

Dinamica reticolare: introduzione

- Estensione dell'approssimazione di Born-Oppenheimer anche ai cristalli.
- Moto degli ioni descritto dal potenziale interatomico cristallino effettivo (termine periodico coulombiano degli ioni [*nuclei + e⁻ di core*] + autovalore dell'energia elettronica).
- Ioni nelle posizioni di equilibrio ideali del reticolo cristallino \Leftrightarrow il potenziale interatomico cristallino effettivo è **minimo**.
- **Piccoli spostamenti** degli ioni dalle posizioni di equilibrio del reticolo: descrivibili con un'**approssimazione armonica** (NB: non banale però la determinazione delle forze di richiamo, dovute alla struttura elettronica...).
- Causa: effetto termico.
- Spostamenti quadratici medi: determinabili sperimentalmente con misure di diffrazione (vedi in precedenza: dipendenza dell'intensità dei picchi di Bragg dalla temperatura)
- Utilizzo di un modello **classico** per descrivere i moti oscillatori collettivi degli ioni.

- Moti collettivi di una catena in direzione **longitudinale** o **trasversale**
- Quantizzazione del problema (oscillatore armonico)
⇒ **fonone**
- Anche per il fonone dualità onda-corpuscolo.

Catena monoatomica classica

catena lineare di passo reticolare a , atomi nelle posizioni $x_n = na$, legati tra loro con molle uguali C (consideriamo solo **interazioni a primi vicini**).

Spostamenti **longitudinali**: $\delta_n(t) = x_n(t) - na$; eq. del moto:

$$M\delta_n'' = -C[(\delta_n - \delta_{n+1}) + (\delta_n - \delta_{n-1})] = -C(2\delta_n - \delta_{n+1} - \delta_{n-1})$$

Soluzioni del tipo onda piana corrente:

$$\delta_q(n; t) = \delta_0 e^{i(nqa - \omega t)}$$

Nel caso di **condizioni al contorno cicliche (Born-von Karman)** per una catena di N atomi (e quindi $\delta_n = \delta_{n+N}$), soluzioni **possibili (modi normali)** solo per $q = \frac{m\pi}{Na}$ (m intero; ma il risultato è lo stesso per $m' = m + N$) \Rightarrow tutti i modi normali si possono descrivere con un vettore d'onda entro la **prima zona di Brillouin**. Sostituendo si ha la **relazione di dispersione per la frequenza**:

$$\omega^2 = \frac{C}{M}(2 - e^{iqa} - e^{-iqa}) = 4\frac{C}{M}\sin^2 \frac{qa}{2}$$

(sufficiente prendere ω positiva per descrivere tutti i modi possibili).

- Si ha $\omega_{max} = 2\sqrt{C/M}$.
- la *velocità di gruppo* $v_g = \partial\omega/\partial q$ dipendendo da q in modo non lineare è \neq *velocità di fase* $v = \sqrt{M/C}$ (effetto di **dispersione**)
- $\lim_{q \rightarrow 0} \omega(q) = v$, **velocità del suono nel mezzo** (anche dalla teoria elastica dei mezzi continui).

Fig. 12 e 13 cap. 5 Kittel

Catena biatomica lineare: branca acustica ed ottica

Considerando una catena composta alternativamente da atomi di massa diversa, M_1 e M_2 , ma sempre la stessa molla tra atomi primi vicini, si ha (numerando progressivamente gli atomi su ogni sottoreticolo):

$$M_1 \delta_{1,n}'' = C[-2\delta_{1,n} + \delta_{2,n} + \delta_{2,n-1}]$$

$$M_2 \delta_{2,n}'' = C[-2\delta_{2,n} + \delta_{1,n} + \delta_{1,n-1}]$$

Cercando soluz. del tipo $\delta_{j,q}(n; t) = \delta_j^0 e^{i(nqa - \omega t)}$ ($j = 1, 2$) si ottiene un sistema lineare omogeneo in δ_1 e δ_2 che ha soluzioni per:

$$\omega_{\pm}^2 = \frac{C}{\mu} \left[1 \pm \sqrt{1 - \frac{4\mu}{M_1 + M_2} \sin^2 \frac{qa}{2}} \right]$$

con $\mu = M_1 M_2 / (M_1 + M_2)$ (massa ridotta).

- $\lim_{q \rightarrow 0} \omega_+(q) \cong \sqrt{2C/\mu}$ **(branca ottica)**
- $\lim_{q \rightarrow 0} \omega_-(q) \cong \sqrt{C/2(M_1 + M_2)} qa$ **(br. acustica)**
- $\lim_{q \rightarrow \pi/a} \omega_+(q) \cong \sqrt{2C/M_2}$
- $\lim_{q \rightarrow \pi/a} \omega_-(q) \cong \sqrt{2C/M_1}$
ad esempio nell'ipotesi $M_1 < M_2$

Fig. 3.43, 3.44 Fieschi; Fig. 17 cap. 5 Kittel

Dalle catene lineari al caso 3D

- Considerando sempre interazioni a primi vicini, comunque il numero delle “molle” e quindi dei **modi normali** aumenta.
- Prima estensione (v. trattazione del Kittel, e fig. 10 e 11 cap. 5): anzichè singoli atomi di una catena lineare, pensare a **piani** perpendicolari a una data direzione \hat{q} in spazio reciproco: il rapporto C/M è analogo al caso lineare, poichè sia C che M per ogni piano con N atomi vanno moltiplicati per un fattore N^2 .
- In generale: N oscillatori armonici accoppiati in 3D \Rightarrow **N modi per ognuna delle 3 componenti dello spostamento atomico.**
- Nei cristalli anisotropi: la **polarizzazione** dell’onda (=la direzione dello spostamento degli atomi nei modi normali) non è in generale **parallela** o **perpendicolare** alla direzione di propagazione.
- \approx lo è nei cristalli cubici nelle direzioni cristallografiche di maggior simmetria \Rightarrow si mantiene la terminologia **branca acustica** e **branca ottica**.
- Dispersione $\omega(\mathbf{q})$ per ogni **fissata direzione di propagazione** \hat{q} .

Generalità nel caso 3D

Caso più generale: reticolo 3D poliatomico (N celle con base di z atomi) $\Rightarrow 3Nz$ modi indipendenti, distinti in $3z$ branche, di cui (v. Fig. 3.45 Fieschi, sinistra):

- **3 acustiche** ($\omega \rightarrow 0$ per $q \rightarrow 0$) di cui:
una longitudinale (LA) e **due trasversali** (TA);
- le altre **$3(z - 1)$ ottiche**, di cui:
 $z - 1$ longitudinali (LO) e **$2(z - 1)$ trasversali** (TO).

Scostamenti dalle dispersioni di tipo monotono ottenute per le catene lineari: dall'interazione tra vicini di ordine superiore. (v. Fig. 3.45 Fieschi, destra).

Quantizzazione delle vibrazioni: fononi

- Modello quantistico semplice delle vibrazioni reticolari: **oscillatore armonico**
- Estensione al caso generale 3D, con $3Nz$ modi indipendenti: hamiltoniana somma di $3Nz$ **oscillatori armonici**, ognuno con quanto d'energia $\hbar\omega_q^s$, dove s è una branca di dispersione.
- **Momento dei fononi**: un fonone di vettore d'onda \mathbf{q} interagisce con altre particelle (elettroni, neutroni, fotoni) **come se** avesse un momento $\hbar\mathbf{q}$ (**momento cristallino**). Ma anche $\hbar(\mathbf{q} + \mathbf{G})$, poichè $\exp[i(\mathbf{q} + \mathbf{G}) \cdot \mathbf{R}] = \exp i(\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}) \Rightarrow$ uguaglianza tra gli spostamenti provocati dalle due onde reticolari di vettore d'onda \mathbf{q} e $\mathbf{q} + \mathbf{G}$, cioè **equivalenza dei due fononi**.
- **Conservazione dei momenti cristallini**: dopo ogni interazione, la somma dei momenti cristallini \mathbf{k} dei fononi e delle altre particelle (i =iniziale, f =finale) si conserva a meno di un vettore del ret. rec.:

$$\sum_i \mathbf{k}_i = \sum_f \mathbf{k}_f + \mathbf{G}$$

Gas di fononi

- **fononi**: costituiscono un **gas quantistico di bosoni**
- numero n di occupazione dei fononi di un modo del reticolo a frequenza ω (**distribuzione di Bose-Einstein**):

$$\langle n \rangle = \frac{1}{e^{\hbar\omega/k_B T} - 1}$$

- **basse temperature**: $\langle n \rangle \cong k_B T / \hbar\omega$
L'occupazione è \sim classica (ogni oscillatore ha energia $\langle n \rangle \hbar\omega \cong k_B T$)
- **alte temperature**: $\langle n \rangle \cong e^{-\hbar\omega/k_B T}$

Capacità termica del reticolo

La capacità termica a volume costante è:

$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V$$

(E = energia interna, T = temperatura).

Evidenze sperimentali:

- **temperatura \sim ambiente**: per quasi tutti i solidi $C_V \sim 3Nk_B$, con N numero di atomi del campione (legge di Dulong e Petit);
- **basse temperature**:
 $C_V \propto T^3$ negli isolanti (... dovuto al *reticolo*),
 $C_V \propto T$ nei metalli (... dovuto agli *elettroni*)
- altri contributi rilevanti: ad es. nei solidi magnetici, in prossimità della temperatura in cui c'è ordine.

Modello di Einstein e di Debye per la capacità termica reticolare

Modello: **Solido = insieme di oscillatori tutti con la stessa frequenza** $\langle n \rangle \hbar \omega \cong k_B T$.

energia totale:

$$E = N \langle n \rangle \hbar \omega = \frac{N \hbar \omega}{e^{\hbar \omega / k_B T} - 1}$$

e quindi capacità termica:

$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V = N k_B (\hbar \omega / k_B T)^2 \frac{e^{\hbar \omega / k_B T}}{(e^{\hbar \omega / k_B T} - 1)^2}$$

- Limite alte temperature: OK, legge di Dulong e Petit, $C_V \sim 3Nk_B$;
- limite basse temperature: NO, da' $C_V \propto e^{-\hbar \omega / k_B T}$ e non $C_V \propto T^3$
(viene dall'assenza di dispersione del modello)

Fig. 2 cap. 6 Kittel

Modello di Debye

per la capacità termica reticolare

Considera il **gas bosonico dei fononi, ma con energie $\hbar\omega^s(\mathbf{q})$** (s indice della branca). Energia media:

$$E = \sum_{s\mathbf{q}} \langle n^s(\mathbf{q}) \rangle \hbar\omega^s(\mathbf{q}) = \sum_{s\mathbf{q}} \frac{\hbar\omega^s(\mathbf{q})}{e^{\hbar\omega^s(\mathbf{q})/k_B T} - 1}$$

trasformabile in $\int d\epsilon$ con $\epsilon = \hbar\omega(\mathbf{q})$ e introducendo la **densità degli stati fononici $g(\epsilon)$** :

$$c_V = \int_0^{\epsilon_M} g(\epsilon) \frac{\partial}{\partial T} \frac{\epsilon}{e^{\epsilon/k_B T} - 1} d\epsilon.$$

Per $k_B T \ll \epsilon_M$ (max. freq. fononica) si possono considerare popolati solo i livelli più bassi delle *branche acustiche*, per le quali vale una dispersione rettilinea ($\omega \sim vq$, v velocità del suono), e densità degli stati $g(\epsilon) = 3\epsilon^2/2\pi^2\hbar^2v^3$; inoltre $\int^{\epsilon_M} \sim \int^\infty$ perchè il fattore exp. annulla l'integrand, e si ottiene:

$$c_V \sim \frac{3k_B^4}{2\pi^2\hbar^3v^3} \left[\int_0^\infty dx \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} \right] T^3$$

Si ottiene anche correttamente il limite $3nz k_B$ per alte temperature. (z atomi della base, n celle base per unità di volume).

Fig. 14 cap. 6 Kittel