

1.INTRODUZIONE

L'esperienza quotidiana ci mostra che le gocce deposte su substrati solidi piani diversi si dispongono in modo diverso a seconda del liquido e del substrato. Una goccia d'acqua deposta su vetro comune tende ad allargarsi, coprendo una superficie irregolare ma di ampiezza proporzionale al suo volume, mentre una goccia d'acqua su teflon (come accade con le padelle da cucina antiaderenti) ricopre una superficie circolare ed ha una forma univocamente definita dal volume.

E' questo un esempio di una fenomenologia più vasta, che riguarda la capacità dei fluidi di "bagnare" le pareti. Questi fenomeni, detti di wetting ("bagnamento") sono legati alle interazioni fra fluidi e pareti solide, alle interazioni interne dei fluidi ed allo stato termodinamico di entrambi fluido e solido e sono particolarmente adatti a mettere in evidenza alcuni aspetti delle transizioni di fase ordine- disordine, delle proprietà delle interfacce e dell'adsorbimento.

L'interesse per questi fenomeni risale all'inizio dell'Ottocento quando furono studiati la risalita capillare e la forma delle gocce, e si tentò di descriverle in termini di densità e tensioni superficiali. Nel caso di una goccia liquida in presenza del suo vapore deposta su solido (Fig.1) le densità che entrano in gioco sono ρ_L e ρ_V , mentre le tensioni superficiali sono σ_{VL} , σ_{LS} e σ_{SV} .



Definiamo angolo di contatto θ l'angolo definito dal piano del substrato solido e dal piano tangente alla superficie liquida nel punto di contatto, come in Fig.1. Vale la relazione

$$\sigma_{SV} - \sigma_{LS} = \sigma_{VL} \cdot \cos\theta \quad (\text{Young, 1805})$$

Se $\sigma_{SV} > \sigma_{VL} + \sigma_{LS}$, il liquido bagna il substrato; questa situazione viene espressa dicendo che si ha "wetting completo". Altre relazioni relative a questa classe di fenomeni, anch'esse stabilite nel medesimo periodo, sono la relazione che lega la differenza di pressione fra l'interno e l'esterno di una superficie di separazione liquido-vapore alla tensione superficiale ed ai raggi di curvatura:

$$P_L - P_V = \sigma_{VL} (R_1^{-1} + R_2^{-1}) \quad (\text{Young, 1804; Laplace, 1805})$$

e la legge di Young-Laplace per la risalita capillare:

$$h = (2 \sigma_{VL} \cos\theta) / (a g (\rho_L - \rho_V))$$

dove a è il diametro del capillare.

Sia le considerazioni che le equazioni fin qui presentate sono valide anche nel caso si considerino interfacce fra liquidi; basterà intendere L come liquido-1 e V come liquido-2.

Terminato il primo decennio dell'Ottocento, i fenomeni di wetting, pur mantenendo una rilevante importanza di tipo tecnologico (nei campi più disparati: dallo spreading degli anticrittogrammi sulle foglie, alla lubrificazione, alle tecniche di estrazione petrolifere, alla costruzione delle pile...) non destarono più

l'attenzione degli scienziati fino a quando, nell'ultimo decennio, non si evidenziò un nesso con i fenomeni critici. Tale nesso riguarda il comportamento dei fluidi semplici e delle miscele binarie critiche nei pressi del loro punto critico. Entrambe queste classi di sistemi sono descritte, da un punto di vista termodinamico, da diagrammi di fase quale quello rappresentato in Fig.2, aventi in ascisse, rispettivamente, la densità ρ oppure la concentrazione c . In questa rappresentazione il punto critico è situato sulla sommità della "campana".

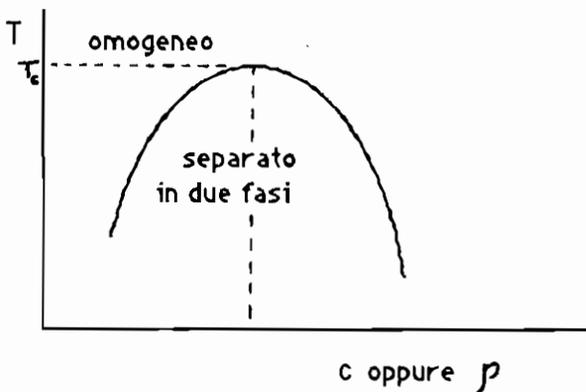
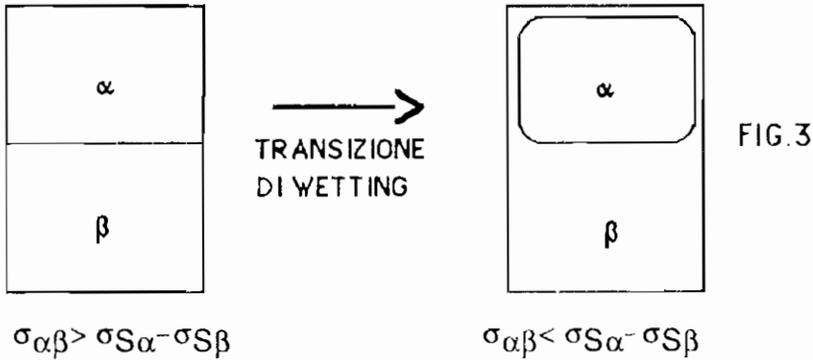


FIG.2

Fig.2. Diagramma di fase di un fluido critico o di una miscela binaria critica.

Si tratta dunque di sistemi caratterizzati dall'esistenza di una transizione tra uno stato omogeneo ed uno disomogeneo in cui il sistema si separa in due fasi: liquido e vapore nel caso del fluido semplice, due liquidi diversi per la concentrazione dei due componenti nel caso della miscela binaria. E' stato osservato che per tali sistemi, delimitati da pareti di un qualunque materiale solido, esiste una temperatura sull'isocora critica caratterizzata dall'inserimento di una delle due fasi nell'interfaccia tra l'altra fase e la parete solida. Questa temperatura, detta temperatura di wetting, è dunque caratterizzata dall'annullarsi dell'angolo di contatto. Il cambiamento di configurazione che interviene attraversando la temperatura di wetting è detta transizione di wetting.



Ci si può rendere conto del nesso fra i fenomeni critici e la transizione di wetting ponendo l'attenzione sui comportamenti asintotici critici delle tensioni superficiali. $\sigma_{S\alpha} - \sigma_{S\beta}$, la differenza fra le tensioni superficiali delle due fasi con la superficie del contenitore, è proporzionale alla differenza in densità o in concentrazione tra le due fasi; sicchè:

$$\sigma_{S\alpha} - \sigma_{S\beta} \propto \rho_L - \rho_V \propto (T_C - T)^\beta$$

oppure

$$\sigma_{S\alpha} - \sigma_{S\beta} \propto c_\alpha - c_\beta \propto (T_C - T)^\beta$$

ove $\beta \cong 0.33$, valore questo ottenuto sperimentalmente ed in accordo con la teoria del gruppo di rinormalizzazione (per una introduzione al quale si può consultare, ad esempio, il cap.10 del testo di R.Balescu citato nella bibliografia). Il comportamento asintotico di $\sigma_{\alpha\beta}$ è invece:

$$\sigma_{\alpha\beta} \propto (T_C - T)^\mu$$

con $\mu = 2\beta + \gamma - \nu \cong 1.28$ (Widom, 1972). Da cui si ha, asintoticamente, $\sigma_{\alpha\beta} < \sigma_{S\alpha} - \sigma_{S\beta}$.

L'obiettivo del presente lavoro è duplice: innanzitutto descrivere la transizione di wetting all'interno della teoria di campo medio, evidenziare la possibile esistenza di un'altra transizione di fase superficiale, detta di prewetting, e discutere le caratteristiche di entrambe. Verrà chiarito il legame tra le temperature di wetting e di

prewetting e la forma dell'energia libera e verrà introdotta in modo modellistico e semplificato l'interazione liquido-parete, in modo da chiarire i termini del dibattito in corso su tale interazione. Va notato che la descrizione di campo medio non è l'unica che sia stata sviluppata. In particolare molto lavoro è stato fatto su modelli di Ising semi-infiniti. La capacità esplicativa di tali modelli è maggiore di quella del campo medio soprattutto quando si introducono interazioni fluido-parete a lungo range. Certamente, però, la descrizione di campo medio favorisce la rappresentazione fisica di questi fenomeni.

In secondo luogo il presente lavoro si prefigge di passare in rassegna le misure sperimentali compiute e di mettere in risalto alcuni risultati ottenuti di particolare interesse e generalità.

2. TRANSIZIONI DI WETTING: DESCRIZIONE DI CAMPO MEDIO

2.1 La tensione superficiale tra due fasi in equilibrio

Il primo passo verso la comprensione della transizione di wetting in termini di campo medio è la definizione, all'interno di detto approccio, della tensione superficiale. Si tratta dunque di evidenziare il nesso tra quest'ultima e i potenziali termodinamici.

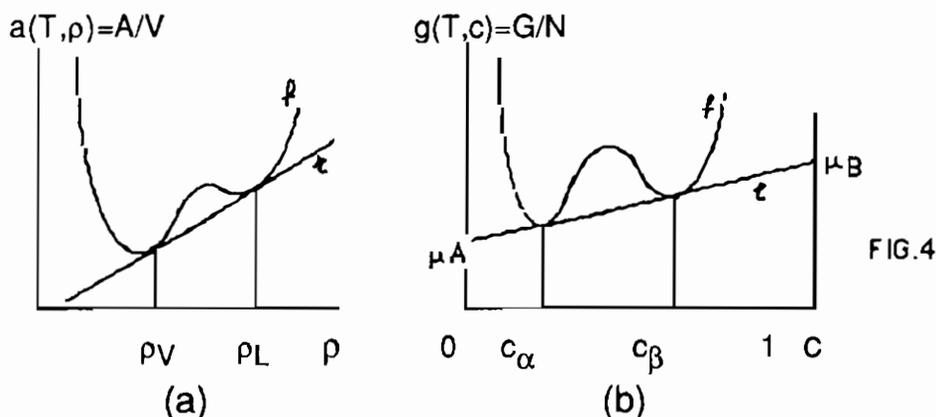


Fig.4 Rappresentazione di campo medio della energia libera di sistemi critici in fase disomogenea in funzione della variabile densità.

In Fig.4 è rappresentata la densità di energia libera in funzione

della variabile caratteristica del sistema in condizione di fasi separate: energia libera di Helmholtz per i fluidi puri ed energia libera di Gibbs per le miscele binarie. In tali rappresentazioni le densità o concentrazioni delle due fasi coesistenti posseggono una comune tangente. In Fig.4(b) i potenziali chimici dei componenti sono ottenuti dalle intersezioni di questa tangente con gli assi $c=0$ e $c=1$.

Vogliamo determinare l'energia libera associata ad un generico profilo in densità o concentrazione in prossimità della parete. Cominciamo, in questo paragrafo, col determinare l'energia libera associata all'interfaccia tra le due fasi. In Fig 5 è rappresentato un possibile profilo di tale interfaccia.



Fig.5 Possibile profilo di concentrazione dell'interfaccia tra la fase β (a sinistra) e la fase α . z è una coordinata spaziale.

Indicherò d'ora in poi genericamente con f la densità di energia libera (Helmoltz o Gibbs), e con c la sua variabile. Ricordo che nelle teorie di campo medio si assume che f dipenda solo da T e dal valor medio della variabile c : $f=f^0(c)$. Nel caso del wetting, essendo noi interessati a fenomeni legati alle disomogeneità, ipotizziamo che f dipenda localmente dal valore macroscopico locale di c (d'ora in poi sarà $c=c_{loc}$):

$$f_{loc}=f^0(c).$$

Supponiamo inoltre che vi sia anche una dipendenza del tipo Landau-Ginzburg dai gradienti di concentrazione locali macroscopici (vedasi, ad esempio, il cap.14 del testo di Landau e Lifshits citato nella bibliografia):

$$f_{loc}=f^0(c) + k(\nabla c)^2$$

ove k è una costante. Detta $c(\mathbf{r})$ la concentrazione locale macroscopica, si ha, per l'energia libera totale del sistema,

$$F = Nf = N \int dV [f^0(c(\mathbf{r})) + k (\nabla c(\mathbf{r}))^2]$$

Per ottenere l'energia libera associata all'interfaccia si sottrae all'energia libera totale l'energia libera di bulk delle fasi, espressa in modo che risulti indipendente dal profilo dell'interfaccia:

$$\Delta F = F - \int dV [c(\mathbf{r}) \mu_A + (1 - c(\mathbf{r})) \mu_B] \quad (1)$$

La tensione superficiale è pertanto:

$$\sigma \equiv \Delta F/A = N_{-\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} dz [\Delta f(c) + k (dc/dz)^2] \quad (\text{Cahn e Hilliard, 1957})$$

Riferiamoci alla Fig.4: da un punto di vista grafico il termine Δf , che compare nell'espressione di σ , è dato dalla differenza fra la densità di energia libera f e la t retta r .

Questa relazione di Cahn e Hilliard lega σ al valore che f assume per c compreso tra c_α e c_β . Utilizzando la costruzione di Maxwell, l'energia libera di un sistema avente una tale concentrazione c , non è legata a $f(c)$, ma ad una combinazione lineare di $f(c_\alpha)$ e $f(c_\beta)$: il sistema, infatti, è in stato di non equilibrio e si separa in fasi. All'interno di un'interfaccia, invece, dovendo la concentrazione variare da c_α a c_β in modo continuo e su dimensioni dell'ordine della lunghezza di correlazione, il sistema assume localmente in condizione di equilibrio tutti i valori compresi fra c_α e c_β , anche quelli nella regione di "instabilità", e dunque l'energia libera associata all'interfaccia dipende da $f(c)$. E' questo, a mia conoscenza, un raro esempio in cui questi valori hanno significato fisico.

L'espressione per l'energia libera qui ricavata, che non contiene ancora alcuna informazione circa l'interazione del fluido con l'interfaccia, può essere utilizzata per ricavare il profilo dell'interfaccia $c(z)$ fra le due fasi. Introducendo la condizione di equilibrio

$$\delta \Delta F[c(z)] / \delta c(z') = 0$$

si ottiene per il profilo reale

$$\Delta f = k (dc/dz)^2$$

e

$$\sigma = 2N_{-\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \Delta f(c) dz = 2N_{c\alpha} \int_{c\beta} [k \Delta f(c)]^{1/2} dc$$

Utilizzando nell'ultima espressione l'ipotesi propria delle teorie di campo medio di analiticità dell'energia libera in T_c , si può ottenere l'andamento asintotico critico di σ in campo medio. Utilizzando invece l'ipotesi di singolarità in T_c così come è descritta da scaling, hyperscaling e gruppo di rinormalizzazione si può ottenere l'andamento asintotico esatto di σ già citato all'inizio di questo lavoro (per una introduzione a scaling e hyperscaling si veda, ad esempio, il cap 10-D del testo di L.E.Reichl citato nella bibliografia).

2.2 La transizione di wetting

Introduciamo ora l'interazione del fluido con la parete al fine di ottenere il profilo in concentrazione di equilibrio in prossimità della parete. L'ipotesi fisica utilizzata da Cahn nella descrizione delle transizioni di wetting circa l'interazione con la parete è quella di interazione a brevissimo range:

$$\Delta F_P = \Phi(c(0)) + \int_0^{+\infty} dz [\Delta f(c) + k (dc/dz)^2] \quad (\text{Cahn, 1977})$$

dove il primo addendo del termine a destra rappresenta il contributo superficiale all'energia libera. Questa medesima espressione per l'energia libera può anche essere ottenuta come limite del continuo del modello di Ising semi-infinito con interazione tra parete e primo strato adiacente (Sullivan e Telo da Gama, 1985).

Annullando la derivata funzionale di ΔF_P rispetto a $c(x)$ otteniamo

$$d/dc (\Delta f(c) + k (dc/dz)^2) + d(x) (d\Phi/dc(0) - 2k (dc/dx)_0) = 0$$

Si riconosce nel primo termine una condizione di volume identica a quella già ottenuta per la forma dell'interfaccia; vi è in più il secondo termine, che è una condizione di superficie. Introducendo la prima condizione, otteniamo per la seconda

$$d\Phi/dc = -(\Delta f(c)/k)^{1/2} \quad (2)$$

La (2) può essere risolta graficamente come in Fig.6, dove sono riportate $(\Delta f/k)^{1/2}$ e $-d\Phi/dc$ (in Fig.6(b) anche in funzione della temperatura), le intersezioni essendo punti di massimo o di minimo relativo per l'energia libera.

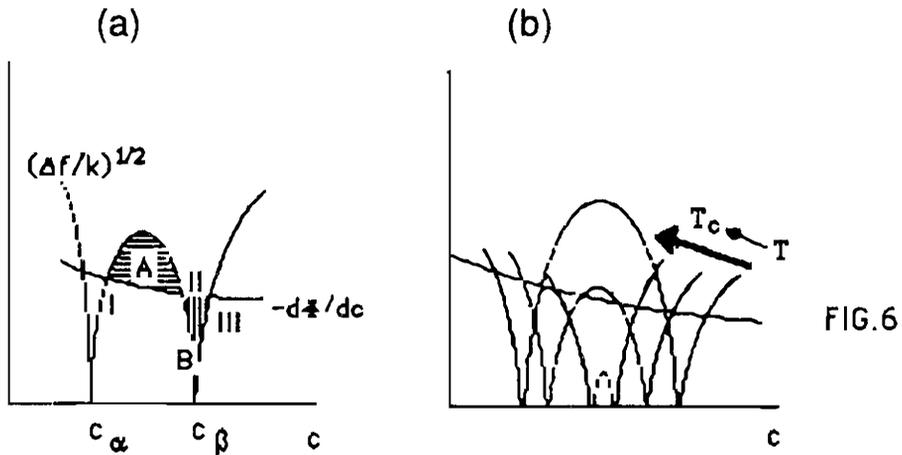


Fig.6 Rappresentazione grafica della eq.(2); in (b) si evidenzia la variazione della forma di $(\Delta f(c)/k)^{1/2}$ al variare della temperatura.

Come evidenziato in Fig.6(b), le intersezioni possono essere due o quattro a seconda della forma delle due curve, dipendendo queste dalla temperatura del sistema. Un esame della forma dell'energia libera Δf mostra che le intersezioni di minimo relativo sono quelle indicate con I e III in Fig.6(a) e che vale la seguente relazione:

$$\sigma(\text{III}) = \sigma(\text{I}) - \text{Sup}(\text{B}) + \text{Sup}(\text{A})$$

La temperatura di wetting coincide quindi con la temperatura alla quale le superfici A e B hanno la medesima area: variando la temperatura attraverso T_w la concentrazione del fluido a contatto con

la parete associata al minimo assoluto passa in modo discontinuo dal valore I al valore III.

La transizione di wetting è dunque una transizione di fase del primo ordine.

In Fig.7 è rappresentata una tale transizione nel caso in cui la concentrazione di minimo a temperature prossime al punto critico sia quella di valore maggiore; è rappresentato il profilo in concentrazione e nella zona di contatto tra la fase a concentrazione minore e la parete.

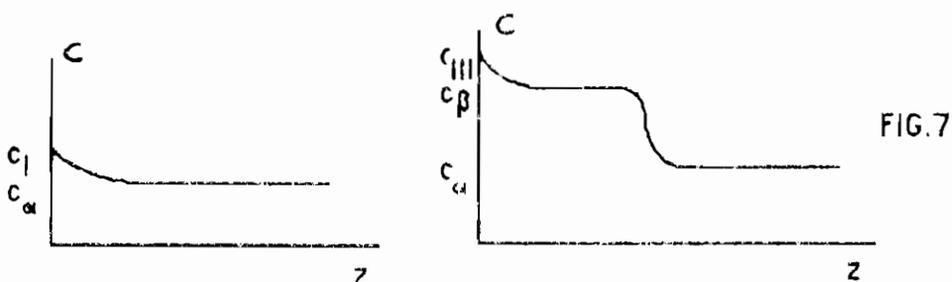


Fig.7 Possibili profili in concentrazione in prossimità della parete ($z=0$).

A questo punto ci si potrebbe legittimamente chiedere quale sia il reale grado di generalità della costruzione grafica di Fig.6: potrebbe $-d\Phi/dc$ avere la pendenza di Fig.8, in modo tale da produrre una transizione del secondo ordine? La risposta è no: modelli espliciti di Δf e di Φ (ma soprattutto di Φ) escludono una tale possibilità (De Gennes, 1985).

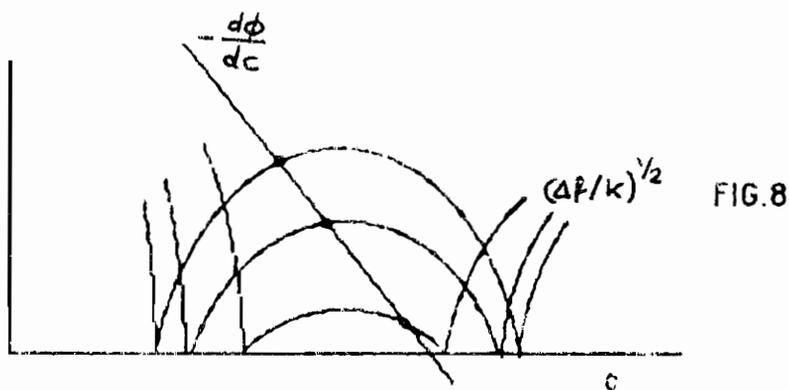


Fig.8 Una opportuna forma di $-d\Phi/dc$ potrebbe produrre una transizione del secondo ordine.

2.3 La transizione di prewetting

Si è detto che la transizione di wetting è legata al fatto che il modo con cui i due fluidi compresenti interagiscono con la parete è diverso al punto che l'estendersi della regione di contatto di uno di essi con la parete rende minore l'energia libera dell'intero sistema. La transizione di prewetting è invece legata al fatto che tale diversità di interazione può nucleare in superficie la fase favorita anche in un sistema in cui tale fase non è presente, e cioè in un sistema omogeneo la cui concentrazione è sufficientemente prossima a quella della fase sfavorita. Questo fenomeno, la cui esistenza fu evidenziata da Cahn nel 1977, è interessante poiché è una transizione di fase cui è associato un punto critico. Torniamo per un momento alla forma dell'energia libera, così come mostrata in Fig.4: il legame tra i potenziali chimici e la tangente resta valido anche se la concentrazione del sistema non è quella dell'equilibrio tra le fasi, cioè anche se il sistema è in configurazione di singola fase (Fig.9).

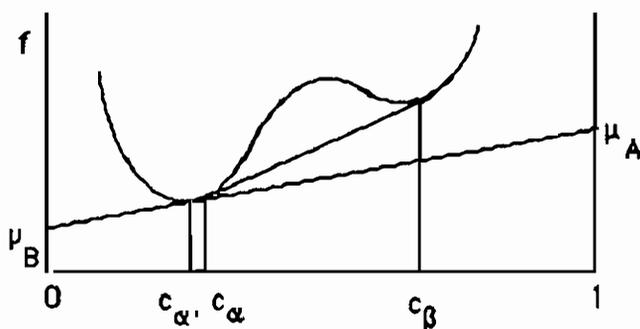


FIG.9

Fig.9. Rappresentazione grafica del nesso tra l'energia libera ed i potenziali chimici in una miscela binaria critica.

Dalla (1) risulta una forma per Δf modificata rispetto al caso della transizione di wetting; ne risulta modificata anche la rappresentazione grafica della condizione (2), come è mostrato in Fig.10.

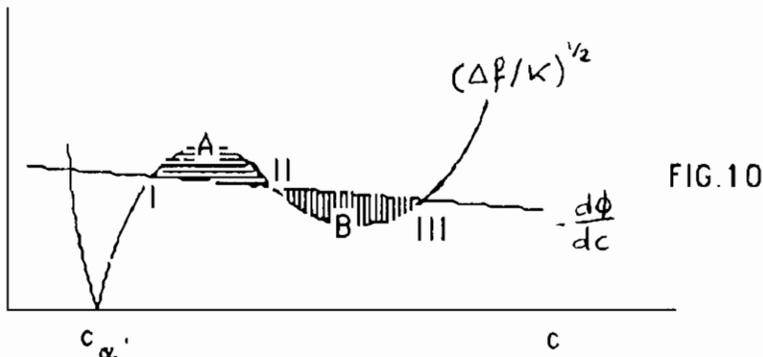
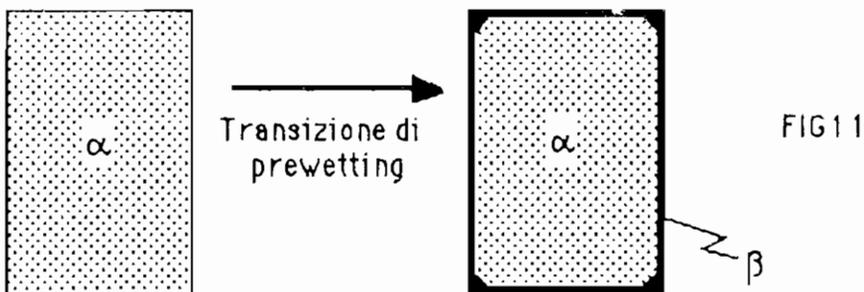


Fig.10. Rappresentazione equivalente alla Fig.6(a) nel caso di concentrazioni esterne alla curva di consoluzione.

La condizione di uguaglianza tra le aree delle superfici A e B definisce ora una temperatura di prewetting funzione della concentrazione $c_{\alpha'}$, alla quale si assiste alla formazione di uno strato della fase energeticamente favorita in prossimità della parete tra l'altra fase e la parete stessa in condizione di omogeneità del sistema, cioè all'esterno della curva di consoluzione del diagramma di fase (Fig.2).



La curva nel piano termodinamico $(T, c_{\alpha'})$ luogo dei punti di transizione di prewetting deve terminare in un punto tale che le tre intersezioni I, II e III coincidono. Tale punto è un punto critico.

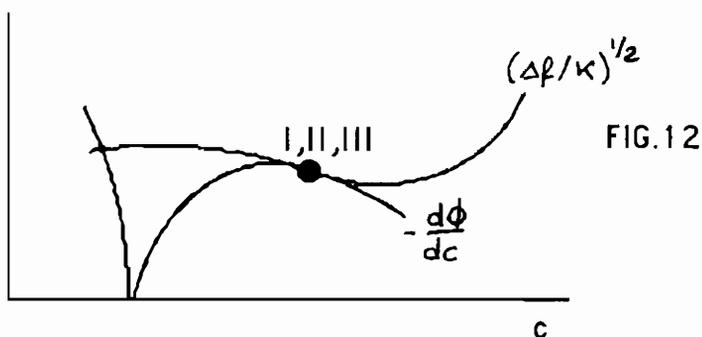


Fig.12. Rappresentazione della condizione di equilibrio (2) nel caso di punto critico di prewetting.

Possiamo, conclusivamente, rappresentare wetting e prewetting nel diagramma di fase del sistema (Fig.13): all'interno della curva di consoluzione la retta $T=T_W$ separa la regione di wetting completo (1), da quella in cui entrambe le fasi bagnano la parete (2), mentre all'esterno la linea delle transizioni di prewetting separa una regione di alto adsorbimento (3) da una di basso adsorbimento (4).

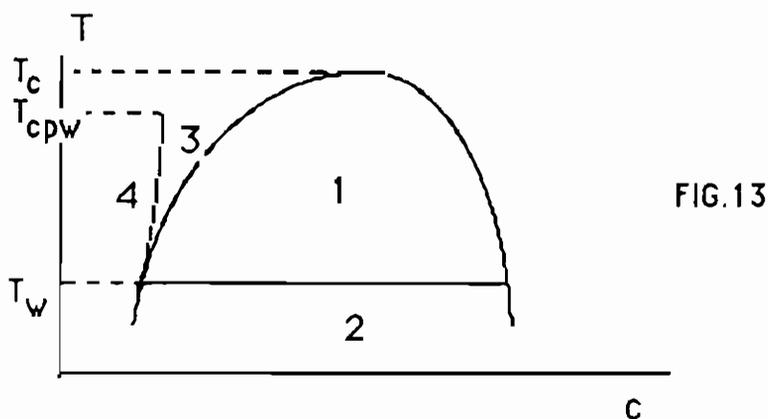


Fig.13. Diagramma di fase in cui sono rappresentate la regione di wetting completo (1), la regione di alto adsorbimento (3) e la linea delle transizioni di prewetting (che divide la regione 3 dalla regione 4).

2.4 Considerazioni finali

Vengono qui presentate, quale conclusione di questa parte di introduzione teorica alle transizioni di wetting, alcune considerazioni

e commenti riassuntivi:

i) La transizione di wetting è legata alla transizione di bulk soltanto per il cross-over di $\sigma_{\alpha\beta}$ e $\Delta\sigma$; tale cross over potrebbe prodursi anche in relazione a differenti fenomeni, ad esempio espansioni termiche o inserimento di impurezze.

ii) La transizione di prewetting è un fenomeno critico di superficie; ad essa è associata la divergenza della lunghezza di correlazione fra molecole parallela alla superficie $\xi_{//}$ (Lubensky e Rubin, 1973) (una introduzione alla lunghezza di correlazione è presentata nel cap.10-C del testo di L.E.Reichl citato nella bibliografia).

iii) La descrizione che è stata qui data della transizione di wetting è in termini di campo medio. Ciò non costituisce una grave semplificazione del sistema reale poiché tale transizione avviene sempre ad una certa distanza da T_C .

iiii) E' invece più problematica la valutazione della adeguatezza di una descrizione di campo medio per il prewetting. E' chiaro che, data la divergenza di $\xi_{//}$, non si può trascurare completamente l'effetto delle fluttuazioni critiche. Sviluppi teorici del gruppo di rinormalizzazione mostrano però che gli effetti di tale divergenza sull'energia libera sono meno drastici per le transizioni superficiali che per quelle di bulk (Nakanishi e Fisher, 1982; Brézin et al., 1983; Leibler 1984).

3. RASSEGNA DEI RISULTATI SPERIMENTALI

Questo lavoro procede con una rassegna delle tecniche sperimentali utilizzate per studiare le transizioni di wetting e prewetting e dei risultati con esse ottenuti. Inizialmente l'attività sperimentale è stata volta a mettere in luce la transizione di wetting. In seguito si fecero misure più precise, volte a determinare nei vari sistemi la temperatura di wetting T_W e la fase che bagna, e a misurare la dimensione dello strato di wetting (il cui spessore, come sarà detto,

è legato al tipo di interazione fluido- parete). Ultimamente gli sforzi sono rivolti a produrre modifiche delle superfici che alterano le interazioni.

Fra i risultati degli esperimenti due sono particolarmente notevoli: la determinazione dell'esponente critico superficiale β_1 e l'ottenimento di evidenze di transizioni di prewetting; questi risultati, ottenuti con una sola tecnica sperimentale, hanno un significato assai generale: l'esistenza di esponenti critici specifici per le transizioni superficiali nei fluidi il primo, il nesso tra l'adsorbimento ed i fenomeni critici il secondo.

Al fine di dare un quadro generale si riassumono nella seguente tabella tecniche e tipi di informazioni acquisite.

TECNICA SPERIMENTALE	INFORMAZIONI ACQUISITE
Osservazione angolo di contatto (Moldover e Cahn, 1980)	Esistenza transizione di wetting T_W
Risalita capillare	Comportamento critico di $\sigma_{\alpha\beta}$ T_W β_1 (esp. critico superficiale)
Tecniche ottiche Riflessione Interferometria Ellissometria	T_W Spessore dello strato della fase che bagna in funzione di T e dell'altezza
Adsorbimento alla superficie di sferette cariche	T_W Transizione di prewetting

3.1 Risalita capillare

Pohl e Goldberg, 1982
Dixon et al., 1985
Sigl e Fenzl, 1986
Abey Suriya et al., 1987
Durian e Franck, 1987

L'esperimento viene compiuto in miscele binarie immergendo un capillare ad estremi aperti nella soluzione in modo che attraversi

perpendicolarmente il menisco di separazione tra le fasi. Si misura la differenza tra le altezze dei menischi interno ed esterno al capillare. Poiché il menisco all'interno del capillare ha la forma di una calotta sferica, si può utilizzare la formula di Young-Laplace per la risalita capillare, in cui, in particolare, è: $h \propto \sigma_{\alpha\beta} \cos\theta / \Delta\rho$.

In wetting completo è $\cos\theta = 1$, sicché $h \propto \sigma_{\alpha\beta} / \Delta\rho$ e dunque, da quanto già detto circa gli andamenti critici delle tensioni superficiali, $h \propto (T_c - T)^{\mu - \beta}$ con $\mu - \beta \cong 0.97$.

In wetting parziale $\sigma_{\alpha\beta} \cos\theta = \sigma_{S\alpha} - \sigma_{S\beta}$, sicché $h \propto \sigma_{S\alpha} - \sigma_{S\beta} / \Delta\rho$ e dunque $h \propto (T_c - T)^{\beta - \beta} = \text{cost.}$

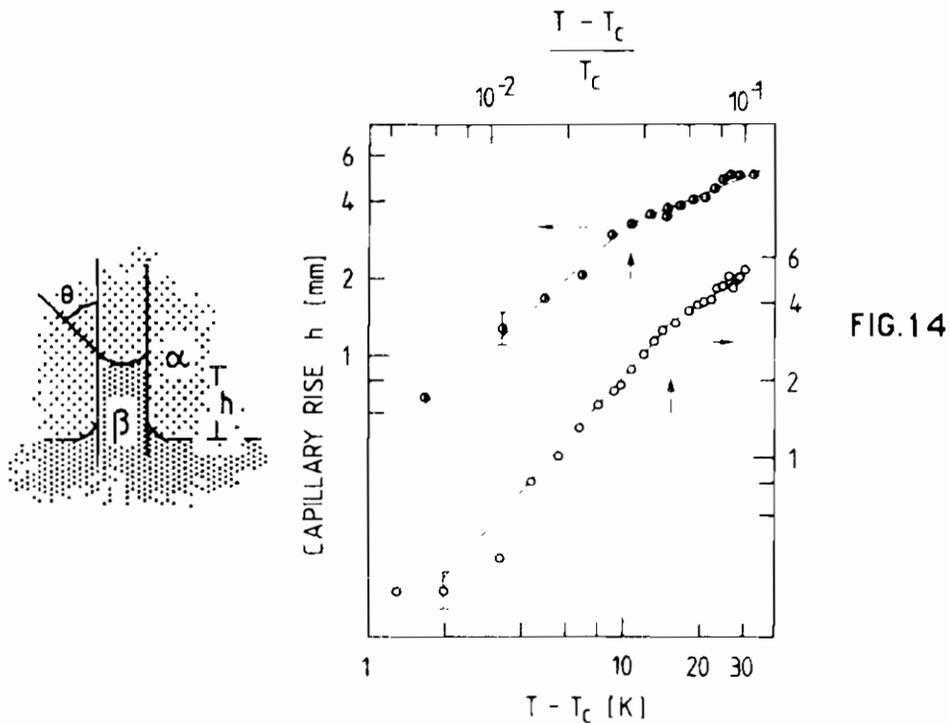


Fig.14. Risalita capillare in funzione della temperatura ridotta in due differenti miscele binarie critiche.

Come è possibile vedere dalla Fig.14, dove la temperatura di wetting è indicata con una freccia, è ben verificato l'andamento previsto per il caso di wetting completo, mentre per $T > T_c$ la risalita h è ben lungi dall'essere una costante. Per spiegare l'andamento

osservato è necessario utilizzare un'esponente critico di superficie che descriva l'andamento critico della differenza fra le concentrazioni delle due fasi all'equilibrio. Tale esponente critico, β_1 , previsto dalla teoria, differisce dal suo simmetrico di bulk: $\beta_1 - \beta = .5$ sia nella teoria di campo medio che secondo il gruppo di rinormalizzazione. Da cui $h \propto (T_c - T)^{1/2}$, in ottimo accordo con i risultati degli esperimenti. Questa è una delle pochissime evidenze sperimentali dell'esistenza di un'esponente critico di superficie β_1 diverso da quello di bulk.

3.2 Misure di riflessione

Franck e Schnatterly, 1982
 Schlossman, Wu e Franck, 1985
 Wu, Schlossman e Franck, 1986

Gli esperimenti sono stati compiuti in miscele binarie. E' stata misurata la riflettività in prossimità dell'angolo di riflessione totale. Si sono osservate drastiche variazioni della riflettività associate al formarsi dello strato di wetting sulla superficie inferiore della cella contenitrice il campione.

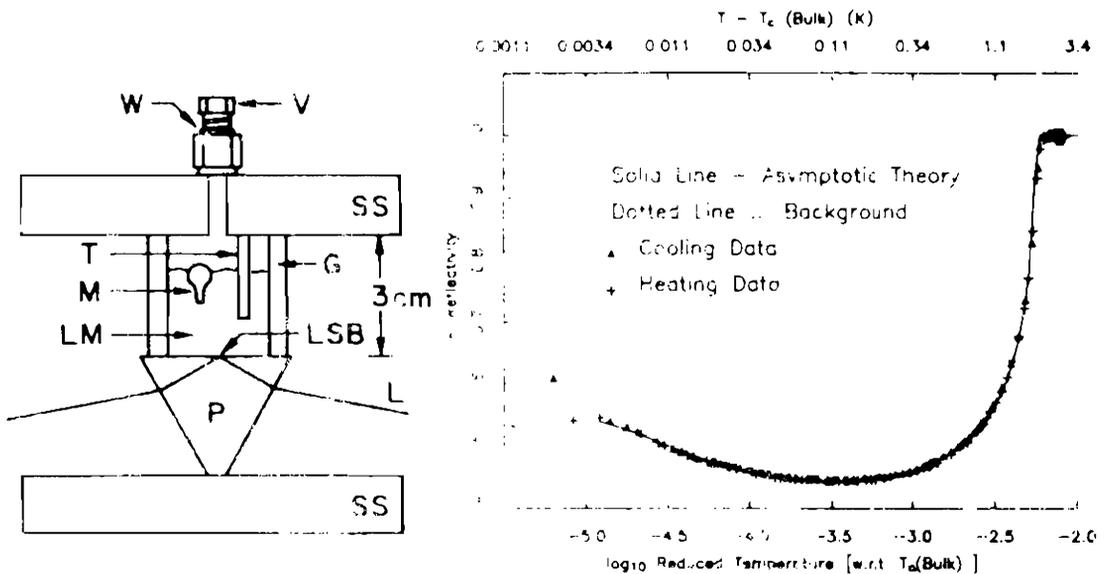


Fig.15. Schema della cella utilizzata e valori della riflettività in funzione della temperatura ridotta.

Con questa tecnica si può valutare lo spessore dello strato di wetting. Esso è risultato essere indipendente dalla temperatura per $T_W < T < T_{dW}$, dove T_{dW} , temperatura di dewetting, è associata ad un drastico assottigliamento dello strato: la spiegazione di tale risultanza risiede nel ruolo essenziale delle fluttuazioni critiche in concentrazione in prossimità a T_C .

3.3 Interferometria

Moldover e Gammon, 1984

L'esperimento è stato compiuto in fluidi semplici. L'apparato sperimentale, rappresentato in Fig.16, consiste di un interferometro tipo Fabry-Perrot disallineato e chiuso in una cella con il fluido critico. Fra i due specchi c'è risalita capillare. La risalita è funzione della distanza tra gli specchi. Al di sopra del menisco, tra gli specchi, vi è uno strato liquido (che è, in questo caso, la fase che bagna) il cui spessore è funzione dall'altezza L rispetto al menisco stesso.

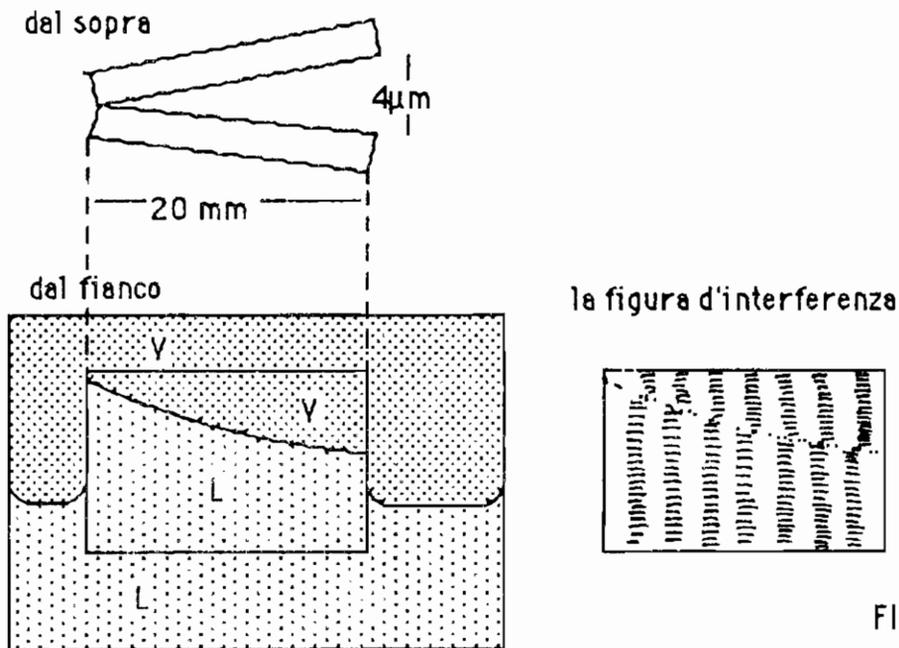


Fig.16. Schema dell'interferometro utilizzato, sua posizione rispetto al menisco della miscela e relativa figura di interferenza.

Dalla figura di interferenza si ricava l'indice di rifrazione punto per punto nel piano degli specchi; da questo, a sua volta, è stato valutato lo

spessore dello strato di wetting in funzione della temperatura e dell'altezza L dal menisco. Lo spessore è risultato essere dell'ordine del centinaio di nm. E' stato ottenuto:

$$h(T,L) \propto L^{-0.3}, \text{ indipendente da } T.$$

3.4 Ellissometria

Known et al., 1982

Schmidt e Moldover, 1983

Kayser, Schmidt e Moldover, 1985

Gli esperimenti sono stati compiuti sia in fluidi semplici che in miscele binarie. Gli apparati sperimentali utilizzati sono stati realizzati in configurazioni atte alla misura di h in funzione di L . Gli esperimenti si sono rivelati assai delicati soprattutto a causa dell'alta sensibilità alla birifrangenza da stress delle finestre ed ai gradienti termici.

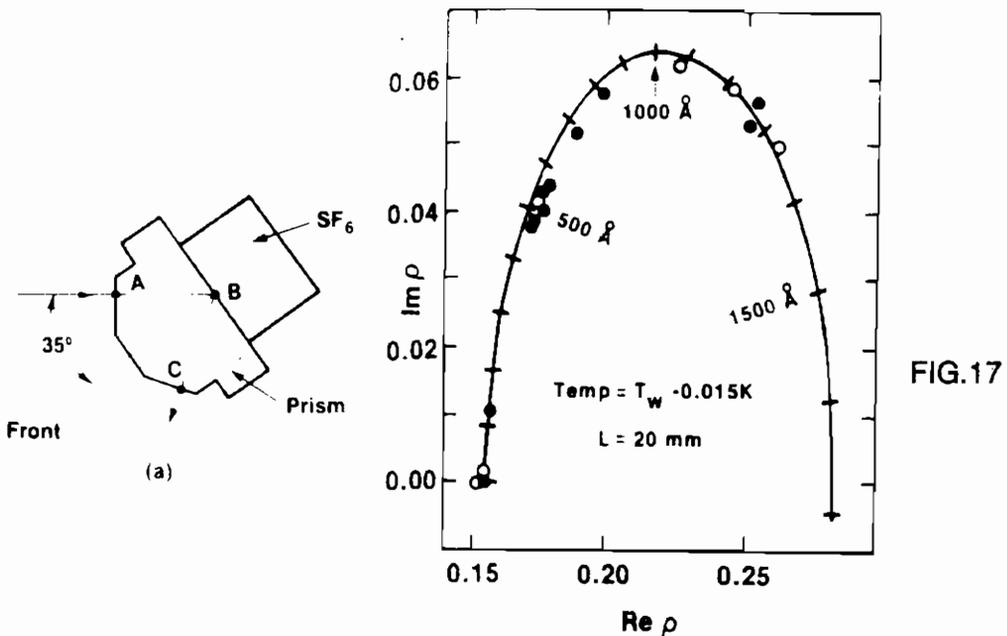


Fig.17. Schema della cella utilizzata e risultati ottenuti a temperatura fissata.

In linea di principio l'ellissometria può fornire la forma dettagliata del profilo di concentrazione (Charmet e De Gennes, 1983).

In realtà i dati vengono interpretati utilizzando un modello a strato. Da questo tipo di modello è ottenuta la linea continua nei risultati mostrati in Fig.17(b). Si è evidenziato che :

$$h \cong 10 - 40 \text{ nm}$$

$$h(T,L) \propto L^{-1/3}$$

3.5 Lo spessore dello strato di wetting

L'approccio utilizzato da Cahn e qui riportato per introdurre la transizione di wetting prevede per lo strato uno spessore infinito. In effetti in esso non era presente in alcuna forma l'effetto del campo gravitazionale. Introducendo un campo che (come appunto quello gravitazionale) si accoppi con il parametro d'ordine si rende effettivamente lo strato finito, ma si è costretti ad una descrizione più rozza. Si ha che la densità superficiale di energia libera associata ad uno strato della fase β incluso tra la fase α e la parete è:

$$\sigma_{\alpha\beta S} = \sigma_{S\beta} + \sigma_{\alpha\beta} + \sigma' \exp(-h/A) + gLh (\rho_{\beta} - \rho_{\alpha})$$

dove A è una costante. Da cui, determinando il minimo,

$$h = A \ln |\sigma' / AgL\Delta\rho|$$

in disaccordo con i risultati sperimentali (De Gennes, 1981).

E' stato chiarito che l'ipotesi da rivedere è quella riguardante il range di interazione parete-fluido.

Descriviamo tale interazione mediante forze di van der Waals: $U(r_{ij}) \propto -r_{ij}^{-6}$; questo potenziale, integrato su un semispazio (cioè considerando l'effetto non solo della superficie del vetro ma anche del suo bulk), dà $V(z) \propto -z^{-3}$, con z distanza dalla parete. Ipotizzando una forma netta dell'interfaccia otteniamo:

$$h = [(W_{\beta} - W_{\alpha}) / (\rho_{\beta} - \rho_{\alpha}) gL]^{1/3} \quad \text{indipendente da } T$$

dove W è un parametro che entra nel potenziale di van der Waals e che dipende dalla composizione (e quindi, in particolare, dalla concentrazione) del sistema; dunque in ottimo accordo con gli esperimenti (De Gennes, 1981; Kayser et al., 1985).

Più recentemente è stata studiata la possibilità che vi siano interazioni sia a breve range che a lungo range: si sono sviluppati

modelli di Ising contenenti tale ipotesi (Ebner e Saam, 1987) e sono stati compiuti esperimenti con pareti vetrose la cui superficie è stata modificata chimicamente in modo tale da cambiare il segno all'interazione a breve range (Durian e Frank, 1987).

3.6 Misure di adsorbimento alla superficie di sferette cariche

Beysens e Esteve, 1985

Questo è un esperimento compiuto su una sospensione colloidale: si tratta di palline sferiche monodisperse con diametro di 1600\AA di silice (SiO_2 amorfo), cariche in media $140e$, in sospensione nella miscela binaria critica acqua-lutidina in fase omogenea. L'esperimento viene compiuto osservando la luce diffusa di un laser, il che dà informazioni sulla dimensione degli oggetti in sospensione, e dunque sul diametro delle sferette più l'eventuale strato di wetting. Si osserva

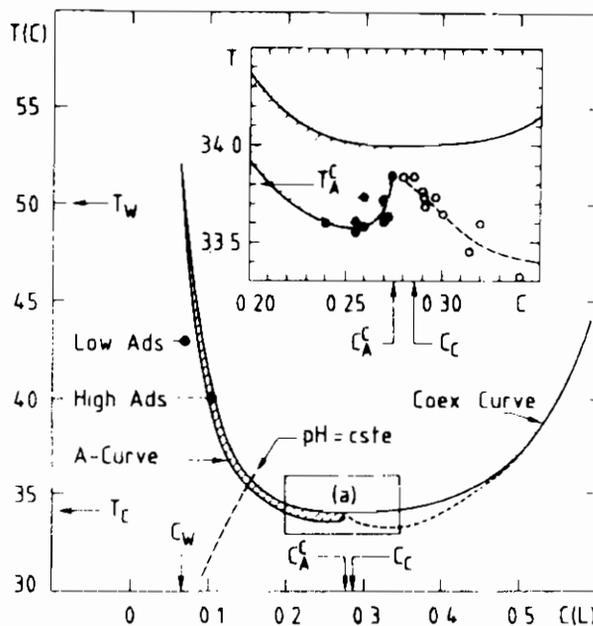


FIG.18

Fig.18. Diagramma di fase in cui è evidenziata col tratteggio la regione di alto adsorbimento.

inoltre il formarsi di precipitati: un eventuale rivestimento delle sferette da parte di uno strato ricco in lutidina ha l'effetto di

schermare le sferette e di produrre tra esse una interazione di tipo attrattivo, dovuta a forze di van der Waals (De Gennes, 1981); le sferette rivestite, inoltre, causa la tensione superficiale, una volta entrate a contatto rimangono unite. E' questo un possibile metodo per produrre aggregati frattali.

La figura è rappresentata nel piano (T,c) una "linea di aggregazione", luogo dei punti in cui il diametro delle sferette ha una improvvisa crescita ed esse si aggregano e precipitano. E' questa l'unica evidenza finora prodotta di transizione di prewetting. Va notato che molto vicino a (T_c, c_c) la lunghezza di correlazione è dell'ordine della dimensione delle sferette: la transizione perde di significato. E' infine molto suggestivo notare che, dovendo attribuire un punto finale alla linea di prewetting rappresentata in figura, tale punto avrebbe temperatura inferiore a quella critica, fatto questo che non trova spiegazione alcuna in una rappresentazione di campo medio.

4. BIBLIOGRAFIA

- K.Abeysuriya, X.Wu e C.Franck, Ph.Rev.B, **35**, 6771 (1987)
 R.Balescu, "Equilibrium and nonequilibrium statistical mechanics" (Wiley & Sons, 1975).
 D.Beysens e D.Estève, Ph.Rev.Lett., **54**, 2123 (1985)
 E.Brézin, B.I.Halperin e S.Leibler, J.Physique, **44**, 775 (1983)
 J.W.Cahn e J.E.Hilliard, J.Chem.Phys., **28**, 258 (1958)
 J.W.Cahn, J.Chem.Phys., **66**, 3667 (1977)
 P.G.De Gennes, J.Physique Lettres, **42**, L-377 (1981)
 P.G.De Gennes, Rev.Mod.Phys., **57**, 827 (1985)
 J.A.Dixon, M.Schlossman, X.Wu e C.Franck, Ph.Rev.B, **31**, 1509 (1985)
 D.Durian e C.Franck, Ph.Rev.Lett., **59**, 555 (1987)
 C.Ebner e W.F.Saam, Ph.Rev.Lett., **58**, 587 (1987)
 C.Franck e S.E.Schnatterly, Ph.Rev.Lett., **48**, 763 (1982)
 R.F.Kayser, J.W.Schmidt e M.R.Moldover, Ph.Rev.Lett., **54**, 707 (1985)
 L.D.Landau e E.M.Lifshits, "Fisica Statistica" (Editori Riuniti, 1978)
 S.Leibler, Tesi di Dottorato, Parigi (non pubblicata)
 T.C.Lubensky e M.H.Rubin, Ph.Rev.Lett., **31**, 1469 (1973)
 O'D. Kwon, D. Beaglehole, W. W. Webb, B. Widom, J. W. Schmidt, J.W.Cahn, M.R.Moldover e B.Stephenson, Ph.Rev.Lett., **48**, 185 (1982)
 M.R.Moldover e J.W.Cahn, Science, **207**, 1073 (1980)

- M.R.Moldover e R.W.Gammon, J.Chem.Phys., **80**, 528 (1984)
H.Nakanishi e M.E.Fisher, Ph.Rev.Lett., **49**, 1565 (1982)
D.W.Pohl e W.I.Goldburg, Ph.Rev.Lett., **48**, 1111 (1982)
L.E.Reichl, "A modern course in Statistical Physisc" (Arnold, 1980)
M.Schlossman, X.Wu e C.Franck, Ph.Rev.B, **31**, 1478 (1985)
J.W.Schmidt e M.R.Moldover, J.Chem.Phys., **79**, 397 (1983)
L.Sigl e W.Fenzl, Ph.Rev.Lett., **57**, 2191 (1986)
D.E.Sullivan e M.Telo da Gama, in Fluctuation Effects on Surfaces, edt
C.A.Croxtton (Wiley, 1985)
B.Widom, in: Phase Transitions and Critical Phenomena, Vol.2,
Chap.3, eds. C.Domb e M.S.Green (Academic Press, 1972)
X.Wu,M.Schlossman e C.Franck, Ph.Rev.B, **33**,402 (1986)

Silvia Celi

**Dipartimento di Fisica "A.Volta"
Università di Pavia**

INFN sezione di Pavia

GNSM-CISM unità di Pavia

FORZE A TRE CORPI NEI GAS RARI

Seminario tenuto il 4 dicembre 1987

1. INTRODUZIONE

Un sistema di N atomi in approssimazione adiabatica è descritto classicamente da un potenziale ad N corpi dedotto dalla Hamiltoniana totale H_N secondo

$$V(1, 2, \dots, N) = \langle H_N \rangle - \sum_{j=1}^N \langle H_1^{(j)} \rangle \quad (1)$$

dove $H_1^{(j)}$ è la Hamiltoniana di un singolo atomo non interagente e dove i valori di aspettazione sono in generale presi sullo stato fondamentale del sistema.

Si suppone che per V_N valga uno sviluppo in *cluster* del tipo

$$V_N = \sum_{i>j} V_2(i, j) + \sum_{i>j>k} V_3(i, j, k) + \dots \quad (2)$$

La piú semplice (e piú diffusa) descrizione del sistema si ha allora in termini di forze additive, ossia somme di termini a due particelle, considerando solo il primo termine dello sviluppo.

Recentemente si è riacceso l'interesse per una descrizione che includa termini non additivi,¹⁻⁶ di cui il piú semplice è quello che descrive l'interazione di terne di particelle, a seguito di nuove evidenze sperimentali⁷⁻⁹ della inadeguatezza dei soli termini additivi nella descrizione delle fasi condensate anche per i sistemi piú semplici quali i gas rari. Questi ultimi sono tra i sistemi piú studiati sia teoricamente che sperimentalmente per la loro semplicità.

Usualmente la presenza di forze a piú corpi viene considerata descrivendo il sistema con un potenziale additivo efficace che include parte degli effetti a molti corpi ed è quindi dipendente dallo stato termodinamico del sistema. Tale potenziale efficace inoltre non è in generale unico, ma dipende dal modo in cui lo si deriva, ossia dalle diverse proprietà fisiche che si cerca di riprodurre.

Anche questo tipo di descrizione si è rivelato tuttavia, come già detto, inadeguato per una corretta interpretazione dei dati sperimentali relativi ai gas rari in fase densa (sia fluida che solida); alcuni esperimenti mettono infatti in luce la presenza di effetti "genuini" non additivi, non riproducibili in termini di alcun potenziale efficace a coppie.

In particolare è stata dimostrata l'impossibilità di riprodurre contemporaneamente l'equazione di stato e le costanti elastiche dell'Ar solido mediante potenziali additivi, e sono state osservate deviazioni dal comportamento previsto con termini a coppie nei fattori di struttura a varie densità per il Krypton gassoso. Inoltre termini non additivi sono necessari per spiegare la stabilità della fase cristallina cubica a facce centrate (fcc), osservata sperimentalmente nei solidi dei gas rari, rispetto a quella esagonale compatta (hcp).

L'interpretazione dei dati e il ruolo dei termini a tre corpi dipendono però in modo essenziale dal V_2 a coppie usato; è quindi necessario utilizzare, in aggiunta a un V_3 opportuno, un potenziale additivo che dia una descrizione il piú possibile "realistica" del sistema. A tal fine

sono stati ottenuti dei V_2 che riproducono il meglio possibile varie serie di dati sperimentali relativi ai singoli sistemi (Ar, Kr, Xe) che descriveremo nel Par.2, prima di passare all'esposizione dei risultati sperimentali piú recenti relativi alla presenza di termini non additivi (Par.3). Illustreremo poi (Par.4) le possibili forme di interazione non additiva, esponendo piú in dettaglio le due piú diffuse interazioni, quella di triplo dipolo e quella di scambio. Infine (Par.5) discuteremo la questione, ancora aperta, relativa all'accuratezza del solo triplo dipolo e alla necessità o meno di introdurre, in aggiunta a questo, altre forme di potenziali non additivi.

2. POTENZIALI ADDITIVI "REALISTIC"

Sia nel caso di una descrizione in termini di coppie di particelle, sia nel caso in cui si voglia valutare il ruolo dei termini di ordine superiore nello sviluppo in *cluster* del potenziale di un sistema di N particelle, l'espressione usata per il termine additivo risulta, come già detto, essenziale. È quindi necessario avere a disposizione un potenziale additivo che descriva il meglio possibile il sistema in esame; a tal fine sono stati ricavati dei potenziali "realistici" basati su dati sperimentali.

Descriveremo piú in dettaglio due potenziali considerati tra i piú accurati, quello di Barker et al.¹⁰ e quello dovuto ad Aziz,¹¹⁻¹³ riferendoci prevalentemente al caso relativo al Krypton.

– Potenziale di Barker – In Fig.1 è riportato il potenziale di Barker per il Krypton, e in Fig.2 per confronto quello per lo Xenon, che ha una buca piú profonda. Le crocette ed i pallini, che si riferiscono ad altri tre potenziali che non descriviamo, danno un'idea delle deviazioni che si

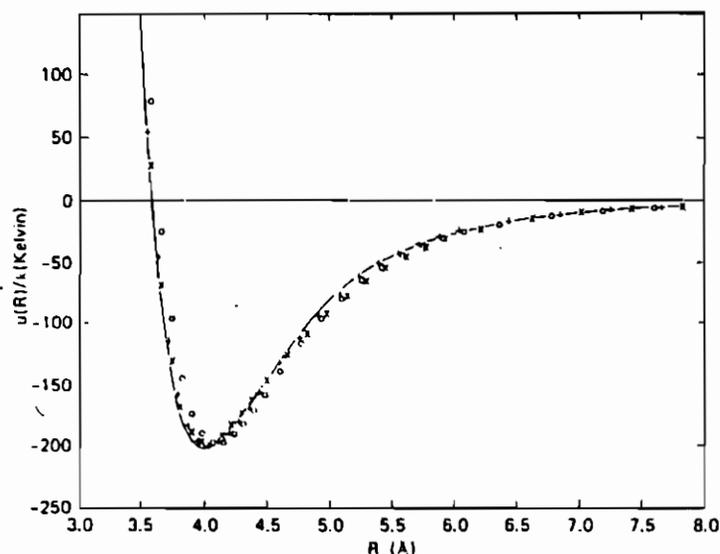


Figura 1. Potenziali per il Kriptone. Da [10]. - potenziale di Barker et al.; o, x, + altri autori.

possono avere ricavando il potenziale per il medesimo elemento su basi leggermente diverse.

L'espressione analitica del potenziale di Barker et al. è la seguente:

$$V(R) = \epsilon [u_0(r) + u_1(r)] \quad r = R/R_M \quad (3.a)$$

$$u_0(r) = \sum_{i=0}^5 A_i (r-1)^i e^{\alpha(1-r)} - \sum_{i=0}^2 \frac{C_{6+2i}}{(r^{6+2i} + \delta)} \quad (3.b)$$

$$u_1(r) = \begin{cases} [P(r-1)^4 + Q(r-1)^6] e^{\alpha'(1-r)} & r > 1 \\ 0 & r < 1 \end{cases} \quad (3.c)$$

dove R è la distanza interatomica, R_M è il valore di R relativo al minimo del potenziale, e ϵ , A_i , α , C_{6+2i} , P , Q e α' sono parametri da determinarsi empiricamente. L'intervallo di validità è approssimativamente $V/k \leq 4000 \text{ }^\circ K$.

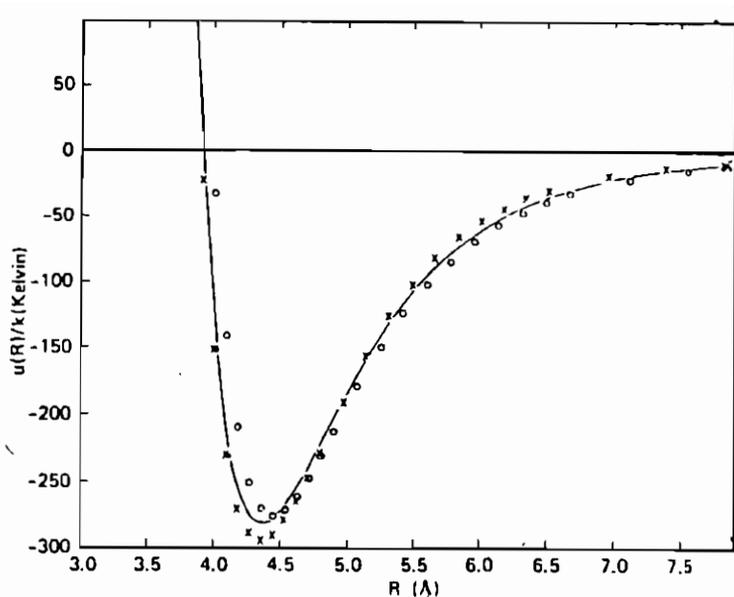


Figura 2. Potenziali per lo Xenon. Da [10]. - potenziale di Barker et al.; o, x, + altri autori.

A partire da una forma funzionale basata su valutazioni da calcoli *ab initio* il potenziale in Fig.1 è stato ottenuto cercando di riprodurre diversi insiemi di dati sperimentali alle varie distanze interatomiche. La profondità della buca è ottenuta dall'energia di coesione del cristallo a $0^\circ K$, e la distanza relativa al minimo del potenziale, R_M , dal passo reticolare. La regione del muro repulsivo è basata prevalentemente su dati di viscosità del gas, mentre quella della coda attrattiva a grandi distanze riproduce dati puramente a due corpi del tipo sezione d'urto differenziale di diffusione Kr-Kr. La curvatura nella regione della buca è stata ricavata da dati relativi al modulo di *bulk* del cristallo a $0^\circ K$, da misure di dilatazione termica relative ai parametri di Debye-Grüneisen e da misure spettroscopiche relative ai livelli vibrazionali più bassi. Sia la profondità della buca ϵ che i vari parametri liberi sono inoltre determinati cercando anche di riprodurre i dati relativi al II coefficiente

del viriale.

Una stima degli errori per il potenziale descritto è piuttosto difficile; l'incertezza sull'energia potenziale si può valutare approssimativamente inferiore allo 0.5% intorno al minimo e all'1%,2% per $r = R/R_M > 1.4$. Sempre circa l'1% è l'errore nella regione del muro repulsivo. Queste stime si riferiscono a Ne, Ar, Kr e Xe per cui sono noti potenziali abbastanza accurati; nel caso dell'elio il potenziale è noto con accuratezza inferiore.

Il potenziale di Barker utilizza in parte dati di stato solido ed è quindi parzialmente influenzato dalle assunzioni sulle forze a molti corpi (in questo caso il triplo dipolo) usate nell'interpretazione dei dati relativi alla fase condensata. In tal senso si tratta di un potenziale efficace.

- Potenziale di Aziz - Il potenziale di Aziz è invece ottenuto da dati puramente a due corpi ed è quindi, entro i limiti legati ad errori, un vero potenziale a coppie. Una forma recentemente proposta¹³ per il Krypton e l'Argon è la seguente:

$$V(x) = \epsilon \left[A e^{-\alpha x + \beta x^2} - \left(\frac{C_6}{x^6} + \frac{C_8}{x^8} + \frac{C_{10}}{x^{10}} \right) F(x) \right] \quad (4.a)$$

$$F(x) = \begin{cases} e^{-(\frac{x}{D}-1)^2} & x < D \\ 1 & x \geq D \end{cases} \quad (4.b)$$

dove ϵ è la profondità della buca ($\epsilon/k = 199.9 \text{ }^\circ K$) e $x = r/r_m$, essendo r la distanza interatomica e r_m la distanza relativa al minimo del potenziale ($r_m = 4.012 \text{ \AA}$). I parametri ϵ , A , α , β , C_6 , C_8 , C_{10} e D sono determinati, come nel caso precedente, ottimizzando l'interpolazione di dati sperimentali. Principalmente vengono riprodotti dati ottenuti da misure spettroscopiche per i livelli vibrazionali e rotazionali del dimero, da misure di viscosità e da misure di sezione d'urto di collisione atomo-atomo. Il potenziale di Aziz è in generale ritenuto il piú accurato.

3. EFFETTI NON ADDITIVI

I due potenziali descritti nel paragrafo precedente sono accurati e in buon accordo con altri determinati con metodi leggermente diversi; queste interazioni piuttosto empiriche descrivono bene molte proprietà dei sistemi per cui sono state ricavate. È noto che gli effetti a molti corpi non sono trascurabili; si potrebbe però pensare che rifinando e perfezionando un potenziale del tipo descritto si possa tener conto delle interazioni a più corpi inglobandole in un potenziale efficace. Esistono invece evidenze sperimentali dell'importanza di effetti a più corpi non riproducibili mediante alcuna interazione additiva.

Un esempio è dato da un recente esperimento di scattering Brillouin da Argon solido ad alte pressioni,⁷ in cui sono state misurate le costanti elastiche del cristallo (fcc). Da misure di densità si è poi analizzata l'equazione di stato, dimostrando che nessuna interazione additiva permette di interpretare contemporaneamente i due insiemi di dati.

L'equazione di stato dell'Argon solido a temperatura ambiente è riportata in Fig.3. I dati sperimentali (pallini) sono confrontati con le equazioni di stato ottenute a partire da potenziali a coppie realistici diversi, scelti tra quelli considerati più accurati.

Il potenziale di Barker, essendo ottenuto da dati sia di scattering che di stato condensato, è accurato su un intervallo abbastanza esteso di distanze interatomiche; per quello di Aziz, più accurato del precedente, sono riportate due diverse varianti, la forma HFD-C, più precisa nella regione della buca e la forma HFD-D, più precisa a corte distanze. L'altro potenziale in Fig.3 è ottenuto interpolando prevalentemente misure relative ad onde d'urto e dovrebbe quindi essere accurato nella regione repulsiva.

In Fig.3 (a) si vede come alle basse pressioni i potenziali in

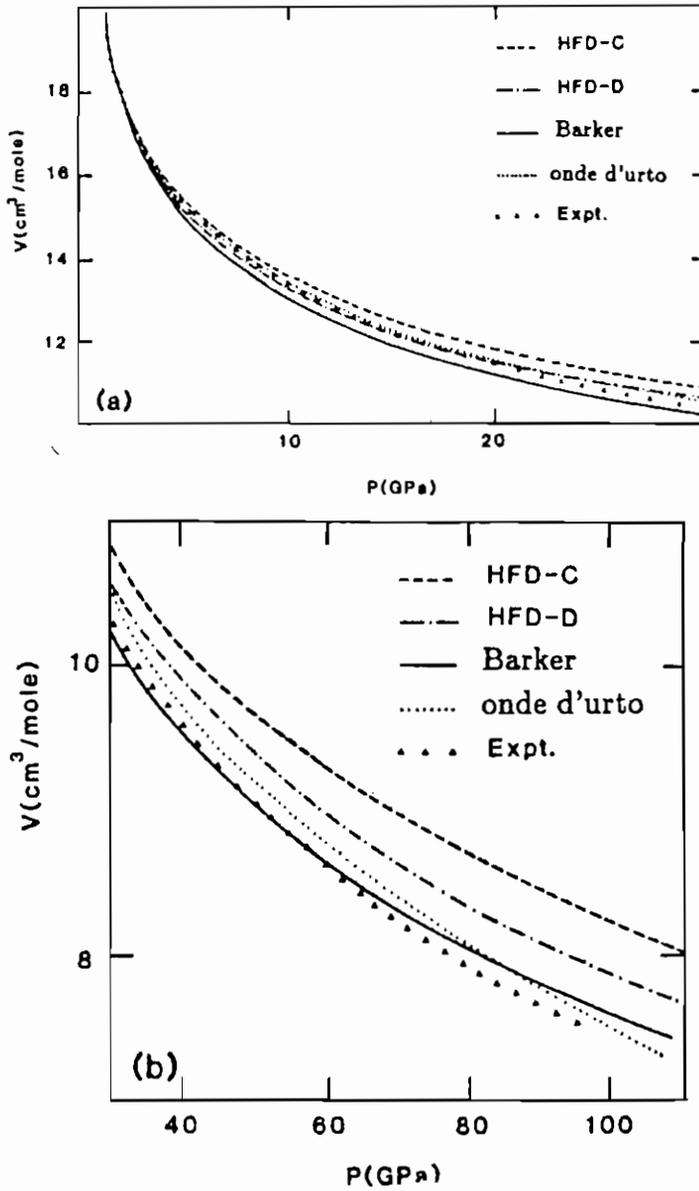


Figura 3. (a) Equazione di stato dell'Argon solido a temperatura ambiente ricavata con diversi potenziali "realistici", a confronto con quella ottenuta sperimentalmente fino a 30 GPa. (b) Stessi dati di (a) nella regione delle alte pressioni, da 30 a 110 GPa. Da [7].

questione siano tutti una buona approssimazione ai dati, come è lecito aspettarsi dato che in tale regione le interazioni a coppie costituiscono la parte rilevante dell'interazione reale. Alle alte pressioni (Fig.3 (b)) si osservano discrepanze maggiori; dal confronto tra i vari potenziali e i dati sperimentali risulta che il potenziale che meglio riproduce l'equazione di stato alle alte pressioni è il più soffice; l'indicazione sarebbe quindi quella di correggere le interazioni empiriche diminuendo la pendenza del muro repulsivo.

I dati relativi alle misure delle costanti elastiche sono invece riportati in Fig.4. Delle tre costanti elastiche indipendenti C_{11} , C_{12} e C_{44} , una, C_{11} , è ottenuta direttamente dalle misure di spostamento di riga Brillouin, essendo legata al valore minimo della velocità del suono che si ha lungo la direzione (1,0,0). Una costante elastica efficace C^* si ottiene sempre direttamente da una misura del massimo della velocità del suono, lungo l'asse (1,1,1), ed è legata alle altre dalla relazione

$$C^* = \frac{1}{3}(C_{11} + 2C_{12} + 4C_{44}) \quad (5)$$

La costante C_{12} si ricava dal modulo di *bulk* B ottenuto da misure di densità alle diverse pressioni:

$$B = \frac{1}{3}(C_{11} + 2C_{12}) = \rho \frac{dP}{d\rho} \quad (6)$$

Si può quindi ottenere un insieme completo di costanti elastiche.

Dalla Fig.4, in cui è riportata C^* , si vede come la miglior approssimazione ai dati sperimentali sia data da quei potenziali che peggio approssimavano l'equazione di stato; in effetti il potenziale che meglio riproduce C^* è il più "duro".

È pertanto impossibile migliorare la forma dell'interazione a coppie in modo da riprodurre correttamente sia le costanti elastiche che l'equazione di stato; questo fatto indica l'esistenza di una parte rilevante non additiva nell'interazione del sistema.

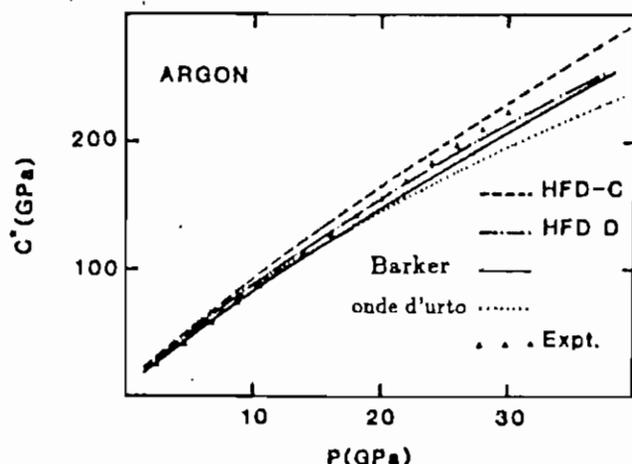


Figura 4. Confronto fra i valori della costante elastica C^* calcolati con diversi potenziali e quelli ottenuti sperimentalmente, in funzione della pressione. Da [7].

Una conferma si ha anche dal fatto che i valori ottenuti per le costanti elastiche non verificano la relazione di Cauchy che si dimostra valere nel caso di forze additive centrali, secondo la quale a temperatura e pressione nulle si ha:

$$C_{12} = C_{44} \quad (T = 0, P = 0) \quad (7)$$

Tale relazione si può estendere a pressioni diverse da zero ottenendo:

$$C_{44} - C_{12} + 2P = 0 \quad (P > 0) \quad (8)$$

e si può ritenere valida, sempre nel caso di forze additive centrali, anche a temperature diverse da zero, essendo stato verificato che la dipendenza dalla temperatura di tale relazione è debole.

I dati ottenuti nell'esperimento di scattering Brillouin descritto non verificano però la relazione di Cauchy al di sopra dei 15 GPa, confermando così l'importanza dei termini non additivi per l'Argon nella regione delle alte pressioni.

Questa zona del diagramma di fase è quella dove maggiormente ci si aspetta che pesino gli effetti a molti corpi; tali effetti sembrano tuttavia rilevanti anche in regioni molto diverse, a densità piuttosto basse.

Un esperimento di scattering di neutroni da Krypton gassoso⁸ mette in luce deviazioni dal comportamento previsto con potenziali a due corpi realistici.

Lo scattering di neutroni permette una misura diretta del fattore di struttura statico $S(k)$, che è stato ottenuto per diverse densità, a partire dai valori più piccoli a cui si ha segnale significativo fino a valori di poco superiori alla densità critica. I risultati sono riportati in Fig.5, e messi a confronto con i valori calcolati mediante uno sviluppo viriale con potenziale di Barker et al.. Alle densità più basse i dati teorici e sperimentali sono in accordo, come è lecito aspettarsi; a densità più elevate si osservano però delle deviazioni che gli autori valutano superiori agli errori e che attribuiscono alla presenza di effetti a più corpi.

4. POSSIBILI TERMINI NON ADDITIVI

Alla luce di risultati sperimentali come quelli descritti è evidente la necessità di considerare termini di ordine superiore a V_2 nello sviluppo in *cluster* del potenziale. Il passo più semplice consiste ovviamente nel considerare termini a tre corpi non additivi.

Le interazioni Coulombiane elementari da cui sono composte le forze intermolecolari sono sempre centrali ed additive; quando si considerano sistemi di cariche interagenti queste proprietà vanno in generale perdute. Se due insiemi non isotropi di cariche interagiscono, ciascuno produce un momento sull'altro, e la centralità delle forze

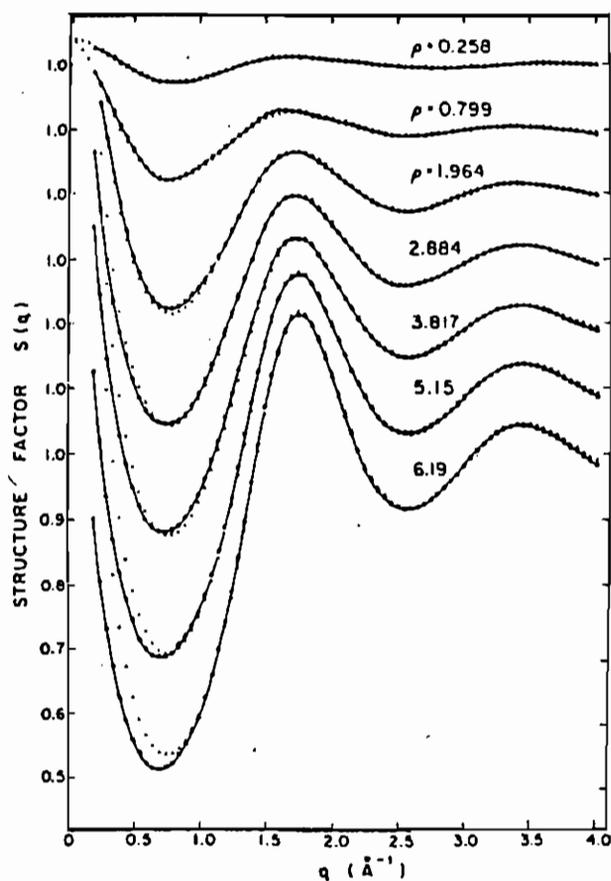


Figura 5. Sette esempi di misure relative al fattore di struttura del Krypton a 297 ° K per diverse densità. Le densità riportate sono in unità di 10^{27} atomi/m³. I cerchi vuoti e le linee mostrano i dati sperimentali, le crocette sono il risultato di calcoli con potenziale di Barker. Da [8]

scompare; i multipoli, ad esempio, non interagiscono con forze centrali. La proprietà di additività, a sua volta, persiste finché tutte le singole cariche hanno posizioni fisse. Ad esempio l'energia potenziale di tre dipoli rigidi con orientazione fissa è additiva; se invece solo i centri dei dipoli sono fissi e le orientazioni sono libere, l'introduzione del terzo dipolo altera le orientazioni relative degli altri due, la cui energia

potenziale viene a dipendere dalla posizione del terzo. Le cariche all'interno di ogni molecola si riaggiustano pertanto ogni volta che una nuova molecola entra nel raggio d'azione delle forze, che perdono quindi il carattere additivo.

Le forze non additive a tre corpi che maggiormente sono state studiate e dalle quali si sono ricavate espressioni per V_3 classico sono di due tipi: forze di dispersione, ossia forze a lungo raggio d'azione tra molecole non eccitate, e forze di scambio, dovute a sovrapposizione di orbitali e quindi a *range* molto corto.

Consideriamo piú in dettaglio i termini a tre corpi piú usati, il termine dispersivo di triplo dipolo e un esempio di interazione di scambio.

- Triplo dipolo - Questo termine è stato ricavato da Axilrod e Teller^{14,15} e sarà quindi indicato anche con AT; è una forza di dispersione che si ottiene al terzo ordine nella teoria perturbativa, sviluppando il potenziale in multipoli e considerando solo le interazioni dipolo-dipolo.

Consideriamo un sistema di Hamiltoniana

$$H = H_0 + H' \quad (9)$$

dove H_0 è la Hamiltoniana di un sistema di tre atomi isolati. I livelli energetici del sistema saranno dati da:

$$W_k = W_k^0 + W_k' + W_k'' + W_k''' + \dots \quad (10)$$

dove

$$W_k^0 = \sum_{\mu=1,2,3} W_\mu^0 \quad (11)$$

è il livello energetico k-esimo del sistema dei tre atomi non interagenti. Per due atomi neutri si può sviluppare il potenziale $V(1, 2)$:

$$V(1, 2) = V_{DD}(1, 2) + V_{DQ}(1, 2) + V_{QQ}(1, 2) + \dots \quad (12)$$

dove il termine dipolo-dipolo è dato da:

$$V_{DD}(1,2) = \frac{e^2}{R_{12}^3} (\mathbf{r}_1 \cdot \mathbf{r}_2 - 3 \frac{\mathbf{r}_1 \cdot \mathbf{R}_{12} \mathbf{r}_2 \cdot \mathbf{R}_{12}}{R_{12}^2}) \quad (13)$$

in cui $e\mathbf{r}_1$ e $e\mathbf{r}_2$ sono i momenti di dipolo dei due atomi e $\mathbf{r}_{12} = \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2$. V_{DQ} e V_{QQ} sono le interazioni dipolo-quadrupolo e quadrupolo-quadrupolo.

Considerando solo il termine DD e assumendo come perturbazione

$$H' = V_{DD}(1,2) + V_{DD}(1,3) + V_{DD}(2,3) \quad (14)$$

nell'ipotesi di *shell* chiuse, supponendo W_0 non degenera e che W_μ^0 sia uno stato s, si ricava¹⁵ la seguente espressione per la correzione al terzo ordine per lo stato fondamentale:

$$W_0''' = \sum_{k \neq 0} \sum_{j \neq k, 0} \frac{H'_{0j} H'_{jk} H'_{k0}}{(W_j^0 - W_0^0)(W_k^0 - W_0^0)} \quad (15)$$

dove $H'_{jk} = \langle \phi_j^0 | H' | \phi_k^0 \rangle$ è l'elemento di matrice di H' sugli stati imperturbati j e k . La correzione al primo ordine W' , che è uguale all'elemento di matrice di H' sullo stato fondamentale imperturbato, è nulla per le proprietà di simmetria di ϕ_k^0 e di V_{DD} , mentre il termine del II ordine è l'energia di interazione di Van der Waals di due atomi neutri identici:

$$W_0'' = \frac{3}{4} V \alpha^2 / R^6 \quad (16)$$

dove V è il potenziale di ionizzazione, α è la polarizzabilità di un atomo e R è la distanza interatomica.

Dalla (15) si deriva per tre atomi uguali la seguente espressione:

$$W_0''' = V_{AT} = \frac{9}{16} V \alpha^3 \frac{(3 \cos \gamma_1 \cos \gamma_2 \cos \gamma_3 + 1)}{R_{12}^3 R_{23}^3 R_{13}^3} \quad (17)$$

dove γ_i , R_{ji} ($i, j = 1, 2, 3$) sono rispettivamente i lati e gli angoli del triangolo formato dai tre atomi, e V ed α hanno lo stesso significato che assumono nella (16).

Poiché W''' è associato con l'interazione dipolo-dipolo di tre atomi si parla anche di interazione di triplo dipolo. La dipendenza angolare è tale che V_{AT} è positivo per i triangoli acuti e negativo per la maggioranza dei triangoli ottusi.

Il termine di triplo dipolo migliora nettamente l'accordo con i dati sperimentali se usato congiuntamente ad un buon potenziale a due corpi; in Fig.6 riportiamo come esempio l'equazione di stato per il Krypton e lo Xenon a $0^\circ K$, e in Fig.7 si vede un confronto tra dati sperimentali e calcoli teorici con e senza V_{AT} per gli stessi gas in una regione diversa del piano di fase. È evidente l'accordo con i dati sperimentali quando si include il triplo dipolo.

La necessità di tener conto del potenziale di AT è quasi universalmente accettata; il problema ancora aperto è invece relativo al fatto se si debbano o meno prendere in considerazione altri tipi di interazioni a tre corpi oltre al triplo dipolo. Alcuni autori^{2,3,17} affermano che non c'è evidenza del peso di interazioni tipo scambio e che i termini dispersivi a lungo *range* (validi a distanze interatomiche abbastanza grandi) danno al momento un buon accordo con i dati sperimentali anche a densità elevate. In alcuni casi vengono prese in considerazione interazioni di dispersione di ordine superiore, quali interazioni dipolo-quadrupolo al terzo ordine perturbativo o interazioni dipolo-dipolo al terzo ordine perturbativo. Altri esempi di ottimo accordo tra esperienza e teoria nel caso di forze di dispersione a più corpi sono dati nelle Figg. 8 e 9 in cui sono riportati rispettivamente il terzo coefficiente del viriale e l'equazione di stato dell'Argon. Si vede come si abbia un ottimo accordo anche per il solido (quindi a densità elevate) e per quantità come il terzo coefficiente del viriale che dipende

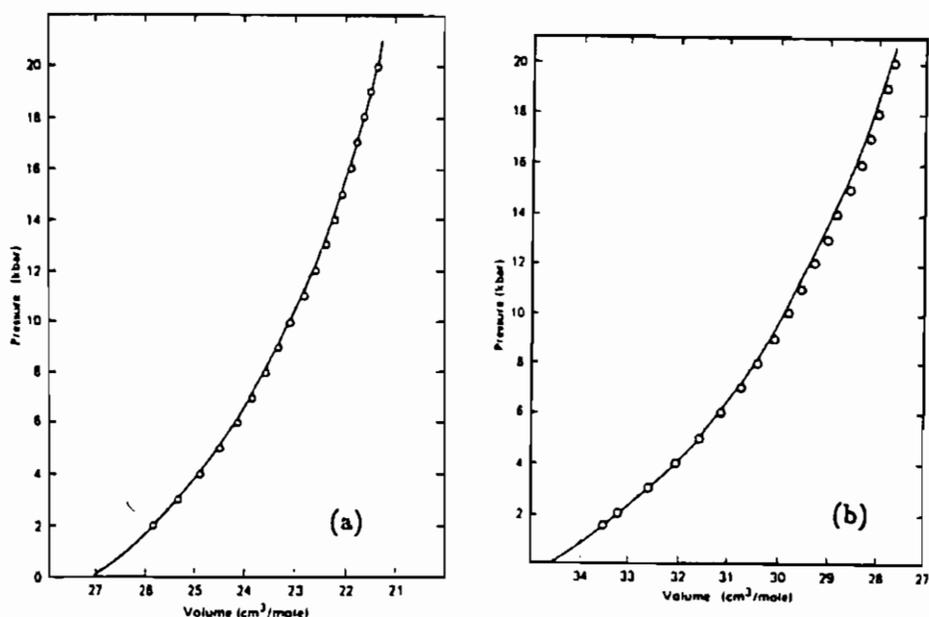


Figura 6. Relazione pressione-volume a 0 ° K. (a) Xenon, (b) Krypton. La curva continua è il risultato di calcoli teorici con un potenziale a due corpi unito a forze dispersive a lungo range, i cerchietti sono dati sperimentali. Da [2].

direttamente dal termine a tre corpi (cfr.(20)).

Altri autori^{4,5,7} affermano invece che le forze di scambio, provenienti da sovrapposizione di orbitali, al primo e al secondo ordine perturbativo sono dello stesso ordine, se non in alcuni casi più intense, di quelle di dispersione, e devono venir incluse per descrivere con completezza sistemi quali i gas rari ad alte densità.

Un esempio di dati sperimentali non in accordo con modelli che utilizzano un potenziale a due corpi unito all'AT è dato dall'esperienza di scattering di neutroni di Teitsma ed Egelstaff di cui si è già parlato. Dalle misure del fattore di struttura si ricava la funzione di correlazione diretta $c(k)$:

$$c(k) = \frac{1}{\rho} \left[1 - \frac{1}{S(k)} \right] \quad (18)$$

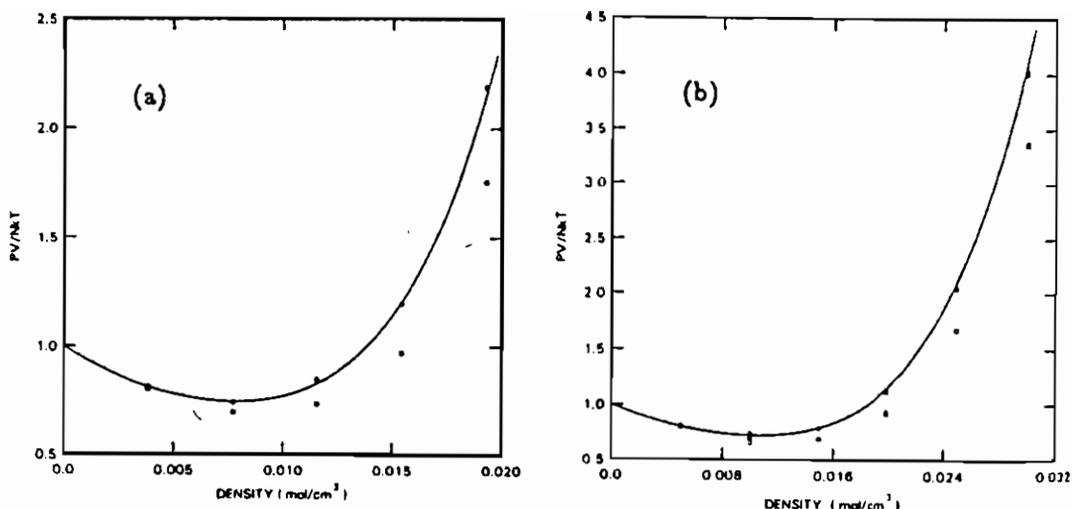


Figura 7. Relazione pressione–densità per (a) Krypton a 297 ° K e (b) Xenon a 423.16 ° K. La curva continua è ottenuta da dati sperimentali, i cerchi vuoti (pieni) sono valori ricavati da calcoli Monte Carlo con il potenziale di Barker et al. senza (con) AT. In (a) i quadrati vuoti (pieni) sono dati con potenziale di Aziz senza (con) AT. Da [3].

essendo ρ la densità del sistema; $c(k)$ è ottenuta con errori stimati all'incirca del 5%. La funzione $c(k)$ si può esprimere in funzione della densità (che è al massimo circa quella del punto critico, quindi abbastanza piccola) con lo sviluppo viriale:

$$c(k) = -2B(k, T) - 3\rho[C_1(k, T) + C_2(k, T)] + O(\rho^2) \quad (19)$$

dove B , C_1 e C_2 sono rispettivamente il I il II e il III coefficiente del viriale. I coefficienti B e C_1 dipendono solo dal potenziale a due corpi e sono stati ricavati da calcoli con il potenziale di Barker; dai dati sperimentali si può quindi dedurre il terzo coefficiente del viriale, che è il primo dello sviluppo a dipendere dal potenziale a tre corpi secondo la

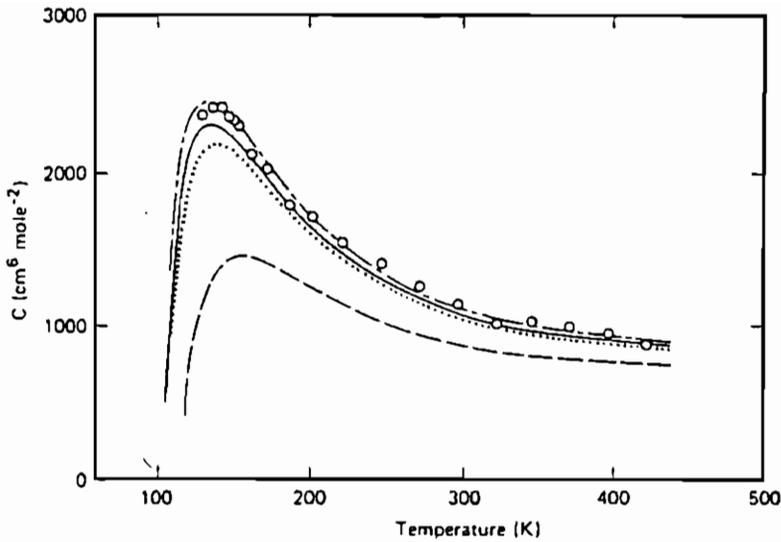


Figura 8. Terzo coefficiente del viriale per l'Argon, da [2]. La curva tratteggiata risulta da calcoli con il solo potenziale di Barker et al., quella a puntini include interazioni di triplo dipolo al terzo ordine, quella a tratti e puntini include anche interazioni dipolo-quadrupolo al terzo ordine, la curva continua include anche interazioni dipolari al quarto ordine. I cerchi sono dati sperimentali.

seguinte espressione:

$$C_2(k, T) = -\frac{1}{3} \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} e^{-\beta V_2(\mathbf{r})} e^{-\beta V_2(\mathbf{r}')} e^{-\beta V_2(|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|)} [e^{-\beta V_2(\mathbf{r}, \mathbf{r}')} - 1] \quad (20)$$

I valori ottenuti per C_2 sono riportati in Fig.10 e confrontati con dati da calcoli con $V = V_{Barker} + V_{AT}$; è evidente il disaccordo.

L'esperimento di Teitsma e Egelstaff indicherebbe quindi l'esistenza di forze a più corpi diverse dal triplo dipolo, sempre che l'accuratezza di tali esperimenti sia davvero buona come stimato dagli autori.

A favore dell'antagonista del triplo dipolo, l'interazione di scambio, va inoltre la stabilità, sperimentalmente osservata, della fase fcc nei solidi dei gas rari, rispetto alla fase hcp che si prevede con soli potenziali

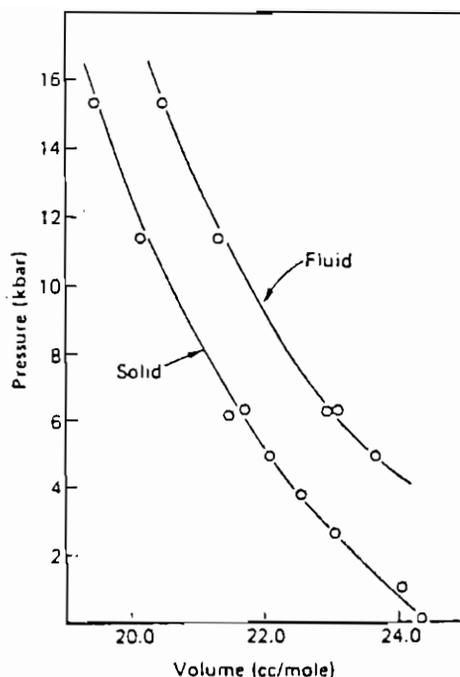


Figura 9. Relazione pressione-volume per l'Argon sulla linea di fusione in fase fluida (linea superiore) e solida (linea inferiore). Le linee continue sono il risultato di Monte Carlo con potenziale di Barker et al. unito a forze di dispersione, i cerchietti sono dati sperimentali. Da [2].

a due.¹⁶ Il triplo dipolo stabilizza anch'esso la fcc, ma con differenze tra le energie di coesione statiche delle due fasi troppo piccole (dell'ordine dello 0.01%) perché questa sia la spiegazione.

Si pensa pertanto che una descrizione corretta si possa ottenere con un termine a tre corpi dato dal potenziale AT piú un termine di scambio; un esempio di potenziale del genere che è stato utilizzato per l'elio⁴ è il seguente:

$$V_3 = \left\{ -Ae^{-a(r_1+r_2+r_3)} + \frac{C}{(r_1r_2r_3)^3} \right\} (1 + 3 \cos \gamma_1 \cos \gamma_2 \cos \gamma_3) \quad (21)$$

dove il primo termine in parentesi graffa è il termine di scambio e il secondo è quello di AT; A , a e C sono costanti, r_1 , r_2 , r_3 e γ_1 , γ_2 , γ_3 sono

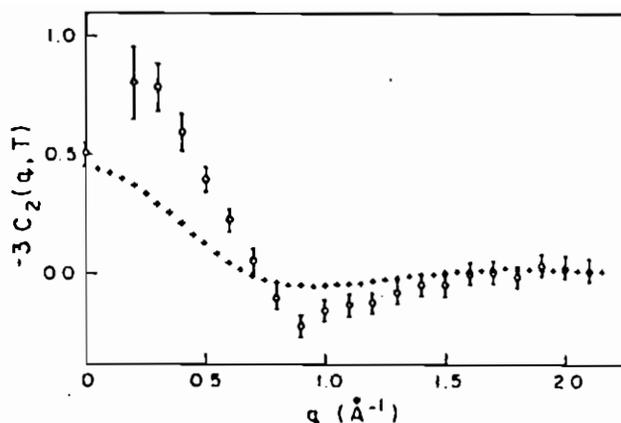


Figura 10. Terzo coefficiente del viriale per il Kripton a temperatura ambiente. I cerchietti con le barre di errore sono valori ricavati da misure di scattering di neutroni, le crocette sono il risultato di calcoli che utilizzano il potenziale di AT. Da [8].

rispettivamente i lati e gli angoli del triangolo formato dai tre atomi. La dipendenza angolare dei due termini è quindi supposta uguale.

Il termine di scambio è difficile da calcolare anche per i sistemi più semplici. La formula precedente è stata ottenuta da un calcolo perturbativo, considerando i termini del 1° e del 2° ordine, che nel caso delle interazioni di scambio sono non additivi (a differenza delle forze di dispersione in cui effetti non additivi, per ragioni di simmetria, si hanno solo al 3° ordine). La Hamiltoniana perturbativa è assunta del tipo

$$H' = H'_{12} + H'_{13} + H'_{23} \quad (22)$$

dove H'_{ij} è il termine di interazione di due atomi idrogenoidi con elettroni con spin paralleli e con distribuzione di carica gaussiana.

Con il potenziale (21) unito al potenziale di Aziz è stata ottenuta la relazione pressione-volume che è riportata in Fig.11 per il Kripton; in questo caso l'accordo con i dati sperimentali peggiora aggiungendo

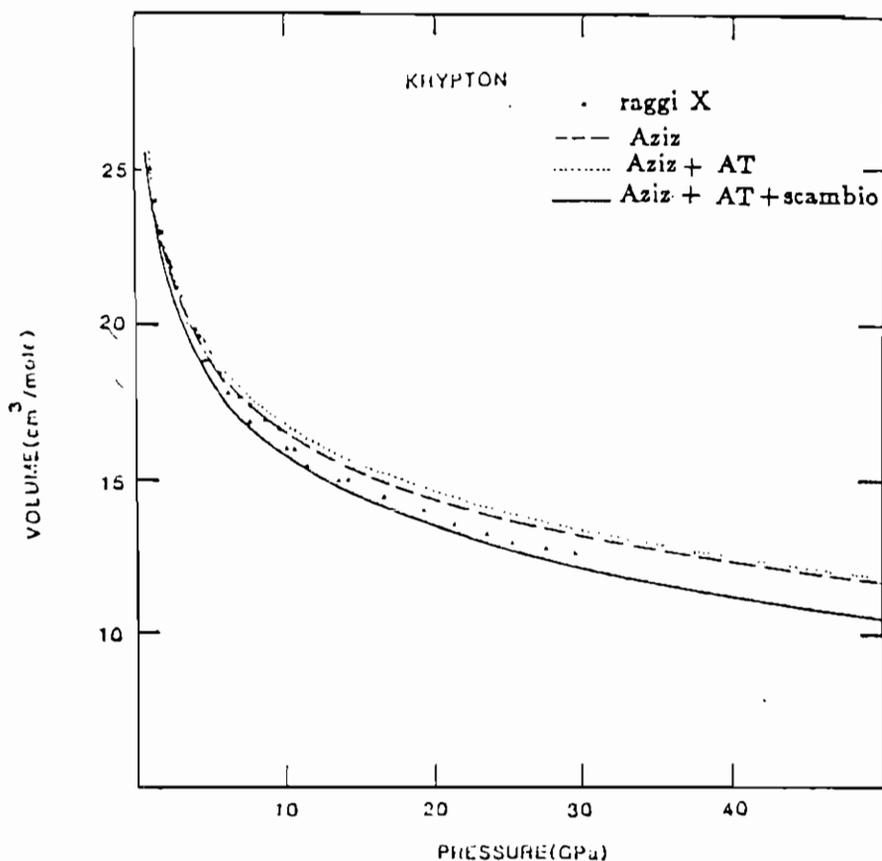


Figura 11. Confronto fra diverse equazioni di stato per il Krypton solido a 300 ° K. I triangoli sono dati sperimentali da misure con raggi X, la linea tratteggiata è il risultato di un calcolo con il potenziale di Aziz, la linea a puntini include anche AT, la linea continua include oltre ad AT anche l'interazione di scambio. Da [18].

al V_2 di Aziz il triplo dipolo, mentre migliora se oltre al triplo dipolo si considera lo scambio.

Altri autori² presentano però simulazioni in cui i termini di scambio peggiorano le cose rispetto a calcoli con V_2 unito a forze di dispersione.

5. CONCLUSIONI

L'evidenza sperimentale mostra la presenza di forze non additive, ed è da tutti riconosciuta la necessità di includere potenziali a tre o più corpi per una descrizione completa anche dei sistemi più semplici come i gas nobili. I tipi di forze maggiormente studiati sono essenzialmente forze di dispersione e forze di scambio.

A favore del termine di triplo dipolo e delle forze di dispersione di ordine superiore va, come abbiamo visto, un accordo con i dati sperimentali su regioni piuttosto vaste del piano di fase per i vari elementi, arrivando anche a densità elevate. È ampiamente accettato che l'interazione totale a molti corpi è molto spesso efficacemente rappresentata da tale termine, unito ad un potenziale a due corpi affidabile.

Ci sono però validi motivi di dubbio come, ad esempio, il risultato dell'esperimento di scattering di neutroni descritto, e le interazioni di scambio vengono proposte in aggiunta al termine AT, con successo in alcuni casi. Si incontrano d'altronde alcuni risultati contraddittorî, anche a seguito delle difficoltà incontrate nel calcolo dei termini di scambio. Questi ultimi sembrano compensare in molti casi l'interazione di triplo dipolo, per cui l'apparente successo delle simulazioni che usano il solo AT sarebbe da considerarsi casuale. Poiché però attualmente non si hanno sufficienti informazioni sulle altre possibili rilevanti forze non additive necessarie a controbilanciare tale compensazione, e viste le difficoltà connesse al calcolo dei termini di scambio, si può concludere che, allo stato attuale, il miglior approccio al problema degli effetti non additivi rimane probabilmente il termine di triplo dipolo unito ad un V_2 affidabile, con le dovute cautele.

Il problema rimane aperto; occorre una valutazione più precisa degli effetti di scambio e uno studio dei possibili termini non additivi di ordine

superiore sia nella teoria perturbativa che nello sviluppo in multipoli.

6. BIBLIOGRAFIA

- ¹ W. J. Meath and R. A. Aziz, *Mol. Phys.* **52**, 225 (1984)
- ² J. A. Barker, *Mol. Phys.* **57**, 755 (1986)
- ³ J. A. Barker, *Phys. Rev. Lett.* **57**, 230 (1986)
- ⁴ P. Loubeyre, *Phys. Rev. Lett.* **58**, 1857 (1987)
- ⁵ E. E. Polymeropoulos, J. Brickmann, L. Jansen and R. Block, *Phys. Rev. A* **30**, 1593 (1984)
- ⁶ S. K. Sinha, J. Ram and Y. Singh, *Physica 199A*, 247 (1985)
- ⁷ M. Grimsditch, P. Loubeyre and A. Polian, *Phys. Rev. B* **33**, 7192 (1986)
- ⁸ A. Teitsma and P. A. Egelstaff, *Phys. Rev. A* **21**, 367 (1980)
- ⁹ A. Polian and M. Grimsditch, *Europhys. Lett.* **2**, 849 (1986)
- ¹⁰ J. A. Barker, R. O. Watts, J. K. Lee, T. P. Schafer and Y. T. Lee, *J. Chem. Phys.* **61**, 3081 (1974)
- ¹¹ R.A.Aziz, *Mol. Phys.* **38**, 177 (1979)
- ¹² R. A. Aziz and H. H. Chen, *J. Chem. Phys.* **67**, 5719 (1978)
- ¹³ R. A. Aziz and M. J. Slaman, *Mol. Phys.* **58**, 679 (1986)
- ¹⁴ B. M. Axilrod and E. Teller, *J. Chem. Phys.* **11**, 299 (1943)
- ¹⁵ B. M. Axilrod, *J. Chem. Phys.* **19**, 719 (1951)
- ¹⁶ L. Jansen, *Phys. Rev.* **135**, A 1292 (1964)
- ¹⁷ J. A. Barker, R. A. Fisher and R. O. Watts, *Mol. Phys.* **21**, 657 (1971)
- ¹⁸ P.Loubeyre, preprint

