

4.11 VIBRAZIONI RETICOLARI

All'inizio del Cap. III, considerando in generale un sistema composto da un numero arbitrario di nuclei ed elettroni, abbiamo introdotto l'approssimazione adiabatica di Born-Oppenheimer ed abbiamo discusso come essa consenta di separare formalmente lo studio della dinamica dei nuclei da quella degli elettroni. Sempre nel Cap. III, tale approssimazione è stata adottata come punto di partenza nello studio del moto dei nuclei nelle molecole. In tal modo abbiamo discusso i moti roto-vibrazionali delle molecole biatomiche ed i modi normali di vibrazione delle molecole poliatomiche. In questo paragrafo e nei successivi invece considereremo il moto dei nuclei all'interno di un cristallo.

A questo scopo introdurremo **una serie di approssimazioni**, alcune di carattere generale, assunte come punto di partenza in quasi tutti gli approcci al problema, altre, di carattere più particolare, saranno adottate qui solo allo scopo di semplificare gli aspetti formali della trattazione.

0) Innanzitutto, teniamo conto del diverso grado di localizzazione degli stati elettronici all'interno di un solido. Di conseguenza, gli stati elettronici più fortemente localizzati attorno ai nuclei (stati interni o stati di *core*) possono essere descritti, con discreta approssimazione, dai corrispondenti orbitali atomici nella condizione di atomo isolato. Possiamo quindi ritenere che gli elettroni negli stati di *core* di un dato atomo siano sostanzialmente indisturbati dalla presenza degli altri atomi del cristallo. Notiamo che quest'approssimazione non è strettamente necessaria, anche se semplifica notevolmente lo studio del problema elettronico. Una volta assunta, coerentemente con essa, possiamo parlare di **moto degli ioni** (nuclei + elettroni di *core*) **anziché del moto dei semplici nuclei**. Quindi, d'ora in poi parleremo e studieremo il moto di ioni all'interno di un cristallo.

1) Assumiamo che esista una posizione media nel tempo di ogni ione e che essa corrisponda ad un sito del reticolo di Bravais (nel caso di cristalli monoatomici) o sia definita dalla posizione reticolare e dal vettore di base (nel caso di cristalli poliatomici). In altri termini, supponiamo che il moto atomico sia costituito da **oscillazioni** (vibrazioni) **intorno a posizioni di equilibrio** corrispondenti a siti reticolari (con l'eventuale aggiunta di vettori di base nel caso di cristalli poliatomici). Questo implicitamente assume che stiamo considerando un cristallo perfetto, idealmente privo di difetti, e all'equilibrio ad una data temperatura. Parliamo quindi di **vibrazioni reticolari in un cristallo ideale all'equilibrio**. Non stiamo considerando il moto diffusivo di ioni o atomi all'interno del cristallo. In alcune circostanze questo moto può essere trascurato e comunque richiede un approccio completamente diverso, che abbiamo brevemente illustrato nel paragrafo **4.6**

2) Assumiamo che lo **spostamento** degli ioni dalle rispettive posizioni di equilibrio sia **piccolo** rispetto alle distanze interioniche. In altri termini, assumiamo che la posizione istantanea al tempo t dello ione oscillante attorno al sito reticolare n -esimo di un cristallo monoatomico sia:

$$\vec{r}_n(t) = \vec{\tau}_n + \vec{u}_n(t) \quad (14)$$

con:

$$\vec{\tau}_n = n_1 \vec{a} + n_2 \vec{b} + n_3 \vec{c} \quad (14')$$

e con:

$$\begin{aligned} &|\vec{a}| \\ &|\vec{u}_n| \ll |\vec{b}| \\ &|\vec{c}| \end{aligned} \quad (14'')$$

Mentre per un cristallo poliatomico scriviamo:

$$\vec{r}_{n,i}(t) = \vec{\tau}_n + \vec{d}_i + \vec{u}_{n,i}(t) \quad (15)$$

dove \vec{d}_i indica il vettore di posizione dell' i -esimo atomo di base rispetto al sito reticolare n -esimo e dove sempre assumiamo:

$$\begin{aligned} &|\vec{a}| \\ &|\vec{u}_{n,i}| \ll |\vec{b}| \\ &|\vec{c}| \end{aligned} \quad (15')$$

Come vedremo fra breve, l'ipotesi 2) è alla base della cosiddetta **approssimazione armonica** allo studio delle vibrazioni reticolari. Infatti, in base ad essa, possiamo descrivere il moto degli ioni di un cristallo come il moto di un **sistema di oscillatori armonici quantistici accoppiati**. L'approssimazione armonica è particolarmente conveniente da un punto di vista analitico ed inoltre descrive bene il moto ionico a temperature medio-basse. All'aumentare della temperatura (e quindi dell'energia cinetica media di ogni singolo ione) aumenta l'ampiezza delle vibrazioni e l'approssimazione armonica diventa insufficiente. Pertanto alle alte temperature occorre tenere conto dei cosiddetti **termini anarmonici**.

3) Sia U l'energia potenziale del sistema di ioni oscillanti, supponiamo di poter scrivere U come **somma di energie di interazione fra tutte le possibili coppie distinte di oscillatori**, ossia nella forma seguente:

$$U = \frac{1}{2} \sum_{n,i} \sum_{n',j} \Phi(\vec{r}_{n,i} - \vec{r}_{n',j}) \quad (16)$$

dove $\Phi(\vec{r}_{n,i} - \vec{r}_{n',j})$ è l'energia potenziale di interazione della coppia di ioni situati in $\vec{r}_{n,i}$ e $\vec{r}_{n',j}$ naturalmente nelle somme presenti nell'equazione (16) per $n=n'$ deve essere $i \neq j$.

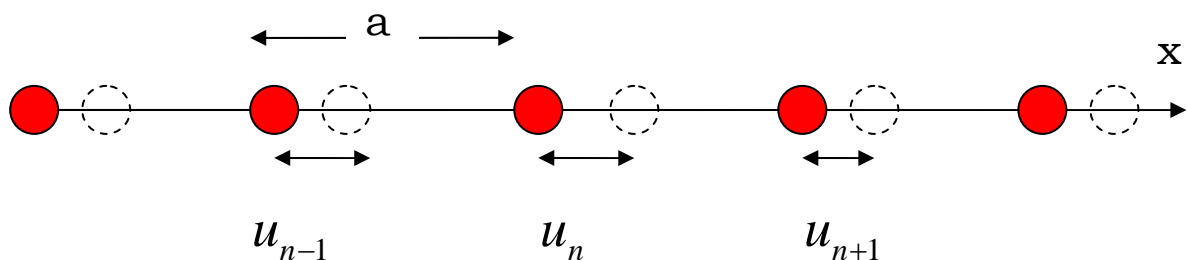
4) Il sistema che stiamo considerando, un insieme di oscillatori armonici quantistici e accoppiati, è efficacemente descritto dalla teoria della **seconda quantizzazione**. Tale teoria non rientra negli scopi di questo corso. Pertanto adotteremo una descrizione in termini di meccanica classica e discuteremo successivamente le modifiche dei risultati da apportare per tener conto della natura quantistica del sistema. Questa strada, conveniente da un punto di vista didattico, è adottata dalla totalità dei libri di testo introduttivi alla fisica dello stato solido. Di conseguenza, nel seguito di questo paragrafo, **invece di**

considerare un sistema quantistico di ioni oscillanti accoppiati da interazioni elettriche consideriamo un sistema classico di oscillatori meccanici accoppiati da forze elastiche esercitate tramite molle.

Le approssimazioni sopra introdotte hanno un carattere generale, nel senso che sono approssimazioni praticamente indispensabili per contenere la complessità formale e/o computazionale (anche se va sottolineato che esistono altri approcci, fra i quali in particolare citiamo quelli basati su simulazioni classiche o quantistiche di dinamica molecolare). Quelle che introdurremo di seguito sono invece una serie di approssimazioni più particolari, facilmente implementabili, adottate qui per semplicità solo allo scopo di contenere la trattazione dell'argomento. In particolare, ricaveremo esplicitamente solo le vibrazioni reticolari di cristalli unidimensionali monoatomici e biatomici, assumendo in entrambi i casi interazioni fra ioni primi vicini, dopodiché ci limiteremo a discutere come i risultati trovati sono modificati in cristalli poliatomici tridimensionali. Per una trattazione più ampia si veda il testo *Solid State Physics* di N. W. Ashcroft e N. D. Mermin.

Consideriamo un **cristallo unidimensionale monoatomico**.

In altri termini consideriamo una catena di N ioni, tutti uguali e di massa M , separati da una distanza a . Per evitare i problemi che derivano dagli estremi in cristallo finito (interruzione della periodicità) consideriamo una catena chiusa, ossia imponiamo **condizioni al contorno periodiche**, dette anche condizioni di **Born - von Karman** (che ritroveremo e discuteremo ampiamente trattando gli stati elettronici). In altri termini imponiamo che l'ultimo ione della catena si comporti come ione "zero": $x_N = x_0$ dove x_n indica la posizione dell' n -esimo ione e dove la scelta dell'ultimo e del primo ione è convenzionale, essendo la catena chiusa.



La **posizione di equilibrio** dello ione n -esimo sia: $x_n^0 = na$, mentre $u_n = u_n(t)$ indica lo **spostamento istantaneo** dello ione n -esimo dalla sua posizione di equilibrio (in figura le posizioni di equilibrio sono indicate con i cerchi rossi mentre i cerchi tratteggiati indicano posizioni istantanee diverse dall'equilibrio), di modo che la posizione istantanea dello ione n -esimo sia:

$$x_n(t) = x_n^0 + u_n(t) \quad (17)$$

Supponiamo che gli spostamenti u_n siano diretti solo lungo la direzione x (vibrazione longitudinale). Quest'assunzione equivale a dire che stiamo studiando un sistema che non solo è unidimensionale nella situazione

statica (ossia facendo riferimento alle posizioni di equilibrio), ma tale rimane anche considerando il movimento degli ioni. In questo caso, l'espressione (16) dell'**energia potenziale elastica associata al sistema di N oscillatori accoppiati** diventa:

$$U = \frac{1}{2} \sum_n \sum_{n' \neq n} \Phi(x_n - x_{n'}) = \frac{1}{2} \sum_n \sum_{n' \neq n} \Phi(x_n^0 - x_{n'}^0 + u_n - u_{n'}) \quad (18)$$

dove: $x_n^0 - x_{n'}^0 = ma = \tau_m$ con m intero positivo o negativo. Utilizzando la ben nota formula di Taylor:

$$f(x^0 + u) = f(x^0) + u \left(\frac{df}{dx} \right)_{x^0} + \frac{1}{2} u^2 \left(\frac{d^2 f}{dx^2} \right)_{x^0} + \frac{1}{3} u^3 \left(\frac{d^3 f}{dx^3} \right)_{x^0} + \dots$$

e tenendo conto dell'ipotesi di **piccoli spostamenti dalle posizioni di equilibrio** assunta al punto 2), che in questo caso si esprime come $u \ll a$, possiamo troncare lo sviluppo in serie di Taylor di Φ ai termini al secondo ordine in u , trascurando quelli di ordine superiore, ottenendo:

$$U = \frac{1}{2} \sum_{n, n' \neq n} \Phi(x_n^0 - x_{n'}^0) + \frac{1}{2} \sum_{n, n' \neq n} (u_n - u_{n'}) \left(\frac{d\Phi}{dx} \right)_{x_n^0 - x_{n'}^0} + \frac{1}{4} \sum_{n, n' \neq n} (u_n - u_{n'})^2 \left(\frac{d^2 \Phi}{dx^2} \right)_{x_n^0 - x_{n'}^0}$$

Quindi:

$$U = \frac{N}{2} \sum_m \Phi(\tau_m) + \frac{1}{2} \sum_{n, n' \neq n} (u_n - u_{n'}) \left(\frac{d\Phi}{dx} \right)_{x=ma} + \frac{1}{4} \sum_{n, n' \neq n} (u_n - u_{n'})^2 \left(\frac{d^2 \Phi}{dx^2} \right)_{x=ma}$$

D'altra parte:

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} \sum_{n, n' \neq n} (u_n - u_{n'}) \left(\frac{d\Phi}{dx} \right)_{x_n^0 - x_{n'}^0} &= \frac{1}{2} \sum_{n, n' \neq n} u_n \left(\frac{d\Phi}{dx} \right)_{x_n^0 - x_{n'}^0} - \frac{1}{2} \sum_{n, n' \neq n} u_{n'} \left(\frac{d\Phi}{dx} \right)_{x_n^0 - x_{n'}^0} \\ &= \frac{1}{2} \sum_n u_n \sum_{n' \neq n} \left(\frac{d\Phi}{dx} \right)_{x_n^0 - x_{n'}^0} - \frac{1}{2} \sum_{n'} u_{n'} \sum_{n \neq n'} \left(\frac{d\Phi}{dx} \right)_{x_n^0 - x_{n'}^0} = -\frac{1}{2} \sum_n u_n F_n^0 + \frac{1}{2} \sum_{n'} u_{n'} F_{n'}^0 = 0 \end{aligned}$$

dove le quantità F_n^0 ed $F_{n'}^0$ definite come:

$$-\sum_{n'} \left(\frac{d\Phi}{dx} \right)_{x=x_n^0 - x_{n'}^0} = F_n^0, \quad -\sum_n \left(\frac{d\Phi}{dx} \right)_{x=x_n^0 - x_{n'}^0} = F_{n'}^0$$

sono rispettivamente le **forze risultanti sullo oscillatore n-esimo ed n'-esimo** dovute alle forze esercitate su di essi da parte di tutti gli altri oscillatori, quando la distanza fra le varie coppie di oscillatori è quella di **equilibrio**. Di conseguenza, per definizione di posizione di equilibrio:

$$F_n^0 = F_{n'}^0 = 0$$

Quindi l'energia potenziale elastica del sistema di N oscillatori accoppiati in approssimazione armonica è data da:

$$U = U_0 + \frac{1}{4} \sum_{n,n' \neq n} (u_n - u_{n'})^2 \left(\frac{d^2 \Phi}{dx^2} \right)_{x=x_n^0 - x_{n'}^0 = ma} \quad (19)$$

dove:

$$U_0 \equiv \frac{1}{2} \sum_{n,n' \neq n} \Phi(x_n^0 - x_{n'}^0) = \frac{N}{2} \sum_m \Phi(\tau_m) \quad (19')$$

è l'energia potenziale del sistema quando gli oscillatori sono "congelati" nelle loro posizioni di equilibrio. E' un termine che non dipende dalle posizioni istantanee degli ioni, ma solo dalle posizioni di equilibrio, di conseguenza fornisce un contributo costante rispetto al tempo. Possiamo quindi non occuparci di questo termine (in altri termini, assumiamo il valore U_0 come valore di riferimento per l'energia del sistema di oscillatori).

Pertanto, nell'ipotesi assunta di **piccoli spostamenti dalle posizioni di equilibrio**, $\xi \ll a$, l'unico termine rilevante nell'energia potenziale del sistema è il cosiddetto termine armonico che dipende dai quadrati degli spostamenti istantanei relativi degli ioni. L'adozione di quest'assunzione è nota come studio delle **vibrazioni reticolari in approssimazione armonica**. Di conseguenza, il sistema che stiamo studiando è quello composto da **N oscillatori armonici classici ed accoppiati**.

A questo punto, possiamo introdurre un'ulteriore semplificazione, assumendo che esista interazione, e quindi accoppiamento, **solo fra ioni primi vicini**. E' abbastanza agevole rilasciare questa approssimazione e considerare accoppiamento anche fra 2° vicini, ad esempio. Tuttavia, qui non vogliamo appesantire troppo la trattazione formale.

Indichiamo con β la costante di forza elastica relativa all'accoppiamento fra ioni 1° vicini, ossia:

$$\beta = \left(\frac{d^2 \Phi}{dx^2} \right)_{x=a}$$

Nell'ipotesi adottata si ha: $\sum_{n'} \rightarrow \sum_{n'} \delta_{n',n \pm 1}$ dove $\delta_{i,j}$ è la solita funzione di Kronecker. Quindi la (19) diventa:

$$U = U_0 + \frac{\beta}{4} \left[\sum_n (u_n - u_{n-1})^2 + \sum_n (u_n - u_{n+1})^2 \right] \quad (20)$$

Consideriamo ora l'equazione del moto dello ione n-esimo:

$$M \frac{d^2 x_n}{dt^2} = - \frac{\partial U}{\partial x_n} \quad \Leftrightarrow \quad M \frac{d^2 u_n}{dt^2} = - \frac{\partial U}{\partial u_n} \quad (21)$$

Notiamo che:

$$\begin{aligned} \frac{\partial U}{\partial u_n} &= \frac{\partial}{\partial u_n} \left[U_0 + \frac{\beta}{4} \sum_k (u_k - u_{k-1})^2 + \frac{\beta}{4} \sum_k (u_k - u_{k+1})^2 \right] \\ &= \frac{\beta}{2} [(u_n - u_{n-1}) - (u_{n+1} - u_n) + (u_n - u_{n+1}) - (u_{n-1} - u_n)] = \beta [(u_n - u_{n-1}) + (u_n - u_{n+1})] \end{aligned}$$

Quindi, $\forall n=1, \dots, N$ otteniamo:

$$M \frac{d^2 u_n}{dt^2} = \beta [(u_{n+1} - u_n) + (u_{n-1} - u_n)] = \beta (u_{n+1} + u_{n-1} - 2u_n) \quad (22)$$

dove $\beta(u_{n+1} - u_n)$ è la forza esercitata sullo ione n-esimo in conseguenza della compressione o dell'allungamento della sua distanza dallo ione (n+1)-esimo (quindi nel modello meccanico che stiamo adottando, conseguenza della compressione o dell'allungamento della molla che connette l'oscillatore n-esimo e quello (n+1)-esimo. Similmente per il 2° termine in parentesi quadra. Le equazioni (22) costituiscono **un set di N equazioni differenziali che determinano il moto degli N oscillatori armonici accoppiati con accoppiamento fra 1° vicini.**

Il sistema (22) ammette delle soluzioni di tipo oscillatorio che devono però soddisfare anche le condizioni al contorno periodiche che abbiamo imposto al sistema:

$$x_N(t) = x_0(t) \quad \Rightarrow \quad u_N(t) = u_0(t) \quad (23)$$

E' facile verificare che imponendo la condizione (23), il sistema di equazioni (22) **ammette per soluzioni onde piane solo per valori discreti del vettore d'onda k e solo per particolari frequenze che dipendono da k , ossia $\omega(k)$.** Le soluzioni delle (22) sono:

$$u_n = u e^{i(\omega t + k n a)} = u e^{i(\omega t + k x_n^0)} = u e^{i(\omega t + k \tau_n)} \quad (24)$$

con (vedi nota¹): $k = \frac{2\pi}{Na} m$ e $m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, + N/2$ (25)

in tutto **N valori di m** (e quindi di k) e dove la relazione fra ω e k è determinata dalla seguente condizione, ottenuta sostituendo la (24) nella (22):

$$-M \omega^2 = \beta (e^{ika} + e^{-ika} - 2) = 2\beta (\cos ka - 1) = -4\beta s \operatorname{en}^2 \left(\frac{ka}{2} \right)$$

dove si è tenuto conto della ben nota relazione trigonometrica $(1 - \cos x) = 2 \operatorname{sen}^2(x/2)$. Otteniamo quindi:

¹ Per un sistema *ID* di lunghezza $L=Na$, la condizione periodica al contorno $\psi(x+L) = \psi(x)$ $\forall x$, una volta applicata ad un'onda piana comporta: $e^{ik(x+L)} = e^{ikx} \Rightarrow e^{ikL} = 1 \Rightarrow kL = 2\pi m$ ossia $k = \frac{2\pi}{L} m = \frac{2\pi}{Na} m$ con $m=0, \pm 1, \pm 2, \dots$. Discutendo gli stati elettronici, dimostreremo in generale come questa espressione di k sia sempre valida in un sistema periodico di periodo a e con condizioni periodiche al contorno sulla lunghezza Na , anche nel caso in cui ψ non sia un'onda piana.

$$\omega = 2\sqrt{\frac{\beta}{M}} \left| \text{sen}\left(\frac{ka}{2}\right) \right| \quad (26)$$

Questa relazione fra ω e k è nota come **relazione di dispersione** e determina le uniche frequenze di vibrazione consentite (vedi Fig. 25). Una soluzione del tipo (24) descrive un **moto collettivo** del sistema di oscillatori accoppiati, in cui tutti gli ioni oscillano con la stessa frequenza e l'onda vibrazionale si propaga con un vettore d'onda k , legato ad ω dalla relazione di dispersione, mentre u è l'ampiezza massima di oscillazione. Una soluzione di questo tipo definisce un cosiddetto modo normale di vibrazione.

La (25) afferma che esistono solo N soluzioni distinte del tipo (24), quindi **N modi normali di vibrazione**, in corrispondenza ai valori interi di m compresi fra: $-N/2 < m \leq N/2$. Infatti possiamo facilmente renderci conto che solo in questo caso vale: $-\pi/a < k \leq \pi/a$, ossia $k \in 1^\circ \text{ZB}$. D'altra parte se consideriamo un vettore $k' \notin 1^\circ \text{ZB}$ possiamo sempre scriverlo come $k' = k + G$ con $k \in 1^\circ \text{ZB}$ e $G = \frac{2\pi}{a}n$ vettore del reticolo reciproco. Ma l'onda di vibrazione con **vettore d'onda k'** e quella con **vettore d'onda k** descrivono lo stesso **stato** del sistema di oscillatori, come possiamo facilmente renderci conto considerando i rapporti:

$$\frac{u_{n+1}(k)}{u_n(k)} = e^{ika} \quad \text{e} \quad \frac{u_{n+1}(k')}{u_n(k')} = e^{ik'a} = e^{i(k+G)a} = e^{ika} \quad \forall n$$

dove abbiamo tenuto conto che per definizione dei vettori G : $e^{iG \cdot \tau} = 1 \quad \forall \tau$ e quindi anche per $\tau = a$.

Notiamo inoltre che per i valori di k che corrispondono ai bordi della 1° ZB, ossia per $k = \pm \frac{\pi}{a}$ si ha:

$$u_n = u e^{i(\omega t + kna)} = u e^{i\omega t} e^{\pm in\pi} = (-1)^n u e^{i\omega t}$$

questa soluzione della (22) non rappresenta un'onda viaggiante, ma un'onda stazionaria in cui ioni alterni oscillano in opposizione di fase, l'onda non si muove, ne' a destra ne' a sinistra. Questa condizione corrisponde quindi ad una velocità di gruppo dell'onda: $v_g = \frac{d\omega}{dk} = 0$. Si può dimostrare che questa condizione, **velocità di gruppo nulla a bordo zona** è una condizione generale che prescinde dal semplice caso di una catena monoatomica con interazione solo fra 1° vicini che stiamo qui considerando.

Osserviamo inoltre che al bordo della 1° ZB, quindi per $k = \pm \frac{\pi}{a}$ la frequenza raggiunge il suo massimo valore $\omega_{\max} \approx 10^{12} - 10^{13} \text{ Hz}$. In altri termini non sono possibili vibrazioni reticolari di frequenza maggiore di un certo valore massimo, dipendente dal particolare tipo di cristallo.

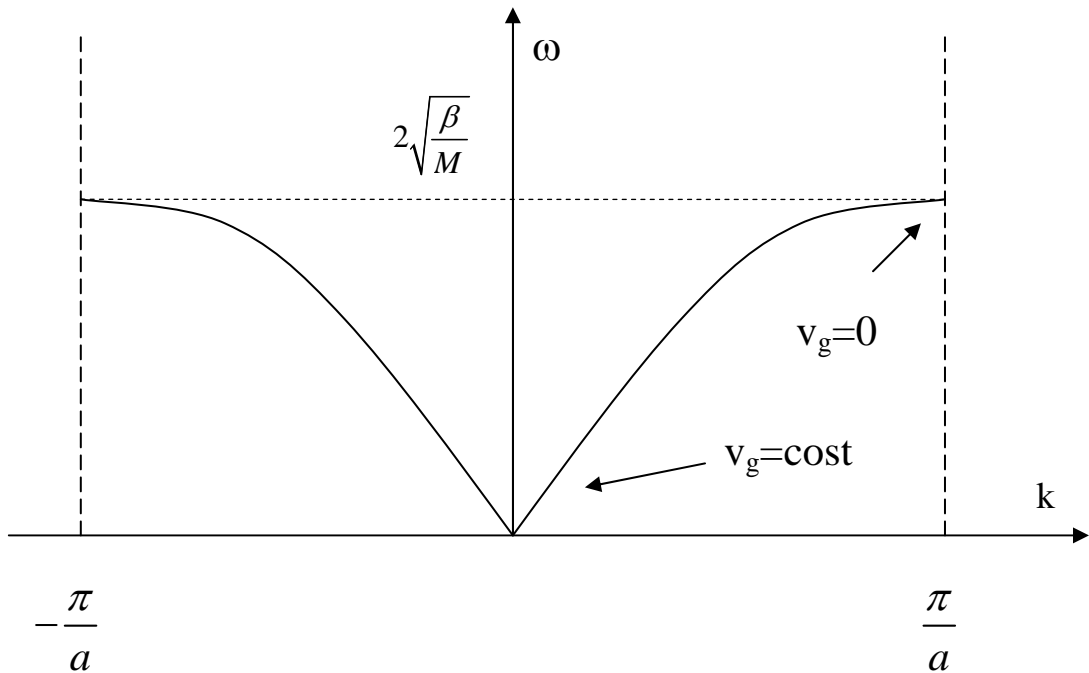


Fig. 25: relazione di dispersione $\omega(k)$ per i modi normali di un cristallo unidimensionale e monoatomico

E' importante notare che per $k \rightarrow 0$ ossia per $\lambda \rightarrow \infty$ la relazione di dispersione (26) diventa lineare ($\text{sen}x \approx x$ per x piccoli):

$$\omega(k) = ak\sqrt{\frac{\beta}{M}} \Rightarrow \omega \propto k \Rightarrow v_g = \frac{d\omega}{dk} = a\sqrt{\frac{\beta}{M}} = \text{cost} \quad (27)$$

In altri termini, vibrazioni di grande lunghezza d'onda non presentano dispersione della frequenza. **Le onde vibrazionali di grande lunghezza d'onda** (limite del mezzo continuo, onde elastiche) **viaggiano tutte alla stessa velocità, quella della suono**. Per questo motivo, una relazione di dispersione $\omega(k)$ che diventa lineare in k nel limite $k \rightarrow 0$, definisce quella che viene chiamata una **branca acustica**. I corrispondenti modi normali di vibrazione sono detti modi acustici.

Consideriamo ora un cristallo **unidimensionale (1D) biatomico**, ossia con una base composta da due ioni di massa diversa, per esempio $M_1 > M_2$. Indichiamo u_n e v_n gli spostamenti istantanei dall'equilibrio dei due ioni associati all' n -esimo sito reticolare (gli spostamenti ad un tempo arbitrario t sono indicati schematicamente in Fig. 26 con freccette rosse). Sia a il passo reticolare e d la distanza di equilibrio fra i due ioni.

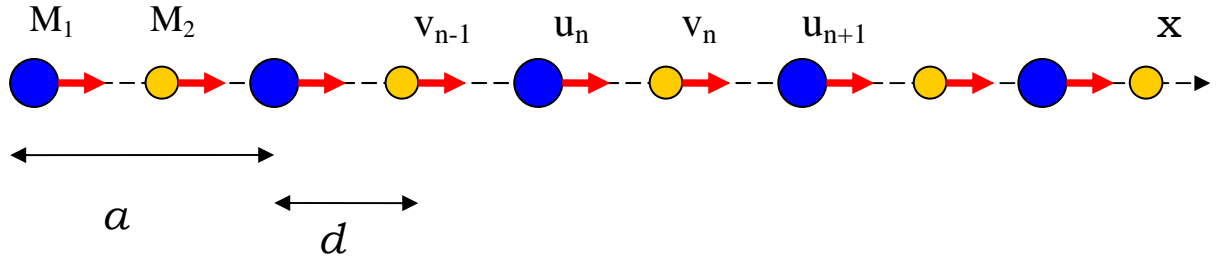


Figura 26: schematizzazione di un cristallo 1D biatomico.

Scegliamo l'origine su un atomo di massa M_1 , le coordinate dei due atomi di base saranno quindi: $d_1=0$ e $d_2=d$. Manteniamo l'ipotesi di oscillazioni solo lungo la direzione della catena ionica (longitudinali) e di interazione solo fra ioni 1° vicini e supponiamo per semplicità $d \approx a/2$, di modo che le costanti di forza che collegano lo ione di massa M_1 nella cella n -esima (spostamento u_n in Fig. 26) con gli ioni di massa M_2 nella stessa cella e nella cella $(n-1)$ -esima siano uguali (spostamenti v_n e v_{n-1} in figura). Indichiamo quindi con β il valore dell'unica costante di forza. Ripetendo una procedura simile a quella discussa nel caso di un cristallo monoatomico, è facile vedere che si ottengono le seguenti equazioni:

$$\begin{aligned} M_1 \frac{d^2 u_n}{dt^2} &= \beta(v_n + v_{n-1} - 2u_n) & \forall n = 1, \dots, N \\ M_2 \frac{d^2 v_n}{dt^2} &= \beta(u_{n+1} + u_n - 2v_n) \end{aligned} \quad (28)$$

Le (28) forniscono un sistema di $2N$ equazioni differenziali accoppiate che determinano gli spostamenti dei $2N$ ioni del cristallo. Cerchiamo soluzioni delle (28) in forma di onda viaggiante, con ampiezza diversa u e v sui due atomi di base, quindi:

$$u_n = u e^{i(\omega t + k n a)} \quad ; \quad v_n = v e^{i(\omega t + k n a)} \quad (29)$$

Sostituendo le (29) nelle (28) si ottiene:

$$\begin{aligned} -M_1 \omega^2 u &= \beta v (1 + e^{-i k a}) - 2\beta u \\ -M_2 \omega^2 v &= \beta u (1 + e^{i k a}) - 2\beta v \end{aligned}$$

Questo sistema di 2 equazioni lineari ed omogenee nelle 2 incognite u e v ammette soluzioni se e solo se è nullo il determinante dei coefficienti:

$$\begin{vmatrix} 2\beta - M_1 \omega^2 & -\beta(1 + e^{-i k a}) \\ -\beta(1 + e^{i k a}) & 2\beta - M_2 \omega^2 \end{vmatrix} = 0$$

Ossia:

$$M_1 M_2 \omega^4 - 2\beta(M_1 + M_2)\omega^2 + 2\beta^2(1 - \cos ka) = 0 \quad (30)$$

Possiamo risolvere esattamente questa equazione di 2° grado in ω^2 ottenendo due relazioni di dispersione (due branche vibrazionali), qui indicate genericamente mediante due funzioni f e g di k e dei vari parametri: $\omega_A = f(k, \beta, a, M_1, M_2)$ e $\omega_o = g(k, \beta, a, M_1, M_2)$. Qui ci limitiamo considerare il limite dei piccoli valori di k e quello di k prossimi al bordo della 1° ZB, ossia: $ka \ll 1$ e $k \approx \pm\pi/a$. E' facile ricavare che per $ka \ll 1$ si ottiene:

$$\omega_A^2 \approx \frac{\beta}{2(M_1 + M_2)} k^2 a^2$$

$$\omega_o^2 \approx 2\beta \left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right)$$

Mentre per $k \approx \pm\pi/a$ si ottiene:

$$\omega_A^2 \approx \frac{2\beta}{M_1} \quad ; \quad \omega_o^2 \approx \frac{2\beta}{M_2} \quad (31)$$

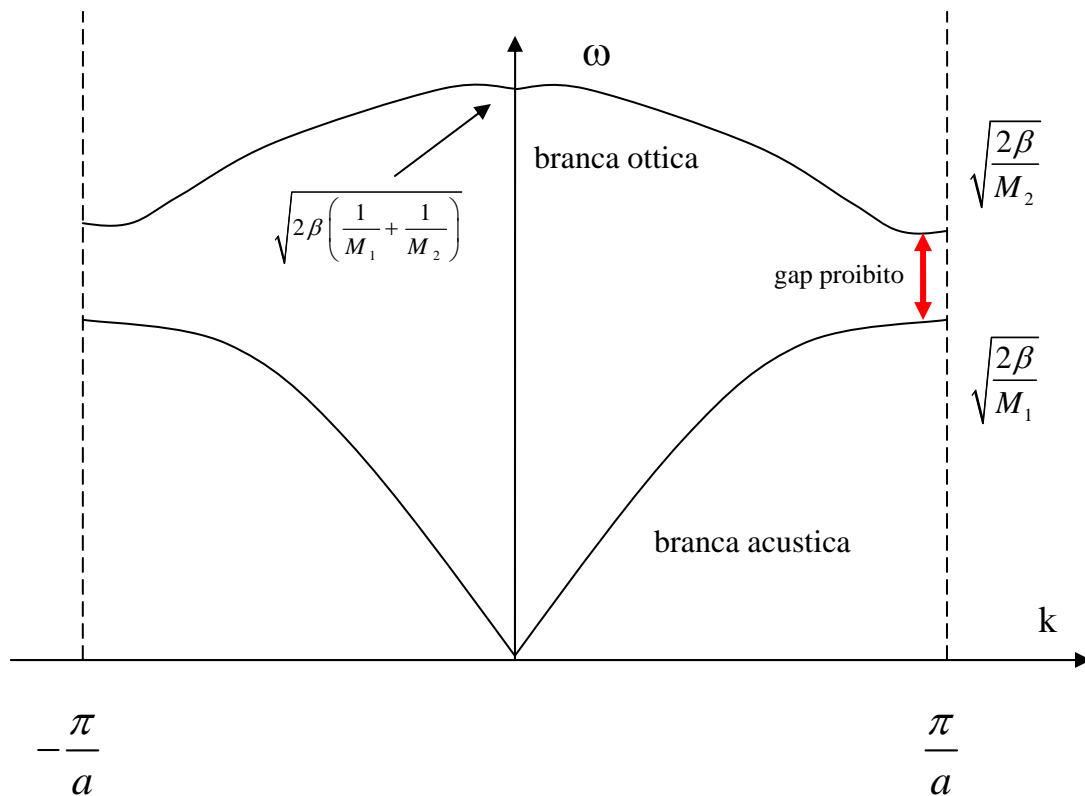


Fig. 27: relazioni di dispersione dei modi normali di un cristallo unidimensionale e biatomico.

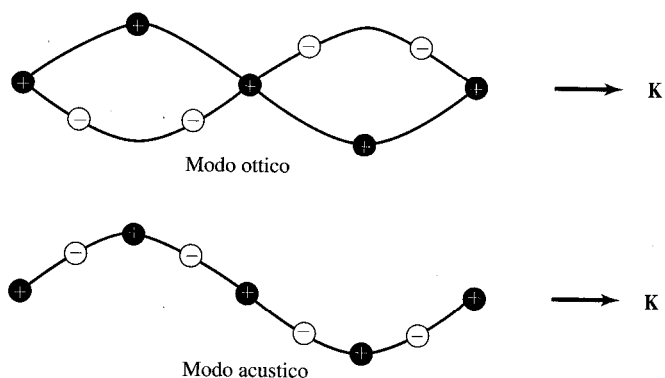
Le branche vibrazionali di un cristallo 1D biatomico sono riportate in Fig. 27. Notiamo che in base alle (31), esiste un intervallo (gap) proibito di frequenze,

infatti non esiste nessun modo normale di vibrazione con frequenza $\frac{2\beta}{M_1} < \omega < \frac{2\beta}{M_2}$. Notiamo inoltre che il sistema che stiamo considerando

esibisce complessivamente **2N modi normali di vibrazione**, infatti ognuna delle 2 branche è composta da N frequenze, a loro volta in corrispondenza agli N valori discreti di k nella 1° ZB. I suffissi in ω_o e ω_A derivano dai nomi di **branca ottica** e **branca acustica** che sono attribuiti alle due relazioni di dispersione. In particolare, il nome di branca ottica deriva dal fatto che le vibrazioni reticolari di questa branca sono caratterizzate da **oscillazioni in opposizione di fase dei 2 ioni di base**, a differenza di quanto avviene per gli spostamenti dei 2 atomi di base in un modo vibrazionale acustico (gli spostamenti in questo caso sono in fase). Come risultato, i moti vibrazionali della branca ottica inducono un significativo momento di dipolo elettrico, che interagisce fortemente con la radiazione elettromagnetica nella regione dell'**infrarosso** (le frequenze della branca ottica sono $\omega_o \approx 10^{11} - 10^{13} \text{ Hz}$). La situazione è schematizzata in Fig. 28 nel caso di onde trasversali (spostamenti ionici perpendicolari alla direzione di propagazione dell'onda).

Figura 28

Onde trasversali ottiche e acustiche in un reticolo biatomico lineare, illustrate dagli spostamenti delle particelle per i due modi e alla stessa lunghezza d'onda.



Finora abbiamo discusso i modi di vibrazione di un cristallo 1D ossia di una catena ionica, se ora consideriamo sistemi di dimensionalità più elevata, si può dimostrare che per un **cristallo a D dimensioni, con N_B atomi di base** associati ad ogni punto reticolare (quindi N_B atomi per cella primitiva), esistono **DN_B branche vibrazionali di cui D acustiche e $(N_B-1)D$ ottiche**. Ricordando che per un cristallo composto da N celle, esistono N vettori \vec{k} nella cella primitiva del reticolo reciproco (1° ZB), abbiamo che un tale cristallo presenta in totale **$N_{mod} = NDN_B$ modi normali di vibrazione**, ognuno caratterizzato da una particolare frequenza, da un vettore d'onda e dai vettori \vec{u}_i (con $i=1, \dots, N_B$) che specificano la direzione e l'ampiezza massima di oscillazione per ognuno degli atomi di base. Il **moto di ogni singolo ione sarà quindi dato dalla sovrapposizione** di tutti gli spostamenti derivanti da tutti i modi normali attivi nel cristallo.

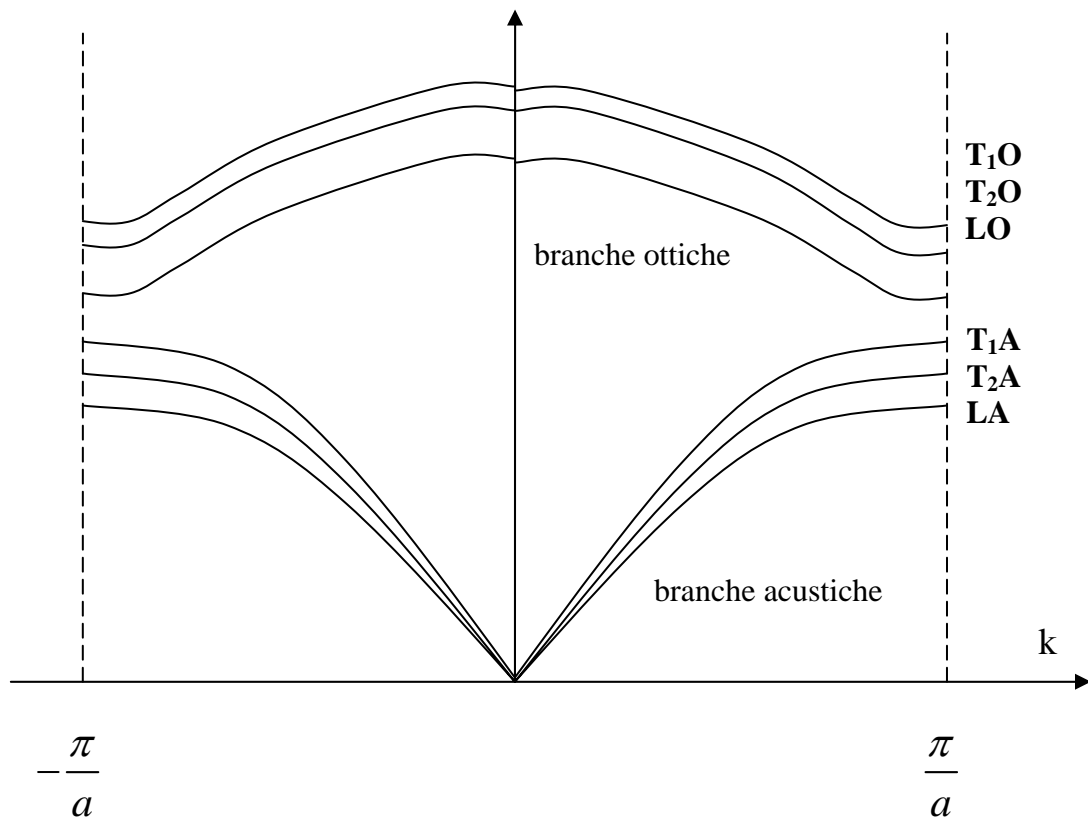


Fig. 28: relazioni di dispersione dei modi normali di un cristallo tridimensionale e biatomico.

Notiamo che per **vibrazioni che si propagano lungo direzioni del cristallo caratterizzate da elevata simmetria** (ad esempio nel caso dei cristalli cubici, le direzioni [100], [110], [111]), è possibile che gli spostamenti ionici avvengano o lungo la direzione di propagazione o perpendicolarmente ad essa. In altri termini, per modi normali corrispondenti a \vec{k} lungo direzioni di elevata simmetria della 1° ZB, è possibile classificare i modi normali in modi longitudinali e modi trasversali e questo sia per le branche acustiche che per quelle ottiche. Di conseguenza, lungo tali direzioni della BZ, parliamo di branche **LA, TA₁, TA₂** (acustiche) e **LO, TO₁, TO₂** (ottiche), dove L sta per modo longitudinale, T per trasversale ed i due indici 1 e 2 specificano le due direzioni trasversali alla direzione di propagazione dell'onda vibrazionale.

4.12 QUANTIZZAZIONE DELLE VIBRAZIONI RETICOLARI: FONONI, ENERGIA TOTALE VIBRAZIONALE

I risultati che abbiamo fin qui discusso, fanno riferimento all'approssimazione introdotta al punto 4, ossia riguardano un **sistema classico di oscillatori meccanici accoppiati mediante forze di tipo elastico espresse in approssimazione armonica**. Abbiamo visto come le equazioni del moto di tali oscillatori sono soddisfatte dai cosiddetti modi normali di vibrazione, ossia onde vibrazionali, che rappresentano dei moti collettivi del sistema in cui tutti gli oscillatori vibrano con la stessa frequenza

e l'onda si propaga con un vettore d'onda, legato alla frequenza dalla relazione di dispersione $\omega(\vec{k})$.

Tali modi normali possono anche essere ottenuti in termini formali tramite l'introduzione di **coordinate collettive** Q_i (combinazione lineare delle coordinate dei diversi ioni). In altri termini, possiamo operare una trasformazione dell'hamiltoniana del sistema che **diagonalizzi l'energia potenziale** (e quindi l'hamiltoniana stessa) del sistema, trasformando la forma quadratica del tipo (19), contenente termini misti, in una forma diagonale. Abbiamo esplicitato questo tipo di approccio discutendo il moto vibrazionale nelle molecole poliatomiche (pag. 632-633 Weissbluth). Il discorso è del tutto simile (a parte il fatto che il sistema che stiamo considerando ora è invariante per traslazioni reticolari) e non lo ripeteremo. Quello che ci interessa notare è che l'hamiltoniana del sistema di oscillatori armonici accoppiati può essere scritta come somma di hamiltoniane di **oscillatori armonici indipendenti**, ognuno di essi espresso in termini di una coordinata collettiva e descrivente quindi uno stato dell'intero sistema:

$$H = \sum_{i=1}^{N_{\text{mod}}} h_i = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_{\text{mod}}} (\dot{Q}_i^2 + \omega_i^2 Q_i^2) \quad (32)$$

Quest'equazione è utile ai fini della quantizzazione del problema: infatti sappiamo dalla Meccanica Quantistica che l'energia di un oscillatore armonico quantistico è quantizzata e vale:

$$\varepsilon = \left(n + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega$$

con $n=0,1,2,\dots$. Evitando di entrare nel dettaglio, qui ci limitiamo ad estendere in termini quantistici i risultati ottenuti in precedenza per un sistema classico. Un approccio quantistico comporta il passaggio dall'hamiltoniana H all'operatore hamiltoniano \hat{H} , scritto nella forma:

$$\hat{H} = \sum_i \hat{h}_i$$

in termini di opportune variabili collettive, indipendenti fra loro, dove \hat{h}_i è l'operatore hamiltoniano di un oscillatore armonico descrivente uno stato collettivo vibrazionale con energia quantizzata:

$$\varepsilon(\omega_{\vec{k}}) = \left(n_{\omega_{\vec{k}}} + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega_{\vec{k}} = n \hbar \omega_{\vec{k}} + \frac{1}{2} \hbar \omega_{\vec{k}} \quad (34)$$

L'ultimo termine nella (34) è l'energia di punto zero. In sintesi, come risultato della **teoria quantistica in approssimazione armonica delle vibrazioni reticolari** in un solido cristallino a D dimensioni, composto da N celle primitive con N_B atomi per cella, si trova che esistono NDN_B modi normali di vibrazione corrispondenti a stati del sistema con energia quantizzata (34). Ognuno di questi stati è definito da un vettore d'onda \vec{k} , dalla frequenza $\omega_{\vec{k}}$, dall'autovettore $\{\vec{u}_i\}_{i=1,\dots,N_B}$ (che specifica la direzione e l'ampiezza massima di oscillazione per ognuno degli atomi di base), nonché dal numero quantico $n_{\omega_{\vec{k}}}$, che definisce il livello di eccitazione (l'energia) del modo normale. In analogia con la terminologia adottata per descrivere la quantizzazione dell'energia del campo elettromagnetico in termini di fotoni, descriviamo la

quantizzazione dell'energia vibrazionale in termini di fononi. Un **fonone** è dunque una quasi-particella di energia $\hbar\omega_{\vec{k}}$, di impulso (quasi impulso) $\vec{p} = \hbar\vec{k}$, che si propaga nel cristallo con una velocità di gruppo $\vec{v}_g = \nabla_{\vec{p}}\varepsilon_{\vec{p}} = \nabla_{\vec{k}}\omega_{\vec{k}}$. Il fonone non ha massa, né spin. E' dunque un bosone. Dato che in approssimazione armonica i modi normali sono indipendenti, i fononi non interagiscono fra loro e possono quindi essere descritti come un **gas ideale di bosoni**. Sottolineiamo che in questa descrizione è essenziale il fatto che i livelli (34) siano equispaziati. Questo ci consente di dire che quando il sistema di ioni vibranti nel modo normale $\omega_{\vec{k}}$ incrementa la propria energia di $\hbar\omega_{\vec{k}}$, passando per esempio dallo stato eccitato corrispondente al livello n a quello corrispondente al livello $(n+1)$, viene **emesso un fonone** di energia $\hbar\omega_{\vec{k}}$. Viceversa, quando il sistema nel modo normale $\omega_{\vec{k}}$ diminuisce la propria energia transitando dal livello n al $(n-1)$ si dice che viene **assorbito un fonone** di energia $\hbar\omega_{\vec{k}}$. Quindi il numero di fononi di un dato modo normale presenti nel cristallo, specifica il livello di eccitazione del modo stesso.

Ricordiamo che discutendo la diffrazione delle onde nei cristalli, abbiamo visto come la **diffusione elastica** di un fotone da un cristallo è regolata dalla legge di Laue:

$$\vec{k}' = \vec{k} + \vec{G} \quad (35)$$

con \vec{G} vettore del reticolo reciproco, che stabilisce una regola di selezione per processi di diffusione elastica. Se ora consideriamo processi di **diffusione anelastica** che implicano un cambiamento dello stato vibrazionale del sistema, la regola di selezione diventa:

$$\vec{k}' + \vec{q} = \vec{k} + \vec{G} \quad (36)$$

per un processo associato all'emissione di un fonone di vettore d'onda \vec{q} , mentre per un processo in cui viene assorbito un fonone, sempre di vettore d'onda \vec{q} , si ha:

$$\vec{k}' = \vec{k} + \vec{q} + \vec{G} \quad (36')$$

Queste espressioni sia applicano in particolare alla diffusione anelastica di neutroni e sono alla base di alcune tecniche utilizzate per determinare sperimentalmente le curve di dispersione fononiche.

Se consideriamo un **cristallo all'equilibrio alla temperatura T** , possiamo utilizzare la distribuzione statistica di Bose-Einstein per determinare il numero medio di fononi di energia $\varepsilon = \hbar\omega_{\vec{k}}$ presenti nel cristallo:

$$\bar{N}_{\varepsilon}(T)d\varepsilon = D(\varepsilon)f(\varepsilon,T)d\varepsilon = \frac{D(\varepsilon)}{e^{\frac{\varepsilon-\mu}{k_B T}} - 1}d\varepsilon \quad (37)$$

dove \bar{N}_ε è il numero medio di particelle con energia compresa fra ε ed $\varepsilon+d\varepsilon$ per intervallo unitario di energia (ricordiamo che a rigore, l'espressione (37) fornisce il numero più probabile di particelle non il numero medio, tuttavia per un cristallo macroscopico le due grandezze coincidono). $D(\varepsilon)$ è la densità degli stati, ossia il numero di stati con energia compresa fra ε ed $\varepsilon+d\varepsilon$ per intervallo unitario di energia, mentre $f(\varepsilon, T)$ è la probabilità di occupazione di uno stato con energia ε quando il sistema è all'equilibrio alla temperatura T. Come è noto, μ è il potenziale chimico, una grandezza che specifica in generale il costo in energia associato alla variazione del numero di particelle, per esempio per una trasformazione a volume V ed entropia S costanti:

$$\mu = \left(\frac{\partial E}{\partial N} \right)_{V, S}$$

Nel caso in questione, in cui le particelle sono fononi, si ha: $\mu = 0$. Quindi possiamo riscrivere la (37), specificandola per fononi di frequenza ω_k :

$$\bar{N}_\omega(T) d\omega = D(\omega) f(\omega, T) d\omega = \frac{D(\omega)}{e^{\frac{\hbar\omega_k}{k_B T}} - 1} d\omega \quad (38)$$

dove la densità degli stati $D(\omega)d\omega$ rappresenta il numero di modi normali di vibrazione con frequenze comprese fra ω ed $\omega+d\omega$. Sottolineiamo che la (38) fornisce il **numero medio di fononi con frequenza ω_k quando il cristallo è all'equilibrio alla temperatura T**, ossia determina il livello di eccitazione del modo normale ω_k per un cristallo alla temperatura T. Come è evidente dalla (38), a temperature molto basse, solo pochi fononi sono presenti nel cristallo, mentre il loro numero drasticamente aumenta all'aumentare della temperatura. Per capire quanto drastica sia la dipendenza dalla temperatura della popolazione fononica e per stabilire una temperatura di riferimento che consenta di parlare di alta o bassa temperatura, è conveniente considerare le proprietà vibrazionali di equilibrio dei cristalli ed in particolare il comportamento del calore specifico vibrazionale in funzione della temperatura. Naturalmente, è bene menzionare già ora, che i fononi hanno un ruolo molto importante anche nelle cosiddette proprietà di trasporto dei cristalli, ossia nelle proprietà di non-equilibrio associate alla presenza di campi esterni ed al trasporto di carica ed energia all'interno del cristallo, ossia i fononi hanno un ruolo rilevante sulla conducibilità elettrica e termica dei materiali.

Restando per il momento alle **proprietà di equilibrio**, cominciamo considerando l'energia interna vibrazionale ossia il **valor medio dell'energia totale vibrazionale**:

$$U_{vib}(T) \equiv \bar{E}_{vib}(T) = \overline{\left(n_\omega + \frac{1}{2} \right) \hbar\omega} = \int d\omega D(\omega) f(\omega, T) \hbar\omega + \frac{1}{2} \int d\omega D(\omega) \hbar\omega = E_{vib}(T) + E_{vib}^0$$

dove E_{vib}^0 indica l'energia media vibrazionale a T=0, derivante quindi dalle energie di punto zero dei vari modi normali.

Notiamo che in **Meccanica Classica**, per un solido 3D composto da N_{at} atomi, quindi complessivamente caratterizzato da $6N_{at}$ gradi di libertà, il

teorema di equipartizione dell'energia fornisce la seguente espressione per l'energia totale media vibrazionale:

$$\bar{E}_{clas} = 6N_{at} \left(\frac{1}{2} k_B T \right) = 3N_{at} k_B T \quad (39)$$

Il calore specifico molare a volume costante quindi sarà:

$$c_V = \frac{1}{n} \left(\frac{\partial \bar{E}_{clas}}{\partial T} \right)_V = 3 \frac{N_{at}}{n} k_B = 3N_A k_B = 3R \quad (39')$$

dove n è il numero di moli, $N_A = N_{at} / n$ il numero di Avogadro e $R = N_A k_B$ la costante universale dei gas. La (39) è la ben nota legge di **Dulong-Petit**, che stabilisce che il calore specifico a volume costante dei solidi è costante rispetto alla temperatura ed assume il valore universale $3R$. Questa la predizione classica. Da un punto di vista sperimentale la legge di Dulong-Petit è abbastanza ben soddisfatta alle alte temperature, ma fallisce clamorosamente alle basse temperature, per le quali gli esperimenti indicano che $c_V \rightarrow 0$ come una legge a potenza: $c_V \propto T^3$.

D'altra parte, la condizione che c_V tenda a zero alle basse temperature è richiesta dalla compatibilità con il terzo principio della termodinamica (Nerst, 1905): se l'entropia deve tendere a zero per $T \rightarrow 0$, allora nello stesso limite:

$$S(T) = \int_0^T \left(\frac{dQ}{T'} \right)_{V,rev} = \int_0^T \frac{1}{T'} \left(\frac{dQ}{dT'} \right)_{V,rev} dT' = \int_0^T \frac{c_V}{T'} dT' \rightarrow 0 \quad \Rightarrow \quad c_V \rightarrow 0$$

Il comportamento sperimentale del calore specifico si può comprendere solo considerando la quantizzazione dell'energia dei modi vibrazionali.

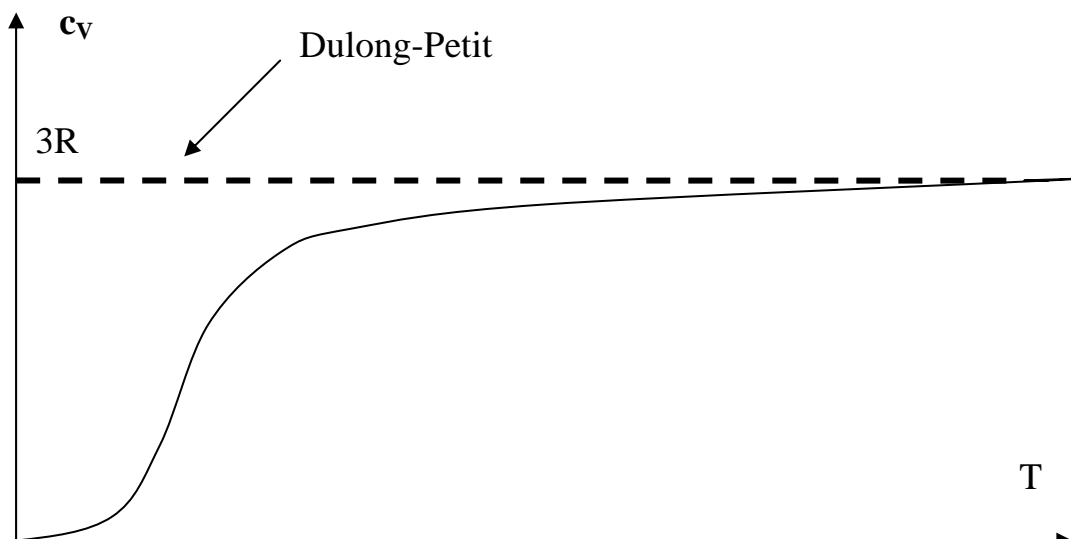


Figura 29: Tipico andamento sperimentale del calore specifico a volume costante (curva continua) e legge di Dulong-Petit (curva tratteggiata).

4.13 CONTRIBUTO VIBRAZIONALE AL CALORE SPECIFICO, MODELLO DI EINSTEIN E MODELLO DI DEBYE

**CONTINUA: vedi dispense non stampate
Contattare docente**