

Vibrazioni elastiche dei reticoli

• Introduzione

Sia che studiamo l'energia del sistema di elettroni nell'approssimazione a nuclei fissi col modello dell'elettrone quasi libero sia che la studiamo col modello dell'elettrone fortemente legato, alla fine otterremo un'espressione dell'energia di questo sistema in cui le posizioni dei nuclei compaiono come parametri :

$$E_0(\vec{R}_1, \dots, \vec{R}_N).$$

A questo punto, seguendo il programma del metodo di Born - Oppenheimer possiamo utilizzare questa espressione dell'energia elettronica come potenziale per un'equazione di Schrödinger per i nuclei.

[...]

l'introduzione la completo un'altra volta!

[...]

•• Deformazioni di un solido (modello omogeneo) ••

In questo studio preliminare vogliamo trattare il solido classicamente, come un mezzo continuo ed elastico.

* deformazioni uniformi

Consideriamo un sistema di riferimento ortogonale con origine all'interno del solido, solidale ad esso, e con versori $\vec{i}, \vec{j}, \vec{k}$.

Immaginiamo adesso di deformare in qualche modo il solido, e immaginiamo che questo riferimento è solidale nel senso che si deforma anch'esso, accompagnando la deformazione del solido.

Questo significa che dopo la deformazione i "versori deformati" del riferimento, che chiameremo $\vec{i}', \vec{j}', \vec{k}'$, non saranno più ortogonali, e non avranno più modulo unitario (quindi in linea di principio non saranno più versori).

Le relazioni tra i versori indeformati e quelli deformati sono :

$$\begin{cases} \vec{i}' = (1 + \epsilon_{xx}) \vec{i} + \epsilon_{xy} \vec{j} + \epsilon_{xz} \vec{k} \\ \vec{j}' = \epsilon_{yx} \vec{i} + (1 + \epsilon_{yy}) \vec{j} + \epsilon_{yz} \vec{k} \\ \vec{k}' = \epsilon_{zx} \vec{i} + \epsilon_{zy} \vec{j} + (1 + \epsilon_{zz}) \vec{k} \end{cases}$$

dove i parametri ϵ_{ij} descrivono deformazioni metriche e angolari. Notiamo che al tendere a zero di tutti e nove i parametri il set di 'versori' deformati tende a quello indeformato.

Mettiamoci nell'ipotesi che la deformazione sia piccola, cioè che

$$|\epsilon_{ij}| \ll 1 \quad \forall i, j.$$

Osserviamo che dei nove parametri i_j ce ne devono essere solo 6 indipendenti, perché il sistema ha 6 gradi di libertà (le tre lunghezze e i tre angoli indipendenti tra i 'versori').

Calcoliamo adesso la lunghezza (modulo) dei 'versori deformati' :

$$\vec{i}'^2 = (1 + \epsilon_{xx})^2 + \epsilon_{xy}^2 + \epsilon_{xz}^2$$

$$\vec{j}'^2 = \epsilon_{yx}^2 + (1 + \epsilon_{yy})^2 + \epsilon_{yz}^2$$

$$\vec{k}'^2 = \epsilon_{zx}^2 + \epsilon_{zy}^2 + (1 + \epsilon_{zz})^2$$

dove abbiamo utilizzato il fatto che i versori indeformati hanno modulo unitario.

Se approssimiamo al prim'ordine rispetto alla deformazione abbiamo :

$$\vec{i}'^2 \approx 1 + 2\epsilon_{xx}$$

$$\vec{j}'^2 \approx 1 + 2\epsilon_{yy}$$

$$\vec{k}'^2 \approx 1 + 2\epsilon_{zz}$$

Per calcolare gli angoli di deformazione utilizziamo il prodotto scalare :

$$\begin{aligned} \vec{i}' \cdot \vec{j}' &= (1 + \epsilon_{xx}) \epsilon_{yx} + \epsilon_{xy} (1 + \epsilon_{yy}) + \epsilon_{xz} \epsilon_{yz} \\ &= \epsilon_{yx} + \epsilon_{xx} \epsilon_{yx} + \epsilon_{xy} + \epsilon_{xy} \epsilon_{yy} + \epsilon_{xz} \epsilon_{yz} \end{aligned}$$

e dunque, nell'approssimazione del prim'ordine nella deformazione :

$$\vec{i}' \cdot \vec{j}' \approx \epsilon_{yx} + \epsilon_{xy}$$

Poiché si ha anche la seguente definizione di prodotto scalare

$$\vec{i}' \cdot \vec{j}' = |\vec{i}'| |\vec{j}'| \cos$$

si ha che il coseno dell'angolo tra gli assi X e y deformati è :

$$\cos = \frac{\vec{i}' \cdot \vec{j}'}{|\vec{i}'| |\vec{j}'|}$$

Sostituendo in questa formula le espressioni approssimate che abbiamo trovato si ha :

$$\cos \theta_{ij} \approx \frac{y_x + x_y}{\sqrt{1 + 2 \frac{y_x}{x_x}} \sqrt{1 + 2 \frac{x_y}{y_y}}}$$

e poiché $| \epsilon_{ij} | \ll 1$, possiamo approssimare a 1 il denominatore e scrivere

$$\cos \theta_{ij} \approx \frac{y_x + x_y}{x_x + y_y}$$

Analogamente si ha :

$$\cos \theta_{ix} \approx \frac{x_z + z_x}{x_x + z_z}$$

$$\cos \theta_{iy} \approx \frac{y_z + z_y}{y_y + z_z}$$

Riassumendo, per descrivere la deformazione possiamo usare, in approssimazione del prim'ordine :

$\epsilon_{xx}; \epsilon_{yy}; \epsilon_{zz}$ che ci danno le variazioni di lunghezza, e

$\epsilon_{xy} + \epsilon_{yx}; \epsilon_{yz} + \epsilon_{zy}; \epsilon_{xz} + \epsilon_{zx}$ per gli angoli

(interpretazione fisica dei parametri di deformazione)

dove ricordiamo che i parametri di deformazione sono definiti da

$$\begin{cases} \vec{i}' = (1 + \epsilon_{xx}) \vec{i} + \epsilon_{xy} \vec{j} + \epsilon_{xz} \vec{k} \\ \vec{j}' = \epsilon_{yx} \vec{i} + (1 + \epsilon_{yy}) \vec{j} + \epsilon_{yz} \vec{k} \\ \vec{k}' = \epsilon_{zx} \vec{i} + \epsilon_{zy} \vec{j} + (1 + \epsilon_{zz}) \vec{k} \end{cases}$$

*** deformazioni non uniformi**

Consideriamo un certo punto **P** del solido, e descriviamo la sua posizione. Se prima della deformazione la sua posizione era

$$\vec{R} = x \vec{i} + y \vec{j} + z \vec{k}$$

nell'ipotesi che la deformazione sia uniforme si avrà che qualunque sia il punto **P**, la sua posizione dopo la deformazione è

$$\vec{R}' = x \vec{i}' + y \vec{j}' + z \vec{k}'$$

questa anzi può essere presa come definizione di deformazione uniforme.

Calcoliamo dunque lo spostamento del punto **P** a seguito della deformazione.

Lo facciamo descrivendo sia la nuova che la vecchia posizione del punto usando il vecchio riferimento, (come se il riferimento non si fosse modificato); o, detto in altri termini, scriviamo i 'versori' deformati in funzione di quelli vecchi :

$$\begin{aligned}
 \vec{S} &= \vec{R}' - \vec{R} \\
 &= x \vec{i}' + y \vec{j}' + z \vec{k}' - x \vec{i} - y \vec{j} - z \vec{k} \\
 &= x \left[(1 + \epsilon_{xx}) \vec{i} + \epsilon_{xy} \vec{j} + \epsilon_{xz} \vec{k} \right] + y \left[\epsilon_{yx} \vec{i} + (1 + \epsilon_{yy}) \vec{j} + \epsilon_{yz} \vec{k} \right] + \\
 &\quad + z \left[\epsilon_{zx} \vec{i} + \epsilon_{zy} \vec{j} + (1 + \epsilon_{zz}) \vec{k} \right] - x \vec{i} - y \vec{j} - z \vec{k} \\
 &= x \vec{i} + x \epsilon_{xx} \vec{i} + x \epsilon_{xy} \vec{j} + x \epsilon_{xz} \vec{k} + y \epsilon_{yx} \vec{i} + y \vec{j} + y \epsilon_{yy} \vec{j} + y \epsilon_{yz} \vec{k} + \\
 &\quad + z \epsilon_{zx} \vec{i} + z \epsilon_{zy} \vec{j} + z \vec{k} + z \epsilon_{zz} \vec{k} - x \vec{i} - y \vec{j} - z \vec{k} \\
 &= (x \epsilon_{xx} + y \epsilon_{yx} + z \epsilon_{zx}) \vec{i} + (x \epsilon_{xy} + y \epsilon_{yy} + z \epsilon_{zy}) \vec{j} + (x \epsilon_{xz} + y \epsilon_{yz} + z \epsilon_{zz}) \vec{k}
 \end{aligned}$$

riassumendo, le tre componenti del vettore di deformazione sono

$$\begin{cases}
 S_x = x \epsilon_{xx} + y \epsilon_{yx} + z \epsilon_{zx} \\
 S_y = x \epsilon_{xy} + y \epsilon_{yy} + z \epsilon_{zy} \\
 S_z = x \epsilon_{xz} + y \epsilon_{yz} + z \epsilon_{zz}
 \end{cases}$$

Ciò premesso possiamo adesso a considerare una deformazione non uniforme.

Se la deformazione non è uniforme, significa per definizione che non è valida questa espressione dello spostamento.

Una deformazione non uniforme è tale che lo spostamento di un punto dipende dal punto :

$$\vec{S} = \vec{S}(\vec{r}).$$

Per studiare lo spostamento in questo caso dobbiamo usare un altro approccio.

Innanzitutto mettiamoci nell'ipotesi che l'origine del riferimento è un punto che in seguito alla deformazione non si sposta (origine della deformazione) :

$$\vec{S}(0) = 0.$$

In generale dunque, negli altri punti, il vettore spostamento è un certo vettore, con le sue componenti, che è funzione del punto :

$$\vec{S}(\vec{r}) = (S_x(\vec{r}), S_y(\vec{r}), S_z(\vec{r})).$$

Nei punti vicini all'origine (origine della deformazione) possiamo sviluppare in serie al prim'ordine (credo) :

$$\begin{cases} S_x(\vec{r}) = \frac{\partial S_x}{\partial x} x + \frac{\partial S_x}{\partial y} y + \frac{\partial S_x}{\partial z} z \\ S_y(\vec{r}) = \frac{\partial S_y}{\partial x} x + \frac{\partial S_y}{\partial y} y + \frac{\partial S_y}{\partial z} z \\ S_z(\vec{r}) = \frac{\partial S_z}{\partial x} x + \frac{\partial S_z}{\partial y} y + \frac{\partial S_z}{\partial z} z \end{cases}$$

o, adottando una notazione più compatta :

$$\begin{cases} S_x(\vec{r}) = S_{xx} x + S_{xy} y + S_{xz} z \\ S_y(\vec{r}) = S_{yx} x + S_{yy} y + S_{yz} z \\ S_z(\vec{r}) = S_{zx} x + S_{zy} y + S_{zz} z \end{cases}$$

Osserviamo che queste derivate sono numeri, e non funzioni, in quanto sono calcolate in un punto (punto prossimo all'origine).

Possiamo adesso confrontare questa espressione dello spostamento (attorno all'origine della deformazione) con quella del caso di deformazione uniforme :

$$\begin{cases} S_x = s_{xx} x + s_{yx} y + s_{zx} z \\ S_y = s_{xy} x + s_{yy} y + s_{zy} z \\ S_z = s_{xz} x + s_{yz} y + s_{zz} z \end{cases}$$

concludendo che le derivate delle componenti dello spostamento sono legate alla deformazione. Possiamo dire che questa è un'interpretazione 'locale' dei parametri s_{ij} ((?) locale nel senso di 'vicina all'origine della deformazione' : boh?).

In particolare, ricordando l'interpretazione fisica dei parametri di deformazione data in precedenza (vedi) possiamo dire che le derivate 'diagonali' $\frac{\partial S_x}{\partial x}$, $\frac{\partial S_y}{\partial y}$, $\frac{\partial S_z}{\partial z}$ esprimono la deformazione di dilatazione, mentre le quantità

$$\frac{\partial S_x}{\partial y} + \frac{\partial S_y}{\partial x}$$

$$\frac{\partial S_y}{\partial z} + \frac{\partial S_z}{\partial y}$$

$$\frac{\partial S_x}{\partial z} + \frac{\partial S_z}{\partial x}$$

esprimono il cambiamento di direzione.

Globalmente le quantità $\frac{\partial S_i}{\partial x_j}$ possono essere viste come le componenti di un tensore a due indici, che definiremo tensore delle deformazioni.

Per avere una notazione più omogenea possiamo introdurre il seguente tensore

$$e_{ij} \equiv \begin{cases} \frac{1}{2} \left(\frac{\partial S_i}{\partial x_j} + \frac{\partial S_j}{\partial x_i} \right) & \text{se } i=j \\ \frac{\partial S_i}{\partial x_j} + \frac{\partial S_j}{\partial x_i} & \text{se } i \neq j \end{cases} \quad (\text{tensore delle deformazioni})$$

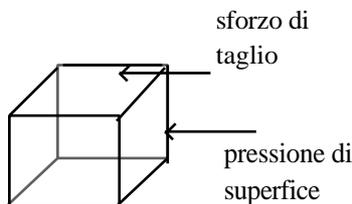
Ribadiamo, come già osservato in precedenza, che sebbene ci siano 9 componenti, solo 6 sono indipendenti, infatti il tensore è simmetrico.

*** gli sforzi**

Vogliamo studiare le forze interne al solido, prescindendo dalle forze esterne, che supporremo nulle ((?) credo che si supponga che la risultante delle forze esterne è nulla).

Immaginiamo un cubetto di materiale, e le forze che su di esso esercitano le porzioni adiacenti di materiale.

Queste forze sono delle 'pressioni' (forza fratto superficie) sulle facce del cubetto; suddividiamo queste sollecitazioni in due tipi : quelle perpendicolari alle facce e quelle parallele alle facce. Le prime vengono dette pressioni idrostatiche e le seconde sforzi di taglio.



Poiché si tratta di pressioni, se vogliamo descrivere una certa situazione, dobbiamo fornire le forze che agiscono sulla superficie unitaria.

Consideriamo dunque un cubetto le cui facce abbiano superficie unitaria, e adottiamo la seguente notazione : denotiamo con una lettera maiuscola con un pedice minuscolo le varie componenti delle forze agenti sulle varie facce del cubetto; la lettera maiuscola individua di che componente si tratta, mentre la lettera minuscola a pedice dice su quale faccia è applicata la forza, indicando l'asse perpendicolare a tale faccia.

In particolare

$$X_x ; Y_x ; Z_x$$

sono le tre componenti della forza agente sulla faccia perpendicolare all'asse X, e quindi la prima è una pressione idrostatica, e le altre due sono sforzi di taglio.

Analogamente avremo

$$X_y ; Y_y ; Z_y$$

$$X_z ; Y_z ; Z_z.$$

Credo che questo tensore si chiami **tensore degli sforzi**.

Il cubetto elementare ha volume $dx dy dz$.

Rimarchiamo che queste forze sono definite in relazione alla superficie unitaria, e che quindi se consideriamo superfici non unitarie queste forze cambiano.

Osserviamo che tutte queste forze (pressioni idrostatiche e sforzi di taglio) si possono descrivere complessivamente con un tensore, detto tensore degli sforzi.

* condizioni di equilibrio

Proposizione

Vogliamo dimostrare che *in condizioni di equilibrio* (risultante e momento risultante delle forze esterne nulli) anche questo tensore è **simmetrico**, e quindi sono solo 6 gli sforzi indipendenti.

dimostrazione :

per scrivere le condizioni di equilibrio consideriamo un cubetto 'elementare' di materiale, piccolo abbastanza da considerarlo rigido, cioè indeformabile.

Affinché questo cubetto rigido sia in equilibrio devono essere nulli la risultante e il momento risultante delle forze che agiscono su di esso.

Adottiamo per la descrizione di queste forze la stessa notazione di prima, con in più la convenzione di mettere un apice sulle componenti che agiscono su "l'altra" faccia, sempre perpendicolare ad un certo asse e a distanza 'elementare' dx_i dalla prima.

La condizione per l'annullamento della risultante è che siano nulle le sue tre componenti; ogni componente delle forze esterne è la somma di tutte le componenti del tensore degli sforzi che hanno la stessa direzione, anche se applicate su facce diverse :

$$X_x - X_x' + X_y - X_y' + X_z - X_z' = 0$$

$$Y_x - Y_x' + Y_y - Y_y' + Y_z - Y_z' = 0$$

$$Z_x - Z_x' + Z_y - Z_y' + Z_z - Z_z' = 0.$$

Dobbiamo adesso formulare una condizione di annullamento del momento risultante.

Il momento angolare di una certa forza \vec{F} applicata nel punto \vec{r} , se prendiamo come polo l'origine, è per definizione :

$$\vec{M}_0 = \vec{r} \times \vec{F}$$

e dunque la sua componente, per esempio lungo x, è :

$$M_x = (\vec{r} \times \vec{F}) \cdot \vec{i}.$$

Ciò posto, consideriamo il cubetto di spigolo infinitesimo, posto col centro nell'origine, e consideriamo che tutti gli sforzi, normali o tangenziali, siano applicati nei centri delle facce.

Proponiamoci di trovare la componente lungo Z del momento angolare totale, che è la somma delle componenti Z dei momenti angolari di tutti gli sforzi.

Osserviamo che tutte le componenti che hanno il pedice Z non contribuiscono. Infatti il pedice Z significa che sono forze applicate ad una faccia perpendicolare all'asse Z e dunque sono forze (per unità di superficie) che hanno il punto di applicazione su tale asse. Ciò vuol dire che il braccio è diretto lungo questo asse, e allora il momento (prodotto vettoriale) è perpendicolare a tale asse, cioè non ha componente lungo l'asse Z.

Analogamente, anche le componenti lungo Z delle forze non danno contributo lungo Z. Infine eliminiamo tutte le componenti 'diagonali' (lettera e pedice uguali) perché sono perpendicolari alla faccia su cui sono applicate, e dunque sono parallele al braccio (e il prodotto vettoriale di due vettori paralleli è nullo!).

Ricapitolando ci sono due tensori degli sforzi, per le due serie di facce, e ognuno ha 9 componenti, per un totale di 18 componenti. Da ogni tensore togliamo le tre componenti diagonali (6) più altre due della riga omonima alla componente del momento angolare che stiamo calcolando (la terza è diagonale e dunque l'abbiamo già tolta) e due della colonna omonima, cioè 4 per tensore. In totale dalle 18 ne togliamo 14, e ne rimangono 4.

In definitiva, la componente lungo Z del momento risultante è :

$$X_y dx dz \cdot \frac{dy}{2} + X'_y dx dz \cdot \frac{dy}{2} - Y_x dy dz \frac{dx}{2} - Y'_x dy dz \frac{dx}{2} = 0$$

per ogni termine abbiamo una componente della pressione, moltiplicato per l'area della faccia su cui è applicata (i due differenziali) e infine il braccio della forza (il differenziale diviso 2, in quanto l'origine è al centro del cubo).

Possiamo interpretare a due a due i termini come coppie di forze, e quindi annullare a due a due i termini.

((?) qui c'è qualche dettaglio che vorrei chiarire, su come 'spezzare' l'equazione con 4 termini in due equazioni con due termini)

In definitiva, considerando anche le altre due componenti del momento angolare totale, abbiamo le seguenti tre relazioni

$$\begin{cases} X_y = Y_x \\ Y_z = Z_y \\ Z_x = X_z \end{cases}$$

che aggiungiamo alle altre tre che abbiamo ottenuto imponendo l'annullamento della risultante :

$$\begin{cases} X_x = X'_x \\ Y_y = Y'_y \\ Z_z = Z'_z \end{cases}$$

* condizioni di non equilibrio

((?) su tutto questo paragrafo ho vari dubbi!)

Fin qui abbiamo studiato la situazione di equilibrio, in cui tutto è fermo, e le forze interne si annullano (su ogni cubetto risultante e momento risultante delle forze dovute alle altre porzioni sono nulli).

Studiamo adesso cosa accade in condizioni di non equilibrio.

In linea di principio, se risultante e momento risultante delle forze applicate sul cubetto elementare sono diversi da zero, il cubetto ruota e accelera.

Tuttavia si può assumere che anche in condizioni di non equilibrio valgano le relazioni che abbiamo trovato per le componenti del tensore degli sforzi in condizioni di equilibrio ("ipotesi del non equilibrio").

((?) Il discorso che si fa per giustificare questa assunzione non mi è del tutto chiaro, almeno stando a quello che ci sta sugli appunti di Antonietta.

Si accenna al fatto che se non valessero quelle relazioni, per motivi dimensionali (?) al tendere del volume del cubetto elementare a zero, la sua accelerazione diventerebbe infinita, e questo nei solidi non può accadere perché non ci sono *moti vorticosi*.

Spero che sentendo le registrazioni si possa chiarire, ma per adesso prendo per buoni i risultati.

Dunque anche in condizioni di non equilibrio le componenti indipendenti del tensore degli sforzi sono solo 6.

Allora è possibile impostare un sistema di 6 equazioni in 6 incognite che legano gli sforzi alle deformazioni anche in condizioni di non equilibrio.

Possiamo assumere l'approssimazione armonica del potenziale a cui sono sottoposti i nuclei o gli ioni del reticolo, almeno attorno alle posizioni di equilibrio, cioè quello che si chiama 'postulato dell'elasticità'.

In tale ipotesi le relazioni tra sforzi e deformazioni sono relazioni lineari, e cioè una sorta di *legge di Hooke* :

$$\begin{cases} X_x = c_{11} e_{xx} + c_{12} e_{yy} + c_{13} e_{zz} + c_{14} e_{yz} + c_{15} e_{zx} + c_{16} e_{xy} \\ Y_y = c_{21} e_{xx} + c_{22} e_{yy} + c_{23} e_{zz} + c_{24} e_{yz} + c_{25} e_{zx} + c_{26} e_{xy} \\ Z_z = c_{31} e_{xx} + c_{32} e_{yy} + c_{33} e_{zz} + c_{34} e_{yz} + c_{35} e_{zx} + c_{36} e_{xy} \\ Y_z = c_{41} e_{xx} + c_{42} e_{yy} + c_{43} e_{zz} + c_{44} e_{yz} + c_{45} e_{zx} + c_{46} e_{xy} \\ Z_x = c_{51} e_{xx} + c_{52} e_{yy} + c_{53} e_{zz} + c_{54} e_{yz} + c_{55} e_{zx} + c_{56} e_{xy} \\ X_y = c_{61} e_{xx} + c_{62} e_{yy} + c_{63} e_{zz} + c_{64} e_{yz} + c_{65} e_{zx} + c_{66} e_{xy} \end{cases}$$

(equazioni costitutive)

dove dobbiamo porre il det = 0 in modo che ci sia una sola soluzione, e dunque una corrispondenza 1-1 tra sforzi e deformazioni.

Se c'è questa corrispondenza, dagli sforzi possiamo calcolare le deformazioni e dalle deformazioni possiamo risalire agli sforzi.

Da queste equazioni vediamo che escono fuori 36 costanti elastiche C_{ij} (una per ogni possibile coppia sforzo indipendente - deformazione indipendente).

Tuttavia per fortuna non tutte sono indipendenti.

Innanzitutto si dimostra che la matrice delle costanti elastiche (matrice dei coefficienti) è simmetrica, e dunque il numero di quelle indipendenti scende a 21.

Questa cosa si dimostra usando il fatto che il tensore degli sforzi è simmetrico. Inoltre l'energia elastica deve essere una funzione quadratica delle deformazioni (questo credo che discenda dal potenziale supposto armonico, vero?). Inoltre si ha che ogni componente dello sforzo deve essere espressa come derivata dell'energia rispetto ad una componente della deformazione :

$$\vec{F} = -\vec{\nabla}U.$$

Notiamo anche esplicitamente qui che l'energia è una forma differenziale definita positiva, cosa che ci servirà in seguito.

In tutti i casi concreti il numero delle costanti elastiche indipendenti è in realtà molto minore di 21, in quanto a causa delle proprietà di simmetria del cristallo solo alcune di esse sono non nulle, e di queste solo alcune sono indipendenti.

Ad esempio nel caso del cristallo cubico ci sono solo 3 costanti elastiche indipendenti non nulle :

$$c_{11} = c_{22} = c_{33} \quad ; \quad c_{12} = c_{13} = c_{23} \quad ; \quad c_{44} = c_{55} = c_{66}$$

cioè, in forma matriciale

$$\begin{pmatrix} c_{11} & c_{11} & c_{12} & 0 & 0 & 0 \\ c_{12} & c_{11} & c_{12} & 0 & 0 & 0 \\ c_{12} & c_{12} & c_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & c_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & c_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & c_{44} \end{pmatrix}.$$

Aggiungiamo in questo del reticolo cubico si ha il numero minimo di costanti elastiche non nulle indipendenti.

Altri tipi di reticoli hanno un numero di costanti elastiche indipendenti non nulle maggiore, e sono tabulate in testi specifici.

Il procedimento per ricavare le costanti elastiche è partire dalla formula generale dell'energia elastica :

$$U = \frac{1}{2} \sum_{\mu} c_{\mu} e_{\mu} e_{\mu}$$

e poi a questa si applicano le operazioni di simmetria del cristallo imponendo che per tali operazioni l'energia non cambi.

Comunque le costanti elastiche sono state introdotte fenomenologicamente e si possono determinare sperimentalmente.

- relazioni costitutive (reticolo cubico) -

Stabilito il tipo di reticolo con cui si ha a che fare, ad esempio il reticolo cubico, abbiamo il sistema di 6 equazioni per quel particolare reticolo, che vengono dette equazioni costitutive :

$$\begin{cases} X_x = c_{11} e_{xx} + c_{12} e_{yy} + c_{12} e_{zz} \\ Y_y = c_{12} e_{xx} + c_{11} e_{yy} + c_{12} e_{zz} \\ Z_z = c_{12} e_{xx} + c_{12} e_{yy} + c_{11} e_{zz} \\ Y_z = c_{44} e_{yz} \\ Z_x = c_{44} e_{zx} \\ X_y = c_{44} e_{xy} \end{cases}.$$

In questo caso specifico del reticolo cubico possiamo fare delle osservazioni e dare dei significati specifici alle costanti elastiche.

Da una delle ultime tre equazioni (ad esempio l'ultima) si deduce che la costante c_{44} descrive la relazione tra gli sforzi di taglio (nell'esempio lo sforzo sulla faccia xz, componente lungo x) e le

deformazioni 'angolari', cioè la variazione degli angoli tra gli assi (nell'esempio la variazione dell'angolo tra x e y).

Questa è detta elasticità di forma.

Le ultime tre equazioni ci dicono che l'elasticità di forma è la stessa in tutt'e tre le direzioni.

Nelle prime tre equazioni compaiono solo deformazioni di tipo 'allungamento' o 'accorciamento', e dunque le costanti C_{11} e C_{12} descrivono l'elasticità per compressione o dilatazione.

((?)) ribadisco che tutto questo paragrafo sulla dinamica del non equilibrio è da chiarire, per vari passaggi oscuri)

* onde elastiche (modello omogeneo)

Stabilito il reticolo con cui abbiamo a che fare, e dunque stabilite le costanti elastiche indipendenti e non nulle, possiamo affrontare il problema del moto, ovvero possiamo impostare delle equazioni per l'evoluzione nel tempo degli spostamenti $\vec{S}(\vec{r}, t)$. Vedremo che il moto è descritto da onde elastiche.

Ci aspettiamo tre equazioni del moto, una per ogni componente dello spostamento.

Preannunciamo che si tratterà di equazioni tipo quelle di D'Alambert, ma più complicate, a causa della presenza degli sforzi di taglio.

Sviluppiamo qui un primo modello rozzo, che considera il solido come un tutt'uno omogeneo, rimandando al prossimo paragrafo lo studio di un modello più sofisticato che tiene conto della struttura reticolare del solido.

Partiamo considerando un volumetto elementare di spigoli $dx dy dz$.

Proseguiamo col nostro approccio classico, e dunque impostiamo delle equazioni di Newton

$\vec{F} = m \vec{a}$, dove la forza è la somma delle forze che agiscono sul volumetto e l'accelerazione è la derivata seconda dello spostamento.

Se introduciamo la densità del materiale, che chiamiamo ρ , la massa del cubetto elementare è

$$\rho dx dy dz$$

mentre l'accelerazione è la derivata seconda dello spostamento rispetto al tempo, e dunque, ad esempio per la componente x, il secondo termine dell'equazione della dinamica è :

$$\rho dx dy dz \frac{\partial^2 S_x}{\partial t^2}$$

Per il primo termine dobbiamo procurarci un'espressione della risultante di tutte le componenti x degli sforzi.

E' però opportuno usare un'espressione approssimata : consideriamo la coppia X_x, X'_x , ossia due sforzi normali applicati su facce opposte.

Dalle equazioni che abbiamo trovato per il caso dell'equilibrio, e che abbiamo supposto valide anche in condizioni di non equilibrio (vedi), sappiamo che i moduli di questi due sforzi sono uguali, e i versi sono opposti.

((?)) dubbio, ma questo è vero anche per tutte le altre coppie? nelle equazioni summenzionate, valide per

l'equilibrio ed estese al non equilibrio ci sono solo tre relazioni, e non tutte quelle possibili per tutte le coppie possibili...).

Se il cubetto infinitesimo in questione è centrato in \vec{r} , almeno per quanto attiene a questa coppia di sforzi lungo l'asse X si ha :

$$\mathbf{X}_x \left(\vec{r} + \frac{d\mathbf{x}}{2} \right) - \mathbf{X}_x \left(\vec{r} - \frac{d\mathbf{x}}{2} \right)$$

dove abbiamo tenuto conto dello spigolo infinitesimo del cubetto.

Poiché lo spostamento è infinitesimo possiamo sviluppare in serie e arrestarci al prim'ordine. Poiché in generale si ha

$$f(\mathbf{x}) = f(\mathbf{x}_0) + \left. \frac{\partial f}{\partial \mathbf{x}} \right|_{\mathbf{x}_0} (\mathbf{x} - \mathbf{x}_0) + \dots$$

nel nostro caso

$$\mathbf{X}_x \left(\vec{r} + \frac{d\mathbf{x}}{2} \right) = \mathbf{X}_x(\vec{r}) + \left. \frac{\partial \mathbf{X}_x}{\partial \mathbf{x}} \right|_{\vec{r}} \left[\left(\vec{r} + \frac{d\mathbf{x}}{2} \right) - \vec{r} \right] = \mathbf{X}_x(\vec{r}) + \left. \frac{\partial \mathbf{X}_x}{\partial \mathbf{x}} \right|_{\vec{r}} \frac{d\mathbf{x}}{2}$$

$$\mathbf{X}_x \left(\vec{r} - \frac{d\mathbf{x}}{2} \right) = \mathbf{X}_x(\vec{r}) + \left. \frac{\partial \mathbf{X}_x}{\partial \mathbf{x}} \right|_{\vec{r}} \left[\left(\vec{r} - \frac{d\mathbf{x}}{2} \right) - \vec{r} \right] = \mathbf{X}_x(\vec{r}) - \left. \frac{\partial \mathbf{X}_x}{\partial \mathbf{x}} \right|_{\vec{r}} \frac{d\mathbf{x}}{2}$$

e dunque

$$\begin{aligned} \mathbf{X}_x \left(\vec{r} + \frac{d\mathbf{x}}{2} \right) - \mathbf{X}_x \left(\vec{r} - \frac{d\mathbf{x}}{2} \right) &= \mathbf{X}_x(\vec{r}) + \left. \frac{\partial \mathbf{X}_x}{\partial \mathbf{x}} \right|_{\vec{r}} \frac{d\mathbf{x}}{2} - \mathbf{X}_x(\vec{r}) + \left. \frac{\partial \mathbf{X}_x}{\partial \mathbf{x}} \right|_{\vec{r}} \frac{d\mathbf{x}}{2} \\ &= \left. \frac{\partial \mathbf{X}_x}{\partial \mathbf{x}} \right|_{\vec{r}} d\mathbf{x}. \end{aligned}$$

Poiché si tratta di una pressione (forza/superficie) moltiplichiamo per la superficie infinitesima $dy dz$ su cui è applicata.

Se inoltre consideriamo anche le altre due coppie $\mathbf{X}_y ; \mathbf{X}'_y ; \mathbf{X}_z ; \mathbf{X}'_z$ di componenti di sforzi lungo l'asse X si ha in definitiva :

$$\mathbf{F}_x = \left(\frac{\partial \mathbf{X}_x}{\partial \mathbf{x}} + \frac{\partial \mathbf{X}_y}{\partial \mathbf{y}} + \frac{\partial \mathbf{X}_z}{\partial \mathbf{z}} \right) d\mathbf{x} dy dz$$

e quindi l'equazione dinamica (di Newton) lungo l'asse X diventa :

$$dx \, dy \, dz \frac{\partial^2 \mathbf{S}_x}{\partial t^2} = \left(\frac{\partial \mathbf{X}_x}{\partial x} + \frac{\partial \mathbf{X}_y}{\partial y} + \frac{\partial \mathbf{X}_z}{\partial z} \right) dx \, dy \, dz$$

Procedendo in modo analogo sulle altre dimensioni si hanno le seguenti equazioni dinamiche :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial^2 \mathbf{S}_x}{\partial t^2} = \frac{\partial \mathbf{X}_x}{\partial x} + \frac{\partial \mathbf{X}_y}{\partial y} + \frac{\partial \mathbf{X}_z}{\partial z} \\ \frac{\partial^2 \mathbf{S}_y}{\partial t^2} = \frac{\partial \mathbf{Y}_x}{\partial x} + \frac{\partial \mathbf{Y}_y}{\partial y} + \frac{\partial \mathbf{Y}_z}{\partial z} \\ \frac{\partial^2 \mathbf{S}_z}{\partial t^2} = \frac{\partial \mathbf{Z}_x}{\partial x} + \frac{\partial \mathbf{Z}_y}{\partial y} + \frac{\partial \mathbf{Z}_z}{\partial z} \end{array} \right.$$

A questo punto potremmo utilizzare le relazioni tra sforzi e deformazioni (legge di Hooke generalizzata) che abbiamo trovato in precedenza. Tuttavia utilizzare le relazioni generali porterebbe ad una trattazione troppo impegnativa, e dunque ci limiteremo al caso semplice del reticolo cubico.

Abbiamo visto che nel caso del reticolo cubico (vedi) la relazione tra sforzi e deformazioni è :

$$\left\{ \begin{array}{l} \mathbf{X}_x = c_{11} \mathbf{e}_{xx} + c_{12} \mathbf{e}_{yy} + c_{12} \mathbf{e}_{zz} \\ \mathbf{Y}_y = c_{12} \mathbf{e}_{xx} + c_{11} \mathbf{e}_{yy} + c_{12} \mathbf{e}_{zz} \\ \mathbf{Z}_z = c_{12} \mathbf{e}_{xx} + c_{12} \mathbf{e}_{yy} + c_{11} \mathbf{e}_{zz} \\ \mathbf{Y}_z = c_{44} \mathbf{e}_{yz} \\ \mathbf{Z}_x = c_{44} \mathbf{e}_{zx} \\ \mathbf{X}_y = c_{44} \mathbf{e}_{xy} \end{array} \right.$$

dove il tensore \mathbf{e}_{ij} è il tensore delle deformazioni (vedi).
Esplicitando il tensore delle deformazioni si ha

$$\left\{ \begin{array}{l} X_x = c_{11} \frac{\partial S_x}{\partial x} + c_{12} \frac{\partial S_y}{\partial y} + c_{12} \frac{\partial S_z}{\partial z} \\ Y_y = c_{12} \frac{\partial S_x}{\partial x} + c_{11} \frac{\partial S_y}{\partial y} + c_{12} \frac{\partial S_z}{\partial z} \\ Z_z = c_{12} \frac{\partial S_x}{\partial x} + c_{12} \frac{\partial S_y}{\partial y} + c_{11} \frac{\partial S_z}{\partial z} \\ Y_z = c_{44} \left(\frac{\partial S_y}{\partial z} + \frac{\partial S_z}{\partial y} \right) \\ Z_x = c_{44} \left(\frac{\partial S_z}{\partial x} + \frac{\partial S_x}{\partial z} \right) \\ X_y = c_{44} \left(\frac{\partial S_x}{\partial y} + \frac{\partial S_y}{\partial x} \right) \end{array} \right.$$

e dunque, derivando e sostituendo nelle equazioni dinamiche si ha (scriviamo i conti per la componente X) :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial X_x}{\partial x} = c_{11} \frac{\partial^2 S_x}{\partial x^2} + c_{12} \frac{\partial^2 S_y}{\partial y \partial x} + c_{12} \frac{\partial^2 S_z}{\partial z \partial x} \\ \frac{\partial X_y}{\partial y} = c_{44} \left(\frac{\partial^2 S_y}{\partial y \partial x} + \frac{\partial^2 S_x}{\partial y^2} \right) \\ \frac{\partial X_z}{\partial z} = c_{44} \left(\frac{\partial^2 S_z}{\partial z \partial x} + \frac{\partial^2 S_x}{\partial z^2} \right) \end{array} \right. .$$

Facendo conti analoghi sulle altre componenti si hanno in definitiva le seguenti equazioni dinamiche :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial^2 S_x(\vec{r},t)}{\partial t^2} = c_{11} \frac{\partial^2 S_x}{\partial x^2} + (c_{12} + c_{44}) \left(\frac{\partial^2 S_y}{\partial y \partial x} + \frac{\partial^2 S_z}{\partial z \partial x} \right) + c_{44} \left(\frac{\partial^2 S_x}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 S_x}{\partial z^2} \right) \\ \frac{\partial^2 S_y(\vec{r},t)}{\partial t^2} = c_{11} \frac{\partial^2 S_y}{\partial y^2} + (c_{12} + c_{44}) \left(\frac{\partial^2 S_z}{\partial y \partial z} + \frac{\partial^2 S_x}{\partial y \partial x} \right) + c_{44} \left(\frac{\partial^2 S_y}{\partial z^2} + \frac{\partial^2 S_y}{\partial x^2} \right) \\ \frac{\partial^2 S_z(\vec{r},t)}{\partial t^2} = c_{11} \frac{\partial^2 S_z}{\partial z^2} + (c_{12} + c_{44}) \left(\frac{\partial^2 S_x}{\partial x \partial z} + \frac{\partial^2 S_y}{\partial y \partial z} \right) + c_{44} \left(\frac{\partial^2 S_z}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 S_z}{\partial y^2} \right) \end{array} \right.$$

Queste esono equazioni differenziali omogenee, a coefficienti costanti, ma accoppiate.

Osserviamo le differenze col caso dei fluidi, in cui ci sono solo le pressioni e non gli sforzi di taglio.

In quel caso ci sarebbe solo la costante C_{11} , e le equazioni si ridurrebbero alle equazioni di D’Alambert, che hanno come soluzione delle onde di compressione propagantesi con velocità $\sqrt{\frac{c}{\rho}}$ dove c è la compressibilità.

Nel caso nostro del solido invece, le equazioni sono più complicate; bisogna considerare la direzione di propagazione e le possibili direzioni di vibrazione (onda longitudinale e onda trasversa).

Essendo un’equazione differenziale a coefficienti costanti, un buon approccio è quello di applicare la trasformata di Fourier : in altre parole affrontiamo il problema nello spazio reciproco. In questo modo è facile dimostrare che l’equazione ammette soluzioni del tipo :

$$\vec{S}(\vec{r}, t) = \vec{S}_0 e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)}$$

dove :

$\vec{S}_0 = \vec{S}_0(\vec{k}, \omega)$ è un vettore che descrive la direzione della vibrazione, nonché la sua ampiezza

\vec{k} è il vettore d’onda, che descrive direzione di propagazione e lunghezza d’onda $|\vec{k}| = \frac{2\pi}{\lambda}$

ω è la frequenza della vibrazione.

Se sostituiamo soluzioni di questo tipo nelle equazioni possiamo ottenere delle relazioni che ci forniscono le ampiezze \vec{S}_0 e le frequenze ω in funzione di ogni fissato \vec{k}

[...]

la cosa prosegue spiegando come si ottengano onde longitudinali, onde trasverse, e onde miste a seconda di come sono diretti \vec{S}_0 e \vec{k} .

[...]

•• Onde elastiche in un solido (modello reticolare) ••

Introduzione

Vogliamo fare adesso uno studio che tiene conto del reticolo cristallino.

Riassumiamo qui brevemente la strategia di calcolo, che poi svilupperemo nel dettaglio.

Si considera il potenziale $(\vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_N)$ in cui, secondo lo schema Born-Oppenheimer (vedi) si muovono gli ioni, che altri non è se non l’autovalore dell’energia che si ottiene risolvendo l’equazione di Schrödinger del ‘sistema a nuclei fissi’.

Notiamo che in questo potenziale si mette, oltre all’interazione ioni-elettroni, anche l’interazione ione-ione, in modo che descriva tutto il potenziale che agisce sugli ioni.

Si introducono poi i vettori *spostamento* degli ioni :

$$\vec{S}_i = \vec{R}_i - \vec{R}_i^0$$

dove \vec{R}_i^0 è la posizione di equilibrio dello ione i -esimo.

Si fa poi uno sviluppo in serie del potenziale attorno alla configurazione di equilibrio, arrestandosi al 2° ordine.

Poiché si suppone che nella configurazione di equilibrio il potenziale ha un minimo, le derivate prime *si assumono* nulle.

Inoltre, cosa molto importante, nell'ipotesi che il moto sia di piccole oscillazioni attorno alle posizioni di equilibrio, la derivata seconda del potenziale (e dunque il potenziale stesso, a meno di una costante, nell'approssimazione scelta) è una forma quadratica definita positiva.

Questo potenziale (forma quadratica definita positiva) si può poi mettere nell'equazione di Schrödinger per il sistema degli ioni, calcolando così lo spettro vibrazionale del cristallo.

Tuttavia questa strada risulta eccessivamente complicata.

- impostazione semiclassica -

Dunque si fa in un altro modo : si imposta il problema in formalismo classico, con le equazioni di Newton, arrivando a calcolare i modi normali di oscillazione.

I modi normali di oscillazione sono delle oscillazioni elementari tali che ogni possibile modo di oscillare del sistema (stato vibrazionale) è descrivibile come combinazione lineare di questi. Questi modi di oscillazione sono descritti per mezzo delle variabili di spostamento di ogni ione del cristallo.

Tuttavia il sistema di equazioni dinamiche, a questo stadio, è fatto di equazioni accoppiate, perché se le variabili sono le elongazioni di ogni ione, in ogni equazione compaiono tutte le variabili dinamiche!

Il 'problema' è il potenziale, perché il potenziale di cui risente un elettrone è descritto in termini delle posizioni di tutti gli altri elettroni.

Dunque si osserva che, poiché il potenziale del sistema è una forma quadratica, esiste sempre una trasformazione unitaria di coordinate che diagonalizza tale forma quadratica, e dunque (l'intero sistema de) le equazioni dinamiche degli ioni del cristallo.

In queste nuove coordinate (coordinate normali) il sistema è descritto da un insieme di oscillatori armonici disaccoppiati, le cui frequenze sono le frequenze dei modi normali.

In questo nuovo sistema di equazioni dinamiche le variabili descrivono delle "oscillazioni globali" di tutto il reticolo.

Finalmente a questo punto si procede ad una quantizzazione del sistema : promuoviamo le coordinate normali ad operatori quantistici e dunque l'hamiltoniano è una somma di hamiltoniani di oscillatore armonico, e lo spettro è la somma di spettri di oscillatore armonico.

fine introduzione

• **Approccio di dinamica classica**

Ricominciamo da capo più dettagliatamente.

Supponiamo che valga un'ipotesi di piccoli spostamenti attorno a posizioni di equilibrio degli ioni : in tali ipotesi possiamo sviluppare in serie il potenziale attorno alle posizioni di equilibrio :

$$(\vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_N) = (\vec{R}_1^0, \vec{R}_2^0, \dots, \vec{R}_N^0) + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{\partial^2}{\partial R_i \partial R_j} \Big|_{\vec{R}_1^0, \vec{R}_2^0, \dots, \vec{R}_N^0} S_i S_j$$

dove abbiamo supposto che nella configurazione di equilibrio ci sia un minimo del potenziale (e dunque la derivata prima sia nulla). Chiariamo che gli indici i e j indicano le tre componenti spaziali, mentre gli indici i e j individuano i vettori posizione dei vari ioni.

Osserviamo che le derivate seconde che compaiono nella sommatoria sono delle costanti perché sono calcolate nella configurazione di equilibrio (come deve essere per la formula di sviluppo in serie).

Infine abbiamo usato la posizione

$$S_i = R_i - R_i^0$$

ovvero (notare il segno di vettore) :

$$\vec{S} = \vec{R} - \vec{R}^0$$

che rappresenta lo spostamento dello ione dalla posizione di equilibrio.

Osserviamo che l'ipotesi di piccole oscillazioni attorno a posizioni di equilibrio garantiscono che la derivata seconda che compare in questo sviluppo è una forma quadratica, definita positiva ((?) approfondire : perché (la 'derivata seconda' è calcolata nel minimo e quindi è sicuramente positiva (vedi hessiano))).

Questa è una cosa che sarà importante nel seguito.

* notazione

Per trattare l'argomento in maniera più dettagliata, tenendo conto che dobbiamo descrivere (gli spostamenti de) i vari siti del reticolo, introduciamo la seguente **notazione compatta** :

- **elongazioni** -

$$S_i^\mu \equiv R_{i \underline{n}} - R_{i \underline{n}}^0$$

questo simbolo rappresenta la componente i dello spostamento dalla posizione di equilibrio dell'atomo di specie μ che si trova nella cella \underline{n} (vettore), ovvero la cella individuata dalla posizione reticolare

$$\vec{R}_{\underline{n}} = n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 + n_3 \vec{a}_3.$$

- **derivate parziali del potenziale** -

Analogamente denotiamo le derivate parziali del potenziale nel modo seguente :

$$\frac{\partial^2}{\partial \mathbf{R}_i^\mu \partial \mathbf{R}_j^\nu} \Big|_{\mathbf{R}_1^0, \mathbf{R}_2^0, \dots, \mathbf{R}_N^0} \equiv \mu_{ij}^{\nu\mu}$$

che ricordiamo essere delle costanti!

In questa notazione lo sviluppo in serie del potenziale si scrive :

$$= U_0 + \frac{1}{2} \sum_{\substack{\mathbf{n}, \mathbf{m} \\ \mu, \nu \\ i, j}} \mu_{ij}^{\nu\mu} \mathbf{S}_i^\mu \mathbf{S}_j^\nu.$$

Torniamo dunque al problema di dinamica classica.

Partendo da questa espressione del potenziale, per ottenere l'espressione della forza (da mettere nell'equazione di Newton) usiamo la relazione :

$$\mathbf{F}_x = -\frac{\partial U}{\partial \mathbf{x}}.$$

Nel nostro caso, per ottenere la componente i della forza cui è soggetto lo ione della specie μ che si trova nella cella \mathbf{n} dobbiamo calcolare

$$\mathbf{F}_i^\mu = -\frac{\partial}{\partial \mathbf{S}_i^\mu}$$

Se guardiamo allo sviluppo del potenziale vediamo che :

il primo termine U_0 è costante e dunque la sua derivata è nulla

nel secondo termine c'è una (doppia) sommatoria. Osserviamo che ogni "addendo" della sommatoria contiene (cioè 'dipende da') solo due "elongazioni".

Quando facciamo la **derivata del potenziale**, deriviamo questa serie termine a termine, ma la derivata la facciamo sempre rispetto ad un determinato spostamento (vedi pedici della forza). Allora le derivate di tutti i termini che non contengono lo spostamento in questione sono nulle (ricordare che i coefficienti del potenziale sono costanti, perché sono le derivate seconde calcolate nella configurazione di equilibrio).

D'altra parte, considerando la sommatoria, si tratta di una somma doppia, su due gruppi di (tre) indici.

Possiamo suddividere tutti i termini in gruppi, in cui i primi tre indici sono fissati, e gli altri tre variano.

Dunque sono non nulle le derivate di solo due 'gruppi' di termini, quelli in cui i 'primi tre indici' o rispettivamente i 'secondi tre indici' sono fissi sul valore che ci interessa e gli altri scorrono su tutti i valori possibili.

Dunque si tratta di somme su soli tre indici. Poiché sono somme su tutti i valori possibili e grazie al teorema di Shwartz (invarianza della derivata mista rispetto all'ordine di derivazione) queste due somme sono uguali, e dunque posso scriverne una sola, togliendo il fattore 1/2 :

$$\frac{\partial}{\partial S_i^\mu} = - \sum_{\underline{m}} \sum_j \mu_{i j}^{\underline{n} \underline{m}} S_j$$

Ciò posto, l'equazione dinamica in formalismo Newtoniano per l'atomo di specie μ della cella \underline{n} lungo la componente \hat{i} è :

$$M_{\mu} \ddot{S}_i^\mu = - \sum_{\underline{m}, j} \mu_{i j}^{\underline{n} \underline{m}} S_j$$

(equazioni dinamiche generali).

In totale, per tutto il sistema, possiamo scrivere $3Nr$ equazioni di questo tipo, dove 3 sono le possibili componenti, N sono le celle del cristallo e r sono gli atomi in ogni cella (base).

Si tratta di (un sistema di) equazioni differenziali lineari a coefficienti costanti, però accoppiate.

*** osservazioni**

a) (significato fisico dei coefficienti)

Consideriamo il generico coefficiente $\mu_{i j}^{\underline{n} \underline{m}}$. Se consideriamo le dimensioni fisiche notiamo che il prodotto di questo coefficiente per una lunghezza (spostamento) ha le dimensioni di una forza.

Dunque $\mu_{i j}^{\underline{n} \underline{m}}$ ha le dimensioni di una forza per unità di lunghezza. In particolare possiamo dire che è la componente \hat{i} della forza di cui risente l'atomo di specie μ della cella \underline{n} quando l'atomo di specie μ della cella \underline{m} compie uno spostamento unitario lungo la componente \hat{j} (ricordiamo infatti che S_j rappresenta il potenziale di cui risentono gli ioni, che dunque è dovuto all'interazione ione - elettroni e ione - ioni).

b) (la somma dei coefficienti è nulla)

Ciò detto, ne consegue che se sommiamo su un indice delle celle e su un indice delle specie atomiche, cioè se consideriamo la quantità

$$- \sum_{\underline{m}} \mu_{i j}^{\underline{n} \underline{m}}$$

essa descrive la componente \hat{i} della forza di cui risente lo ione di specie μ della cella \underline{n} a causa dello spostamento unitario nella direzione \hat{j} di tutti gli ioni del cristallo (compreso lui!). E' facile capire che questa quantità è nulla :

$$- \sum_{\underline{m}} \mu_{i j}^{\underline{n} \underline{m}} = 0.$$

Infatti se avviene un tale spostamento, che è poi una traslazione rigida di tutto il cristallo, è ovvio che sul singolo ione la forza conseguente è nulla.

(nota : la risultante è nulla sia come vettore che componente per componente. Dunque, anche se sommiamo pure su \hat{j} la somma viene nulla (nota mia, non ne sono sicuro))

c) (invarianza per traslazione del potenziale)

E' possibile dimostrare che le quantità $\mu_{i j}^{\underline{n} \underline{m}}$ (che ricordiamo sono derivate parziali seconde del potenziale calcolate nella configurazione di equilibrio) dipendono solo dalla distanza tra le due celle \underline{n} e \underline{m} (cioè da $\vec{R}_{\underline{m}} - \vec{R}_{\underline{n}}$).

Infatti per definizione di cristallo, le proprietà fisiche devono essere invarianti per traslazioni reticolari, e dunque deve essere :

$$\mu_{i j}^{\underline{n} \underline{m}} = \mu_{i j}^{\underline{n+h} \underline{m+h}}.$$

*** teorema di Bloch per le 'leggi orarie'**

Quest'invarianza per traslazione dei coefficienti delle equazioni dinamiche (e dunque delle equazioni stesse) ci suggerisce che anche in questo caso valga un teorema di Bloch.

Infatti a partire dal fatto che i coefficienti $\mu_{i j}^{\underline{n} \underline{m}}$ sono invarianti per traslazione si può dimostrare (ma

il prof non lo fa) che le soluzioni delle equazioni dinamiche, cioè gli spostamenti $S_i^\mu(t)$, hanno la forma

$$S_i^\mu(t) = A_i^\mu e^{i(\vec{k} \cdot \vec{R}_{\underline{n}} - t)}$$

dove gli A_i^μ sono certi coefficienti (costanti. Vedi oltre).

Ribadiamo che queste sono soluzioni classiche : posizione (o spostamento) in funzione del tempo. Osserviamo che la dipendenza dal tempo ha la forma $e^{i \cdot t}$. Questo è coerente col fatto che le equazioni differenziali sono lineari e a coefficienti costanti, e dunque si possono risolvere nello spazio reciproco, cioè passando alle trasformate di Fourier (equazione algebrica associata, etc...).

Consideriamo adesso la sola parte spaziale : ad un tempo fissato lo spostamento, o meglio l'ampiezza dell'oscillazione, nella direzione \hat{i} , dell'atomo di specie μ della cella \underline{n} è data da :

$$S_i^\mu(\underline{n}, t) = A_i^\mu(\underline{n}) e^{i \vec{k} \cdot \vec{R}_{\underline{n}}}$$

* significato dei coefficienti A_i^μ (coefficienti di Bloch)

Da questa espressione possiamo facilmente dedurre il significato del coefficiente A_i^μ : esso rappresenta l'ampiezza dell'oscillazione nella direzione \hat{i} dell'atomo di specie μ della "cella zero". Infatti se si pone $\underline{n} = \underline{0}$ si ha proprio $S_i^\mu(\underline{0}, t) = A_i^\mu$.

Dunque, in analogia con quanto affermato dal teorema di Bloch per le funzioni d'onda elettroniche, in questo caso possiamo dire che lo spostamento dello ione di specie μ nella direzione \hat{i} della cella \underline{n} si può ottenere a partire da quello della stessa specie, nella stessa direzione, ma della cella nell'origine (cella zero) moltiplicando semplicemente per il fattore $e^{i \vec{k} \cdot \vec{R}_{\underline{n}}}$, dove \vec{k} è un vettore d'onda (il cui significato fisico bisogna ancora chiarire) e $\vec{R}_{\underline{n}}$ è il vettore reticolare che individua la cella in questione.

Dopo aver introdotto questa forma delle soluzioni basandosi sul teorema di Bloch, proseguendo come si è fatto per gli elettroni bisogna introdurre anche delle condizioni al contorno di Born - von Karman, le quali comportano una limitazione sui valori che può assumere questo vettore d'onda \vec{k} .

Inoltre bisogna poi imporre che funzioni con questa forma soddisfino effettivamente le equazioni, e questo ci fornisce una relazione tra ω e \vec{k} (relazione di dispersione).

Per chiarire il tutto vedremo adesso quattro esempi concreti, dove in particolare cercheremo le frequenze proprie di vibrazione, e dunque lo spettro di energia (energia vibrazionale).

• **crystallo unidimensionale, 1 atomo per cella**

In questo caso unidimensionale 'senza base' le equazioni dinamiche

$$M_\mu \ddot{S}_i^\mu = - \sum_{\underline{m}, j} \mu_{i j} S_j^\mu$$

si semplificano.

Non ci serve l'indice μ , perché c'è un solo atomo per cella.

Non ci serve nemmeno il pedice i perché c'è una sola dimensione spaziale.

Infine per lo stesso motivo gli indici \underline{n} o \underline{m} che denotano le celle sono dei numeri (interi) e non dei vettori a tre dimensioni.

Dunque le equazioni dinamiche diventano

$$M \ddot{S}^n = - \sum_m \phi_{n-m} S^m$$

dove abbiamo scritto il potenziale in modo da sottolineare che esso dipende solo dalla distanza tra le due celle, e non dalla loro posizione assoluta all'interno del reticolo.

* sostituzione della forma di Bloch nell'equazione dinamica

Ora, la forma della soluzione che ci è suggerita dal teorema di Bloch, con anche la parte temporale è :

$$S^n(t) = A e^{ikR_n} e^{-i\omega t}$$

Mettiamo questa forma dentro le equazioni dinamiche, per imporre che sia effettivamente soluzione :

$$M \frac{d^2}{dt^2} (A e^{ikR_n} e^{-i\omega t}) = - \sum_m \phi_{n-m} (A e^{ikR_m} e^{-i\omega t})$$

$$-i\omega M \frac{d}{dt} (A e^{ikR_n} e^{-i\omega t}) = - \sum_m \phi_{n-m} (A e^{ikR_m} e^{-i\omega t})$$

$$-\omega^2 M A e^{ikR_n} e^{-i\omega t} = - \sum_m \phi_{n-m} A e^{ikR_m} e^{-i\omega t}$$

$$-\omega^2 M A e^{ikR_n} e^{-i\omega t} = - \sum_m \phi_{n-m} A e^{ikR_m} e^{-i\omega t}$$

Osserviamo che il numero di equazioni in questo caso particolare scende a N , che è il numero di celle del reticolo, contro le $3Nr$ del caso tridimensionale con r atomi per cella.

* studio della parte indipendente dal tempo (relazione di dispersione)

Moltiplichiamo ambo i membri per e^{-ikR_n} e tralasciamo per il momento il fattore temporale :

$$-\omega^2 M A = - \sum_m \phi_{n-m} A e^{ik(R_m - R_n)}$$

$$\left[-\omega^2 M + \sum_m \phi_{n-m} e^{ik(R_m - R_n)} \right] A = 0$$

Osserviamo che adesso quest'equazione non dipende più da n . Infatti innanzitutto bisogna tenere presente che il reticolo è infinito.

Inoltre n compare solo ad argomento della somma su tutte le celle del reticolo, come differenza $n-m$.

Dunque qualunque sia il valore di n , se si somma su tutte le possibili differenze $n-m$ si ottiene sempre lo stesso risultato.

Per convincersene meglio, poniamo $n-m = \dots$. In questo modo, qualunque sia il valore di n , al variare di m sul reticolo (infinito), anche \dots varia su tutto il reticolo (a meno di un cambio di riferimento, che su un reticolo infinito è inessenziale).

La conclusione è che il sistema di N equazioni 'collassa' in un'unica equazione ripetuta N volte :

$$\left[-M^2 + \sum e^{ikR} \right] A = 0.$$

A questo punto bisogna distinguere due casi : se $A=0$ si ha la soluzione banale, con tutti spostamenti nulli.

Questo è coerente con il significato di A : infatti A è l'ampiezza dell'oscillazione della 'cella zero'.

Se supponiamo $A \neq 0$ l'equazione è equivalente a :

$$-M^2 + \sum e^{ikR} = 0$$

$$\boxed{M^2 = \sum e^{ikR}}$$

(relazione di dispersione)

In definitiva abbiamo ottenuto una relazione tra M e k .

Questa relazione, espressa da una certa funzione $\omega(k)$ (relazione di dispersione) esprime la condizione per cui le funzioni 'tipo Bloch' siano delle effettive soluzioni dell'equazione dinamica.

In un altro linguaggio diciamo che le frequenze $\omega(k)$ sono le frequenze dei modi normali 'permesse' per il sistema.

Studiamo le proprietà di $\omega(k)$.

* condizioni di periodicità di Born von Karman

Ricordiamo esplicitamente che (praticamente in tutto il corso) trattiamo reticoli infiniti, anche se poi studiamo solo una porzione finita di N celle.

Dobbiamo dunque imporre l'ipotesi di periodicità di Born - von Karman, per cui la porzione di N celle si ripete periodicamente, con tutte le sue proprietà, su tutto il reticolo infinito.

In particolare lo spostamento di un certo ione, della cella n deve essere uguale allo spostamento

dello stesso ione della cella $n+N$:

$$S^n(t) = S^{n+N}(t).$$

Vediamo che le condizioni di periodicità di Born - von Karman si traducono nel fatto che k può assumere solo alcuni valori permessi.

Infatti deve essere

$$S^n(t) = S^{n+N}(t)$$

cioè, esplicitando la "forma di Bloch" delle 'leggi orarie' $S^n(t)$

$$A e^{i k n a} e^{-i \omega t} = A e^{i k (n a + N a)} e^{-i \omega t}$$

dove abbiamo anche esplicitato $R_n = n a$, e dove a è il 'vettore' di traslazione reticolare. Allo stesso modo, lo spostarsi di N celle (o, in generale, di $r N$ celle), significa aggiungere la quantità $N a$ al vettore che individua la cella.

(non si perde di generalità se imponiamo l'uguaglianza 'solo una volta' cioè solo dopo N celle, senza generalizzare l'uguaglianza dopo $p N$ celle)

(osserviamo che si è scritto $n+N$ come 'etichetta' delle $S^{n+N}(t)$, mentre quando abbiamo esplicitato l'espressione, abbiamo scritto $R_n+N a = n a + N a$ all'argomento dell'esponenziale.

Infatti n è solo un 'numero reticolare', mentre $R_n = n a$ è il vettore di posizione reticolare)

Sviluppando si ha :

$$A e^{i k n a} e^{-i \omega t} = A e^{i k (n a + N a)} e^{-i \omega t}$$

$$e^{i k n a} = e^{i k (n a + N a)}$$

$$e^{i k N a} = 1$$

$$k N a = 2 \pi r$$

$$k = \frac{2 \pi}{a} \frac{r}{N}$$

$$\boxed{k = \frac{r}{N} b}$$

(condizione sul "k fononico")

dove abbiamo posto $b = 2 \pi / a$ (vettore di traslazione elementare del reticolo reciproco) e dove r è numero intero.

* riduzione alla prima zona di Brillouin

r può essere un intero qualsiasi, dunque anche maggiore di N . Tuttavia è facile dimostrare, in una maniera del tutto analoga a quanto fatto nello studio delle bande elettroniche, che i valori di $r > N$ portano a soluzioni dell'equazione dinamica identiche a quelle con $r < N$ (e dunque si può fare una riduzione alla prima zona di Brillouin).

Infatti, consideriamo che si può scrivere

$$\frac{r}{N} = q + \frac{s}{N}$$

dove q è un intero e s è un intero minore di N (in modo che la seconda frazione è sempre minore di 1).

Allora si ha :

$$k = \frac{2}{a} q + \frac{2}{a} \frac{s}{N}$$

$$k = b q + b \frac{s}{N}$$

$$k = G + v$$

dove G è un 'vettore' (anche se unidimensionale) del reticolo reciproco, e v è un 'vettore d'onda unidimensionale' (numero d'onda) appartenente alla prima zona di Brillouin. Ma allora per costruzione, se prendiamo una soluzione con un certo valore di v e poi ne consideriamo un'altra in cui incremento k di un vettore G del reticolo reciproco, riotteniamo la stessa soluzione, perché la parte temporale conserva la stessa frequenza, e anche il 'fattore di Floquet' non cambia ($e^{i k G} = 1$)!

In definitiva si può fare una 'riduzione alla prima zona di Brillouin' : i modi di oscillazione 'normali' si ottengono tutti facendo variare k solo nella prima zona di Brillouin (cella elementare del reticolo reciproco).

* la relazione di dispersione in forma trigonometrica

Riprendiamo dunque la relazione che lega M a k , sempre nell'ipotesi $A = 0$:

$$M^2 = \sum e^{i k R}.$$

Adesso consideriamo i coefficienti $M_{n-m} = M_{m-n}$: osserviamo che per definizione si tratta della derivata seconda mista rispetto alle due variabili di posizione che individuano le due celle R_n e R_m . Poiché per il teorema di Shwartz se si scambia l'ordine di derivazione della derivata mista il

risultato non cambia, deve essere

$$= n-m = m-n = -.$$

Inoltre, poiché nella relazione di dispersione sommiamo su tutti i siti reticolari, è ininfluente se sostituiamo \mathbf{R} con $-\mathbf{R}$ e con $-$. D'altra parte abbiamo appena visto che $= -$, e dunque in definitiva possiamo scrivere:

$$M^2 = \sum e^{-i\mathbf{k}\mathbf{R}}.$$

Spezziamo ora la somma in tre parti:

$$M^2 = 0 + \sum_{>0} e^{-i\mathbf{k}\mathbf{R}} + \sum_{<0} e^{-i\mathbf{k}\mathbf{R}}$$

se nell'ultima somma, quella sui negativi, cambiamo segno a si ha, sempre sfruttando la proprietà $= -$:

$$M^2 = 0 + \sum_{>0} e^{-i\mathbf{k}\mathbf{R}} + \sum_{>0} - e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}}$$

$$M^2 = 0 + \sum_{>0} e^{-i\mathbf{k}\mathbf{R}} + \sum_{>0} e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}}$$

da cui

$$M^2 = 0 + \sum_{>0} (e^{-i\mathbf{k}\mathbf{R}} + e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}})$$

$$M^2 = 0 + 2 \sum_{>0} \cos(\mathbf{k}\mathbf{R})$$

 (relazione di dispersione in forma trigonometrica)

* proprietà della relazione di dispersione

Questa forma ci mostra che:

(k) è una funzione pari, essendo il coseno una funzione pari

(k) è reale e positiva, essendo una forma quadratica definita positiva

(riguardo alla positività, credo che avendo fatto i conti in questo modo ci sono dei problemi, infatti il coseno può essere anche negativo. E' possibile però provare la positività della usando i conti che faremo più avanti per introdurre le coordinate normali. Con quest'altro approccio è possibile dimostrare la positività. Accenno brevemente.

Partiamo dall'equazione dinamica :

$$M \ddot{S}^n = - \sum_m^{n-m} S^m$$

sostituendo la forma di Bloch, e omettendo la parte temporale si ha

$$M \frac{d^2}{dt^2} (A e^{i k R_n} e^{-i \omega t}) = - \sum_m^{n-m} (A e^{i k R_m} e^{-i \omega t})$$

$$-M \omega^2 A e^{i k R_n} = - \sum_m^{n-m} A e^{i k R_m}$$

a questo punto (e che c'è la differenza) anziché portare a destra l'esponenziale di sinistra, li mettiamo in evidenza :

$$\sum_m [M \omega^2 - \sum_{n,m}^{n-m}] e^{i k R_m} = 0.$$

A questo punto possiamo vedere questo come un sistema lineare, in cui gli esponenziali sono le incognite (c'è il k). Per non avere la sola soluzione banale impongo che il determinante della matrice dei coefficienti sia nullo, e questo mi dà un'equazione in ω . Quest'equazione non è la relazione di dispersione, perché in essa non compare k , ma comunque è una relazione che la ω deve soddisfare. Osservando che le \sum_{n-m} vengono da una forma quadratica definita positiva, riusciamo a dimostrare che la ω è positiva!).

*** la relazione di dispersione a centro zona**

- studio nell'origine

E' facile vedere che $\omega(0) = 0$.

Infatti vediamo che per $k=0$ si ha $\cos 0 = 1$, e dunque la relazione diventa :

$$M \omega^2 = \omega^0 + 2 \sum_{>0}$$

che equivale a

$$\omega^2 = \frac{1}{M} \sum$$

e noi abbiamo già visto, nel caso del tutto generale (vedi), che

$$\sum_{\underline{m}} \mu_{i j}^{\underline{n}} = 0$$

da cui $\omega(0) = 0$
CVD.

- studio in un intorno dell'origine

Calcolato il valore per $k=0$, proseguiamo lo studio della funzione $\epsilon(k)$, in un intorno di $k=0$ (intorno dell'origine).

Ricordiamo che a noi interessa studiare nell'intervallo $k \in \left[-\frac{1}{a}, \frac{1}{a}\right]$, in quanto ricordiamo che con le condizioni al contorno di B.vK. si può fare la "riduzione alla prima zona di Brillouin".

Poco sopra abbiamo visto che nell'origine ($k=0$) si ha $\epsilon(0) = 0$, e il motivo è che la serie va a zero.

Dunque questa serie è tale che da un certo k in poi, il contributo dei termini deve decadere rapidamente. In altre parole deve esistere un k_{max} tale che

$$k > k_{max} \implies \epsilon(k) \approx 0.$$

Torniamo adesso a considerare la relazione di dispersione in un intorno di $k=0$.

Consideriamo il vettore reticolare associato a k_{max} , ossia $R_{max} = \frac{1}{k_{max}} a$.

Essendo questa una costante, variando k si può rendere il prodotto $k R_{max}$ piccolo quanto si vuole.

In altre parole esiste un intervallo di valori di k attorno all'origine per i quali si ha

$$|k R_{max}| < 1.$$

Consideriamo dunque la relazione di dispersione

$$M^2 = \epsilon_0 + 2 \sum_{>0} \cos(k R_{max}).$$

Per tutti i valori di k appartenenti a questo intorno dell'origine è possibile sviluppare in serie il coseno.

Infatti per definizione per k_{max} si ha $|k R_{max}| < 1$; a maggior ragione per tutti i valori di $k < k_{max}$ si ha anche $|k R_{max}| < 1$ (ricordiamo che $R_{max} = \frac{1}{k_{max}} a$).

Invece per i valori $k > k_{max}$ non ci preoccupiamo, perché per essi si ha $|k R_{max}| > 1$ e quindi quei termini della serie li possiamo trascurare.

Dunque sviluppando in serie il coseno ($\cos(k R_{max}) = 1 - \frac{1}{2}(k R_{max})^2 + \dots$) si ha :

$$M^2 = \epsilon_0 + 2 \sum_{>0} \left(1 - \frac{(k R_{max})^2}{2} \right)$$

$$M \omega^2 = \omega_0^2 + 2 \sum_{>0} \dots - 2 \sum_{>0} \frac{(\mathbf{k} \cdot \mathbf{R})^2}{2}.$$

Osserviamo che l'insieme dei primi due termini si può scrivere (facendo a ritroso dei conti fatti poco sopra) :

$$\begin{aligned} \omega_0^2 + 2 \sum_{>0} &= \omega_0^2 + \sum_{>0} + \sum_{>0} \\ &= \omega_0^2 + \sum_{>0} + \sum_{<0}^- \\ &= \omega_0^2 + \sum_{>0} + \sum_{<0}^- \quad (\text{usando } \dots = \dots^-) \\ &= \sum \dots \end{aligned}$$

Ma, di nuovo, questa quantità è nulla (come visto nel caso generale (spostamento rigido) (vedi)).

In definitiva abbiamo che in un opportuno intorno dell'origine si ha

$$M \omega^2 = - \sum_{>0} (\mathbf{k} \cdot \mathbf{R})^2$$

$$\omega^2 = - \frac{1}{M} \left[\sum_{>0} R^2 \right] k^2$$

(non farsi ingannare dal segno '-': si tratta di una quantità positiva!)

e, posto

$$v^2 \equiv - \frac{1}{M} \left[\sum_{>0} R^2 \right]$$

si ha

$$\omega^2 = v^2 k^2$$

$$\omega = v k.$$

Dunque concludiamo che in un opportuno intorno dell'origine la $\omega(\mathbf{k})$ è lineare!

*** la relazione di dispersione a bordo zona**

Un altro posto della zona di Brillouin in cui possiamo sapere qualcosa della $\epsilon(\mathbf{k})$ è nei pressi del bordo della zona.

Consideriamo la relazione che fornisce la $\epsilon(\mathbf{k})$, nella sua 'forma trigonometrica' (col coseno) :

$$M^2 = \epsilon_0^2 + 2 \sum_{>0} \cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}).$$

Deriviamo ambo i membri rispetto a \mathbf{k} , e calcoliamo la derivata per $\mathbf{k} = \pm \frac{\pi}{a}$:

$$2 M \left. \frac{d}{d \mathbf{k}} \right|_{\mathbf{k} = \pm \frac{\pi}{a}} = - 2 \sum_{>0} \sin(\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}) \mathbf{R} \Big|_{\mathbf{k} = \pm \frac{\pi}{a}}$$

d'altra parte possiamo esplicitare \mathbf{R} , che è il vettore di posizione dei siti del reticolo unidimensionale :

$$\mathbf{R} = n \mathbf{a}.$$

Ma allora, per $\mathbf{k} = \pm \frac{\pi}{a}$ si ha

$$2 M \left. \frac{d}{d \mathbf{k}} \right|_{\mathbf{k} = \pm \frac{\pi}{a}} = - 2 \sum_{>0} \sin\left(\pm \frac{\pi}{a} \cdot n \mathbf{a}\right) n \mathbf{a}$$

$$2 M \left. \frac{d}{d \mathbf{k}} \right|_{\mathbf{k} = \pm \frac{\pi}{a}} = - 2 \sum_{>0} \sin(\pm n \pi) n \mathbf{a}$$

$$2 M \left. \frac{d}{d \mathbf{k}} \right|_{\mathbf{k} = \pm \frac{\pi}{a}} = 0$$

(infatti ricordiamo che n è un intero, e quindi il seno è calcolato in angoli multipli interi di π , e dunque è nullo).

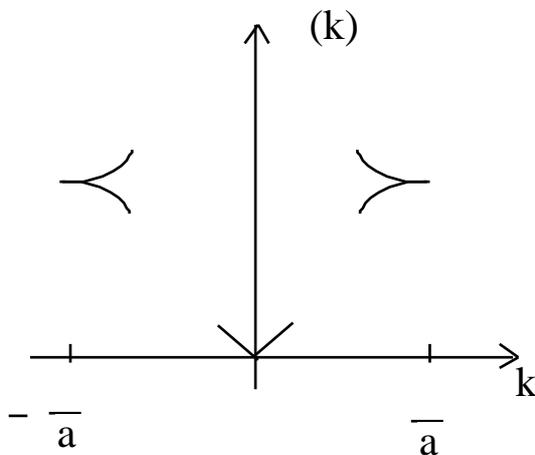
Dunque ci sono due possibilità :

$$\begin{cases} \left. \frac{d}{d \mathbf{k}} \right|_{\pm \frac{\pi}{a}} = 0 \\ \sin\left(\pm \frac{\pi}{a} \cdot n \mathbf{a}\right) = 0 \end{cases}.$$

Vediamo i due casi separatamente.

Caso $\left. \frac{d}{d \mathbf{k}} \right|_{\pm \frac{\pi}{a}} = 0$

Nel primo caso concludiamo che al bordo della zona di Brillouin la $\omega(k)$ arriva con derivata nulla, cioè è a tangente orizzontale. Dunque, considerando anche quello che abbiamo visto nell'intorno dell'origine, il grafico è di questo tipo :



dove vediamo :

- l'annullamento nell'origine,
- l'andamento lineare nell'intorno dell'origine,
- l'approccio con tangente orizzontale ai bordi della zona (per altro non sappiamo se dall'alto o dal basso, perché non conosciamo il segno della derivata seconda),
- vediamo anche la mancanza di informazioni nelle regioni della zona di Brillouin che non siano gli interni del centro (origine) e dei bordi.

Caso $\left(\pm \frac{\pi}{a} \right) = 0$

Nel secondo caso vediamo che si avrebbero all'interno della zona di Brillouin due valori di k la cui corrispondente frequenza è nulla.

E' dunque un caso singolare che va studiato attentamente.

La frequenza nulla per $k=0$ la comprendiamo bene fisicamente, in quanto descrive uno spostamento rigido. Infatti per $k=0$ il 'fattore di Floquet' è uguale a 1 per tutte le celle e dunque tutte le celle si spostano della stessa quantità (che poi oscilla nel tempo grazie al fattore temporale). Invece per $k = \pm \pi/a$ non si hanno spostamenti rigidi, bensì degli spostamenti "in controfase".

Vediamo che questa situazione, che si presenta 'nel secondo caso', indica che il sistema sta subendo un cambiamento di fase.

* descrizione dei moti di vibrazione

Per capire meglio, scendiamo nel dettaglio della descrizione delle vibrazioni, cogliendo l'occasione per descrivere anche che succede a centro zona.

In generale lo spostamento è dato da

$$S^n(t) = A e^{ikR} e^{-i \omega t}$$

e dunque per $k = \pi/a$ ed esplicitando $R = a$ si ha

$$S^n(t) = A e^{i \frac{\pi}{a} a} e^{-i \omega t}$$

$$S^n(t) = A e^{i \pi n} e^{-i \omega t}$$

$$S^n(t) = \begin{cases} A e^{-i \omega t} & \text{se } n \text{ è pari} \\ -A e^{-i \omega t} & \text{se } n \text{ è dispari} \end{cases}$$

dove abbiamo utilizzato il fatto che l'esponenziale 'spaziale' assume i valori ± 1 a seconda che sia pari o dispari rispettivamente.

Dunque si tratta proprio di un modo di oscillazione in controfase, cioè tale che gli ioni di tutte le celle del reticolo oscillano con la stessa frequenza, ma in maniera opposta, come mostra questo schema :



Ora, la singolarità sta nel fatto che se per tale modo di oscillazione si ha frequenza nulla, quando andremo a quantizzare, questo significherà che *l'energia* di questo modo è nulla. L'unica spiegazione è supporre che in questo caso il sistema sta cambiando struttura : siamo cioè di fronte ad una transizione di fase : gli ioni si spostano senza fornire energia (o meglio l'energia di interazione vibrazionale tra gli ioni è nulla), passando da un reticolo di passo a ad un reticolo di passo $2a$.

Il caso $\omega(k=0) = 0$ è invece diverso, perché in quel caso, oscillando tutti insieme "in fase", gli ioni non interagiscono, cioè non ci sono forze tra di essi :



Osservazione 1) ('significato' del cambiamento di fase) :

considerando che in formalismo quantistico la frequenza ci dà l'energia (vibrazionale), il fatto che abbiamo due stati, caratterizzati da due valori di k diversi ($k=0$ e $k=\pi/a$) e che hanno la stessa energia, significa che il sistema può passare 'spontaneamente' (senza perdere o acquistare energia) da uno stato all'altro. Si tratta di una transizione di fase tra stati allotropici (reticolo di passo a e reticolo di passo $2a$).

Osservazione 2) (confronto col modello continuo) :

nell'intorno del valore $k=0$ abbiamo riscontrato una dipendenza lineare di ω da k .

Osserviamo che nello studio del modello continuo di solido avevamo trovato la stessa dipendenza lineare, ma per tutti i valori di k .

Cheidiamoci perché nel caso 'reticolare' l'andamento lineare è limitato ad un intorno di $k=0$.

Osserviamo che nel modello continuo le interazioni erano solo tra porzioni contigue di solido, attraverso le superfici di separazione di questi volumetti elementari (forze di contatto). Allora, per ritrovare gli stessi risultati nel modello reticolare intuivamo che dobbiamo considerare solo interazioni tra ioni che siano *primi vicini*, ossia solo l'interazione tra lo ione della cella n e lo ione della cella $n+1$ e lo ione della cella n e lo ione della cella $n-1$. Possiamo immaginare che ci siano delle molle tra gli ioni :



La forza che agisce sullo ione n dipende linearmente dalla distanza relativa di questo dallo ione $n-1$ e dallo ione $n+1$; se chiamo f la costante elastica si ha :

$$M \ddot{S}^n = f (S^{n+1} - S^n) - f (S^n - S^{n-1})$$

dove il segno meno tiene conto della diversa direzione delle forze.

Il modello reticolare (teorema di Bloch) prevede che gli spostamenti abbiano la forma

$$S^n(t) = A e^{i k R_n} e^{-i \omega t}$$

dove $R_n = n a$; dunque il termine temporale ci dice che questo ione, come tutti gli altri, oscilla con frequenza ω , mentre il termine spaziale ci dice che l'ampiezza dell'oscillazione di questo ione è

$$A e^{i k n a};$$

lo ione di posto $n+1$ oscilla con ampiezza

$$A e^{i k (n+1) a}$$

e quindi, come del resto dice il teorema di Bloch, le due ampiezze differiscono per un fattore

$$e^{i k a}.$$

Ed ecco che abbiamo trovato la spiegazione che cercavamo, ovvero che abbiamo dato conto del fatto che per $k \rightarrow 0$ il modello reticolare si comporta come il modello continuo : l'oscillazione degli ioni contigui è praticamente la stessa :

$$S^{n+1}(t) = A e^{i k a} e^{i k R_n} e^{-i \omega t}.$$

Portiamo avanti lo studio di questo caso particolare.

Il fatto che l'oscillazione cambia di poco spostandosi da una cella ad un'altra ci suggerisce di descrivere le oscillazioni con una funzione

$$S(x, t)$$

che invece di dipendere dal sito reticolare per mezzo di un indice discreto, dipende spazialmente da una variabile continua x .

In altre parole il fatto che l'oscillazione cambia pochissimo spostandosi da una cella all'altra ci fa pensare ad una dipendenza continua dell'oscillazione dallo spostamento.

Ciò posto, al secondo membro dell'equazione dinamica possiamo far comparire la derivata rispetto a questa variabile spaziale continua x ora introdotta.

Andiamo per gradi : possiamo innanzitutto mettere in evidenza le costanti elastiche

$$M \frac{\partial^2 S(x,t)}{\partial t^2} = f [(S^{n+1} - S^n) - (S^n - S^{n-1})]$$

e poi, le due differenze in parentesi tonde, poiché rappresentano la variazione di spostamento al variare di un passo reticolare la posizione, nell'approssimazione di continuità che abbiamo fatto, si possono sostituire col differenziale rispetto alla variabile spaziale della funzione $S(x, t)$, considerando come incremento elementare il passo reticolare a :

$$M \frac{\partial^2 S(x,t)}{\partial t^2} = f \left[\left. \frac{\partial S(x,t)}{\partial x} \right|_{x=na} a - \left. \frac{\partial S(x,t)}{\partial x} \right|_{x=(n-1)a} a \right].$$

A questo punto al secondo membro abbiamo la differenza tra due derivate prime, calcolate in due punti contigui del reticolo. Ma sempre nell'approssimazione di continuità questa differenza tra derivate prime si può approssimare con una derivata seconda :

$$M \frac{\partial^2 S(x,t)}{\partial t^2} = f \frac{\partial^2 S(x,t)}{\partial x^2} a^2$$

$$\frac{\partial^2 S(x,t)}{\partial t^2} - \frac{f a^2}{M} \frac{\partial^2 S(x,t)}{\partial x^2} = 0.$$

Ma questa è un'equazione delle onde unidimensionale, in cui la velocità di propagazione è

$$v = \sqrt{\frac{f a^2}{M}} = \sqrt{\frac{f a}{M/a}} = \sqrt{\frac{T}{\rho}}$$

dove T è una costante elastica e ρ è una densità (di massa?!).

Abbiamo dunque visto nel dettaglio come per valori di k molto piccoli si riottiene il modello continuo.

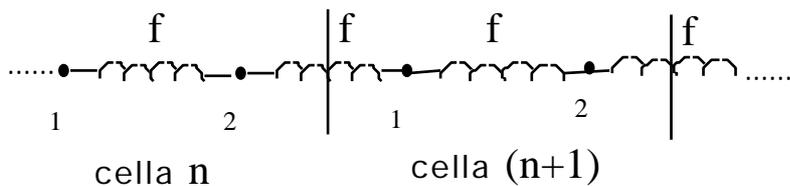
• **crystallo unidimensionale, 2 atomi per cella**

Per studiare questo caso utilizzeremo un approccio un pò diverso.

Useremo sempre un approccio di meccanica classica, e dunque l'equazione dinamica sarà "F=ma".

Tuttavia anziché scrivere la forza come derivata del potenziale, useremo un modello in cui ogni ione interagisce solo con i due ioni ai suoi lati, tramite una forza elastica, uguale per tutti.

Possiamo dunque immaginare gli ioni collegati da molle :



A differenza del caso precedente questa volta dovremo adoperare anche l'indice μ che identifica l'atomo di specie 1 o l'atomo di specie 2.

Scriviamo le due equazioni dinamiche per i due atomi della cella n :

$$\begin{cases} M_1 \ddot{S}_1^n = f (S_2^n - S_1^n) - f (S_1^n - S_2^{n-1}) \\ M_2 \ddot{S}_2^n = f (S_1^{n+1} - S_2^n) - f (S_2^n - S_1^n) \end{cases}$$

dove f è la costante elastica delle 'molle' che supponiamo uguale per tutte le molle.

Se consideriamo N celle avremo $2N$ equazioni (ricordiamo che il crystallo è infinito, e che le N

celle si riferiscono alle ipotesi di periodicità di Born - von Karman).

Anche in questo caso a causa della periodicità del potenziale e dunque di tutta l'equazione dinamica si può dimostrare (teorema di Bloch) che la generica soluzione deve avere la forma :

$$S_{\mu}^n(t) = A_{\mu} e^{ikR_n} e^{-i\omega t}$$

dove $\mu = 1, 2$ individua le due specie atomiche.
Avremo dunque due tipi di soluzioni per i due tipi di atomi.

Sostituiamo ora questa forma nelle equazioni per imporre che siano soluzione.

Come si vede dalle equazioni, poiché ci sono due specie di atomi, ci sono due diverse costanti e dunque due diverse funzioni :

$$S_1^n(t) = A_1 e^{ikR_n} e^{-i\omega t}$$

$$S_2^n(t) = A_2 e^{ikR_n} e^{-i\omega t}.$$

Calcoliamo le derivate :

$$\frac{\partial^2 S_1^n(t)}{\partial t^2} = -\omega^2 A_1 e^{ikR_n} e^{-i\omega t}$$

e analogamente per l'altra, e dunque

$$\begin{cases} -M_1 \omega^2 A_1 e^{ikR_n} e^{-i\omega t} = f(A_2 e^{ikR_n} e^{-i\omega t} - A_1 e^{ikR_n} e^{-i\omega t}) - f(A_1 e^{ikR_n} e^{-i\omega t} - A_2 e^{ikR_{n-1}} e^{-i\omega t}) \\ -M_2 \omega^2 A_2 e^{ikR_n} e^{-i\omega t} = f(A_1 e^{ikR_{n+1}} e^{-i\omega t} - A_2 e^{ikR_n} e^{-i\omega t}) - f(A_2 e^{ikR_n} e^{-i\omega t} - A_1 e^{ikR_n} e^{-i\omega t}) \end{cases}$$

come nel caso precedente moltiplichiamo ambo i membri per e^{-ikR_n} :

$$\begin{cases} -M_1 \omega^2 A_1 e^{-i\omega t} = f(A_2 e^{-i\omega t} - A_1 e^{-i\omega t}) - f(A_1 e^{-i\omega t} - A_2 e^{ik(R_{n-1}-R_n)} e^{-i\omega t}) \\ -M_2 \omega^2 A_2 e^{-i\omega t} = f(A_1 e^{ik(R_{n+1}-R_n)} e^{-i\omega t} - A_2 e^{-i\omega t}) - f(A_2 e^{-i\omega t} - A_1 e^{-i\omega t}) \end{cases}$$

se poi tralasciamo il termine temporale concentrandoci solo sulla parte spaziale, e ricordiamo che il passo reticolare è a (e dunque $\forall n$ è $R_n - R_{n-1} = a$), si ha :

$$\boxed{\begin{cases} -M_1 \omega^2 A_1 = f(A_2 - A_1) - f(A_1 - A_2 e^{-ika}) \\ -M_2 \omega^2 A_2 = f(A_1 e^{ika} - A_2) - f(A_2 - A_1) \end{cases}} \quad \text{(equazioni dinamiche)}$$

anche in questo caso, come in quello precedente è scomparsa la dipendenza dall'indice n che identifica la cella. Allora le $2N$ equazioni sono costituite da N coppie uguali di equazioni, e dunque studieremo solo una coppia di equazioni.

Le incognite di questo sistema di due equazioni sono le due costanti A_1 e A_2 , che rappresentano le ampiezze massime delle oscillazioni.

Riordiniamo il sistema rispetto a queste due incognite :

$$\begin{cases} (2f - M_1^2) A_1 - f(1 + e^{-ika}) A_2 = 0 \\ -f(1 + e^{ika}) A_1 + (2f - M_2^2) A_2 = 0 \end{cases}$$

e imponiamo che il determinante della matrice dei coefficienti di questo sistema lineare omogeneo sia nullo, per avere le soluzioni non banali (oscillazioni ad ampiezza non nulla) :

$$(2f - M_1^2)(2f - M_2^2) - f^2(1 + e^{ika})(1 + e^{-ika}) = 0$$

$$4f^2 - 2fM_2^2 - 2fM_1^2 + M_1M_2^4 - f^2(1 + e^{ika} + e^{-ika} + 1) = 0$$

$$M_1M_2^4 - 2f(M_1 + M_2)^2 + 4f^2 - 2f^2 - f^2(e^{ika} + e^{-ika}) = 0$$

$$M_1M_2^4 - 2f(M_1 + M_2)^2 + 2f^2 - f^2 \cos ka = 0$$

$$M_1M_2^4 - 2f(M_1 + M_2)^2 - f^2(-2 + \cos ka) = 0$$

Questa condizione (di annullamento del determinante) esprime la relazione tra ω e k . Però si tratta di un'equazione biquadratica, e quindi ci sono 4 soluzioni.

Per risolvere l'equazione biquadratica risolviamo rispetto alla variabile ω^2 :

$$\omega^2 = \frac{f(M_1 + M_2) \pm \sqrt{f^2(M_1 + M_2)^2 + f^2 M_1 M_2 (-2 + 2\cos ka)}}{M_1 M_2}$$

(relazione di dispersione)

facendo i conti (io non li ho fatti...) si vede che ci sono solo due soluzioni reali positive, che chiameremo ω_+ e ω_- .

Poiché ω rappresenta una frequenza, solo queste due soluzioni reali positive sono fisicamente accettabili.

Inoltre si può dimostrare (non ho fatto neanche questo, mi fido...) che anche per queste due funzioni di dispersione valgono le due proprietà che valevano per la funzione di dispersione del caso 'senza base' : entrambe sono funzioni pari reali e positive e per entrambe si può fare una

'riduzione alla prima zona di Brillouin' :

$$\begin{cases} \psi_+(k) = \psi_+(-k) \\ \psi_-(k) = \psi_-(-k) \end{cases}$$

$$\begin{cases} \psi_+(k+G) = \psi_+(k) \\ \psi_-(k+G) = \psi_-(-k) \end{cases} \text{dove } G \text{ è un 'vettore' del reticolo reciproco.}$$

Comunque adesso, rispetto al caso unidimensionale senza base, la novità è che ci sono due funzioni di dispersione.

Studiamo il comportamento di entrambe queste funzioni almeno per valori $k = 0$ e $k = \pm \pi/a$.

* studio dei modi a centro zona

Se studiamo nell'intorno di $k=0$ possiamo sviluppare in serie il coseno che appare sotto radice :

$$\cos ka = 1 - \frac{(ka)^2}{2}$$

e dunque (scriviamo per adesso solo la radice) :

$$\sqrt{f^2 (M_1 + M_2)^2 + f^2 M_1 M_2 [-2 + 2 - (ka)^2]}$$

$$\sqrt{f^2 (M_1 + M_2)^2 - f^2 M_1 M_2 k^2 a^2}$$

mettendo in evidenza il primo termine

$$\sqrt{f^2 (M_1 + M_2)^2 \left[1 - \frac{M_1 M_2}{(M_1 + M_2)^2} k^2 a^2 \right]}$$

$$f (M_1 + M_2) \sqrt{1 - \frac{M_1 M_2}{(M_1 + M_2)^2} k^2 a^2}$$

e dunque, ritornando all'espressione complessiva :

$$\omega^2 = \frac{f (M_1 + M_2)}{M_1 M_2} \pm \frac{f (M_1 + M_2)}{M_1 M_2} \sqrt{1 - \frac{M_1 M_2}{(M_1 + M_2)^2} k^2 a^2}.$$

Adesso, sempre utilizzando il fatto che stiamo considerando valori $k = 0$ facciamo l'approssimazione $(1 \pm x)^n = 1 \pm n x$ (sviluppo in serie, vedi) applicandola alla radice :

$$\omega^2 = \frac{f(M_1 + M_2)}{M_1 M_2} \pm \frac{f(M_1 + M_2)}{M_1 M_2} \left[1 - \frac{1}{2} \frac{M_1 M_2}{(M_1 + M_2)^2} k^2 a^2 \right].$$

A questo punto dobbiamo studiare separatamente i due casi ω_+ e ω_- .

Cominciamo da ω_- :

$$\omega_-^2 = \frac{f(M_1 + M_2)}{M_1 M_2} - \left[\frac{f(M_1 + M_2)}{M_1 M_2} - \frac{1}{2} \frac{f(M_1 + M_2)}{M_1 M_2} \frac{M_1 M_2}{(M_1 + M_2)^2} k^2 a^2 \right]$$

$$\omega_-^2 = \frac{f(M_1 + M_2)}{M_1 M_2} - \frac{f(M_1 + M_2)}{M_1 M_2} + \frac{1}{2} \frac{f}{(M_1 + M_2)} k^2 a^2$$

$$\omega_-^2 = \frac{1}{2} \frac{f k^2 a^2}{(M_1 + M_2)}$$

e, estraendo la radice e considerando la sola alternativa positiva (in quanto come detto prima, trattandosi di una frequenza, è l'unica ad avere significato fisico) si ha finalmente :

$$\omega_-(k) = \sqrt{\frac{f a^2}{2 (M_1 + M_2)}} k$$

e dunque per questo 'ramo' troviamo lo stesso andamento lineare nei pressi dell'origine che avevamo trovato nel caso senza base (e nel modello continuo).

Vediamo adesso l'altro ramo :

$$\omega_+^2 = \frac{f(M_1 + M_2)}{M_1 M_2} + \frac{f(M_1 + M_2)}{M_1 M_2} - \frac{f(M_1 + M_2)}{M_1 M_2} \frac{M_1 M_2}{2 (M_1 + M_2)^2} k^2 a^2$$

$$\omega_+^2 = 2 \frac{f(M_1 + M_2)}{M_1 M_2} - \frac{1}{2} \frac{f}{M_1 M_2} \frac{M_1 M_2 a^2}{(M_1 + M_2)} k^2$$

$$\omega_+^2 = \frac{1}{M_1 M_2} \left[2 f (M_1 + M_2) - \frac{1}{2} \frac{f M_1 M_2 a^2}{(M_1 + M_2)} k^2 \right]$$

estraendo la radice e considerando il solo caso positivo :

$$\omega_+(k) = \sqrt{2 f \frac{(M_1 + M_2)}{M_1 M_2} - \frac{1}{2} \frac{f a^2}{(M_1 + M_2)}} k^2$$

e, posto

$$\mu \equiv \frac{M_1 M_2}{M_1 + M_2} \quad (\text{massa ridotta})$$

$$\omega_+(k) = \sqrt{\frac{2f}{\mu} - \frac{1}{2} \frac{f a^2}{(M_1 + M_2)} k^2}.$$

Osserviamo che al tendere a zero di k questo ramo della relazione di dispersione non va a zero ma tende ad un valore $\omega_+(0)$:

$$\omega_+(k)_{k \rightarrow 0} = \sqrt{\frac{2f}{\mu}}.$$

Dunque per questo ramo, pur avendo utilizzato un modello con interazione solo tra primi vicini, si ha un comportamento nell'origine completamente diverso da quello del modello continuo.

- comportamento delle diverse specie atomiche a centro zona

Vediamo adesso cosa descrivono le due diverse relazioni di dispersione (che chiameremo 'branche') riguardo alle differenze di moto delle due specie atomiche.

Consideriamo la branca $\omega_+(k)$, sempre limitandoci ai valori $k \ll \pi/a$, per i quali abbiamo appena visto

$$\text{che } \omega_+(k) \approx \sqrt{\frac{2f}{\mu}}.$$

Per studiare come si comportano le due specie atomiche dobbiamo risalire alle equazioni dinamiche e risolverle, ricavando le due costanti che descrivono l'ampiezza delle oscillazioni, diverse appunto per le due specie atomiche.

Consideriamo solo una delle due equazioni dinamiche, in quanto abbiamo imposto che siano linearmente dipendenti (potremo conoscere solo un rapporto):

$$(2f - M_1 \omega^2) A_1 - f(1 + e^{-ika}) A_2 = 0$$

$$\left(2f - M_1 \frac{2f}{\mu}\right) A_1 - 2f A_2 = 0$$

$$\left(1 - M_1 \frac{M_1 + M_2}{M_1 M_2}\right) A_1 - A_2 = 0$$

$$\left(1 - \frac{M_1}{M_2} - \frac{M_2}{M_2}\right) A_1 - A_2 = 0$$

$$-\frac{M_1}{M_2} A_1 = A_2$$

$$\boxed{\frac{A_2}{A_1} = -\frac{M_1}{M_2}} .$$

Questa relazione ci mostra che :

1) le ampiezze delle oscillazioni delle due specie atomiche hanno segno opposto (le masse sono sempre positive).

Questo significa che la branca $+(k)$, a centro zona, descrive un "oscillazione in contro fase" delle due specie atomiche.

2) le due ampiezze sono diverse anche in modulo, e in particolare sono inversamente proporzionali alle due masse atomiche.

Queste conclusioni sulle due costanti, anche se le abbiamo ricavate per $k \rightarrow 0$, valgono anche per grandi valori di k .

Dunque questa branca descrive un moto oscillatorio che non è possibile conciliare col modello di solido continuo, in cui lo spostamento è indipendente dagli atomi e varia di poco con la posizione : in questo caso lo spostamento di un atomo e di quello contiguo sono opposti!

Passiamo adesso a studiare l'altra branca, quella descritta da $-(k)$.

Prendendo sempre una delle due equazioni dinamiche

$$(2f - M_1 \omega^2) A_1 - f(1 + e^{-i k a}) A_2 = 0$$

e sostituendovi il valore $-(k) \xrightarrow{k \rightarrow 0} 0$, si ha

$$2f A_1 - 2f A_2 = 0$$

$$\boxed{A_1 = A_2}$$

Concludiamo che questa branca descrive un comportamento che, almeno per k molto piccoli (e dunque per onde elastiche con lunghezza d'onda grande, rispetto ai parametri reticolari) è ben descritto anche dal modello continuo!

- schema riassuntivo a centro zona -

Abbiamo due 'branche', ovvero due possibili relazioni di dispersione.

Per ora conosciamo solo i valori per $k \rightarrow 0$, e qui una si annulla e l'altra ha un valore positivo. Dunque ci possiamo riferire a queste due branche come a 'quella superiore' e 'quella inferiore'. La branca inferiore descrive un modo di vibrare che, almeno per $k \rightarrow 0$, è in accordo con i risultati del modello di solido continuo, ed in particolare prevede che tutti gli atomi oscillino 'in fase'. Per questi motivi questa branca verrà detta «branca acustica».

L'altra branca, quella 'superiore', si allontana decisamente dal modello classico, e in particolare, per $k = 0$, descrive un modo di oscillare tale per cui gli atomi di una specie hanno sempre spostamento opposto a quelli dell'altra specie.

Inoltre lo spostamento degli atomi è inversamente proporzionale alla loro massa, in modo che il centro di massa di ogni cella non si sposta.

* studio dei modi a bordo zona

Continuiamo adesso lo studio di entrambi i rami della relazione di dispersione, in modo da tracciarne un grafico.

Risaliamo all'espressione generale della relazione di dispersione :

$$\omega^2 = \frac{f (M_1 + M_2) \pm \sqrt{f^2 (M_1 + M_2)^2 + f^2 M_1 M_2 (-2 + 2 \cos ka)}}{M_1 M_2}$$

Osseriamo che k compare solo nell'argomento di un coseno.

Allora la derivata prima rispetto a k , per entrambi i rami, è proporzionale al seno di ka , e dunque per $k = \pm \pi/a$ (bordi della zona di Brillouin) la derivata prima si annulla!

In altre parole entrambi i rami della relazione di dispersione arrivano a bordo zona con tangente orizzontale.

Infine, calcoliamo il valore che assumono le frequenze delle due branche al bordo della zona :

$$\begin{aligned} \omega^2 \left(k = \frac{\pi}{a} \right) &= \frac{f (M_1 + M_2) - \sqrt{f^2 (M_1 + M_2)^2 + f^2 M_1 M_2 (-2 + 2 \cos \pi)}}{M_1 M_2} \\ &= \frac{f (M_1 + M_2) - \sqrt{f^2 (M_1 + M_2)^2 - 4 f^2 M_1 M_2}}{M_1 M_2} \\ &= \frac{f (M_1 + M_2) - \sqrt{f^2 M_1^2 + f^2 M_2^2 + 2 f^2 M_1 M_2 - 4 f^2 M_1 M_2}}{M_1 M_2} \\ &= \frac{f (M_1 + M_2) - \sqrt{f^2 M_1^2 + f^2 M_2^2 - 2 f^2 M_1 M_2}}{M_1 M_2} \\ &= \frac{f (M_1 + M_2) - \sqrt{f^2 (M_1 - M_2)^2}}{M_1 M_2} \\ &= \frac{f (M_1 + M_2) - f |M_1 - M_2|}{M_1 M_2} \end{aligned}$$

se supponiamo $M_1 > M_2$ si ha $|M_1 - M_2| = (M_1 - M_2)$ e dunque

$$\omega^2\left(k = -\frac{\pi}{a}\right) = \frac{f(M_1 + M_2) - f(M_1 - M_2)}{M_1 M_2}$$

$$\omega^2\left(k = -\frac{\pi}{a}\right) = \frac{2f}{M_1}$$

$$\omega\left(k = -\frac{\pi}{a}\right) = \sqrt{\frac{2f}{M_1}}$$

Facendo dei conti analoghi si ottiene

$$\omega\left(k = \frac{\pi}{a}\right) = \sqrt{\frac{2f}{M_2}}$$

Adesso abbiamo abbastanza informazioni per schizzare un grafico : mettiamo prima in ordine le informazioni :

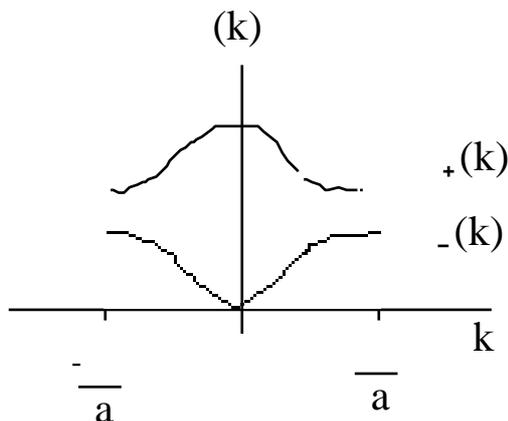
- questi valori che abbiamo trovato per ω/a valgono anche per l'altro bordo della zona di Brillouin perché le branche sono simmetriche.

- se $M_1 > M_2$ si ha che anche al bordo, come al centro zona la branca col segno '-' sta più in basso.

Poiché la massa ridotta μ è sempre minore di entrambe le masse, il valore della branca ottica nel centro zona è un massimo.

- nelle due regioni che stanno tra il centro zona e il bordo zona supponiamo un andamento 'semplice'; se si considerano interazioni non solo ai primi vicini questo andamento diventa via via più complesso, con massimi e minimi secondari.

In definitiva il grafico è



Osserviamo che abbiamo ottenuto due bande distinte, in cui sono distribuiti i modi di oscillazione

permessi, in questo modello di un solido unidimensionale con due atomi per cella.

Imponendo le condizioni di periodicità (Born - von Karman) in modo che N celle si ripetano periodicamente, il sistema ha $2N$ gradi di libertà.

D'altra parte entro la cella di Brillouin del reticolo reciproco esistono tanti valori permessi di k quanti sono i gradi di libertà.

Ma dalle relazioni di periodicità ottengo tante condizioni quante sono le celle, e dunque affinché ci siano $2N$ valori permessi occorrono due bande distinte, in modo che per ogni valore di k ci siano due modi.

- comportamento delle diverse specie atomiche a bordo zona

Vogliamo studiare in dettaglio come oscillano gli atomi (modi di oscillazione normali) per $k = \pm \pi/a$ (per $-\pi/a$ è lo stesso perché $\pm(k)$ sono simmetriche).

Cominciamo con la branca ottica.

Abbiamo visto che a bordo zona per questa branca si ha :

$$\left(\frac{v}{a}\right) = \sqrt{\frac{2f}{M_2}}$$

(dove ricordiamo che la massa è per convenzione quella più leggera).

Sostituendo questo valore in una delle due equazioni dinamiche si ottiene

$$(2f - M_1 v^2) A_1 - f(1 + e^{-ik a}) A_2 = 0$$

$$\left(2f - M_1 \frac{2f}{M_2}\right) A_1 - f(1 + e^{-i\pi}) A_2 = 0$$

$$2f \left(1 - \frac{M_1}{M_2}\right) A_1 - f(1 - 1) A_2 = 0$$

$$\frac{A_1}{A_2} = \frac{0}{2f \left(1 - \frac{M_1}{M_2}\right)} = 0$$

Questo significa che $A_1 = 0$, e dunque gli ioni della specie 1 non oscillano.

Vediamo cosa possiamo dire riguardo agli ioni di specie 2.

Ricordiamo che la forma generale dello spostamento degli ioni è

$$S_{\mu}^n = A_{\mu} e^{ikna} e^{-i\omega t}$$

dunque, per $\mu=2e k= \pi/a$ abbiamo che $A_2 \neq 0$ (sennò il rapporto A_1/A_2 veniva indeterminato anziché nullo) e dunque

$$S_2^n = A_2 e^{i n \pi} e^{-i \omega t}$$

$$S_2^n = \begin{cases} A_2 e^{-i \omega t} & \text{per } n \text{ pari} \\ -A_2 e^{-i \omega t} & \text{per } n \text{ dispari} \end{cases}$$

questo significa che mentre gli atomi della specie 1 stanno fermi, gli atomi della specie 2 oscillano in controfase : lo spostamento dell'atomo 2 di una cella è sempre opposto a quello degli atomi 2 delle due celle adiacenti.

Vediamo adesso la banda acustica.

$$-\left(\frac{\omega}{a}\right) = \sqrt{\frac{2f}{M_1}}$$

sostituendo nell'altra equazione dinamica (se usiamo quella presa prima abbiamo una forma indeterminata) si ha :

$$-f(1 + e^{i k a}) A_1 + (2f - M_2 \omega^2) A_2 = 0$$

$$\left(2f - M_2 \frac{2f}{M_1}\right) A_2 = f(1 - 1) A_1$$

$$2f \left(1 - \frac{M_2}{M_1}\right) A_2 - f(1 - 1) A_1 = 0$$

$$\frac{A_2}{A_1} = \frac{0}{2f \left(1 - \frac{M_2}{M_1}\right)} = 0$$

quindi abbiamo una situazione molto simile a quella precedente, in cui adesso sono gli atomi della specie 2 a stare fermi, e quelli della specie 1 a oscillare "in controfase".

- schema riassuntivo generale -

Per la banda acustica, per $k=0$ tutto oscilla allo stesso modo.

Allontanandosi di poco da $k=0$ gli spostamenti sono quasi uguali, e dunque $A_1/A_2 \approx 1$.

Arrivando a valori $k = \pi/a$ le oscillazioni delle due specie diventano tanto diverse che una delle due è ferma e l'altra oscilla 'in controfase'.

Invece, per la banda ottica, anche per $k = 0$ si hanno spostamenti diversi degli atomi : questa volta gli atomi oscillano tutti, andando in controfase non “una cella rispetto all'altra” ma un atomo rispetto a quello contiguo.

Arrivando a $k = \pi/a$ /a una delle due specie si ferma, quella che per la banda acustica oscillava, e l'altra oscilla 'in controfase' una cella rispetto all'altra.

Diamo conto del perché la banda ottica è chiamata così : se consideriamo che, pur essendo il legame tra gli atomi covalente, la carica dei due ioni non è quasi mai esattamente la stessa, e dunque le due specie atomiche hanno in genere carica opposta, per far 'innescare' un modo di oscillazione della banda ottica di quelli del tipo vicino a $k = 0$ (in cui ricordiamo che gli atomi delle due specie oscillano in controfase tra di loro) basta accendere un campo elettromagnetico oscillante, ossia una radiazione, in modo da imprimere agli ioni accelerazioni in versi opposti.

Per innescare invece un modo acustico (sempre a $k = 0$) basta 'dare una martellata' al cristallo, in modo che gli atomi inizino ad oscillare tutti in fase.

• Passaggio a coordinate normali

- introduzione

Fin'ora abbiamo utilizzato per descrivere la dinamica del sistema le variabili di spostamento $S_i^\mu(t)$.

A causa del fatto che il potenziale cui sono soggetti gli ioni è una forma quadratica definita positiva, esiste sicuramente una trasformazione unitaria di coordinate che 'diagonalizza' questo potenziale, e dunque tutta l'equazione di Schrödinger del sistema. In questo nuovo sistema di coordinate l'Hamiltoniano del sistema si può scrivere come somma di Hamiltoniani di singolo oscillatore armonico.

Se la descrizione classica la scriviamo in questo opportuno riferimento, quando andiamo a quantizzare, sarà molto semplice descrivere il sistema come sovrapposizione di oscillatori armonici indipendenti, e dunque sarà facile descrivere lo stato del sistema nel formalismo di seconda quantizzazione : notazione dei numeri di occupazione.

Si tratta dunque di trovare la trasformazione di coordinate che ci fa passare dalla descrizione dello stato vibrazionale del sistema tramite gli spostamenti degli ioni $S_\mu^n(t)$ alla descrizione dello stato vibrazionale del sistema tramite opportune altre variabili. Vedremo che queste variabili opportune sono le frequenze di oscillazione dei modi normali $\omega_s(k)$ dove per identificare il modo usiamo un indice intero s che individua la banda e il vettore d'onda k , che varia solo nella prima zona di Brillouin (e assume solo i valori permessi dalle condizioni di periodicità di Born - von Karman).

Fatto questo cambio di coordinate possiamo poi quantizzare il sistema : ogni stato del sistema è scrivibile come combinazione lineare di 'stati puri' che oscillano con un'unica frequenza (modi normali). Dunque il sistema lo si può schematizzare come una somma di oscillatori armonici, ognuno dei quali oscilla con una delle frequenze dei modi normali.

Osserviamo che anche se facessimo prima la quantizzazione, in coordinate “spostamenti” e poi facessimo il cambio di coordinate, manterremmo la coerenza, in quanto sappiamo che il valore di aspettazione di un certo stato quantistico non cambia se si effettua una trasformazione di coordinate, purché la trasformazione sia unitaria!

In definitiva abbiamo che l'Hamiltoniano del sistema è la somma di Hamiltoniani di oscillatore

armonico indipendenti, e dunque anche lo spettro di energia è la somma di energie di oscillatori armonici :

$$E = \sum_{\mathbf{k}, s} \hbar \omega_s(\mathbf{k}) \left(n_s(\mathbf{k}) + \frac{1}{2} \right).$$

Osservazioni :

le eccitazioni vibrazionali del sistema avvengono per quanti discreti di energia

$$\hbar \omega_s(\mathbf{k}).$$

Questo quanto di energia è in qualche modo distribuito su tutti gli ioni, dal momento che ogni oscillatore armonico è in realtà associato ad un modo di oscillazione di tutto il cristallo.

Nello spirito del dualismo onda-particella, ad ogni oscillatore armonico (modo normale di oscillazione) è associata una particella detta *fonone*.

Dal corso di struttura ricordiamo che le energie dei fononi sono dell'ordine dei decimi di elettronvolt.

- digressione sull'effetto Compton -

L'effetto Compton descrive essenzialmente l'interazione di una radiazione con un solido.

Si riesce a dare conto dei risultati sperimentali se si schematizza l'interazione come un urto, in particolare un urto anelastico.

Il fatto che l'urto sia anelastico giustifica il fatto che l'energia della radiazione emergente sia in genere minore di quella incidente : l'energia mancante è stata assorbita dal sistema.

Se si tratta di un cristallo questa energia mancante 'va' nello spettro vibrazionale (possiamo dire che avviene un urto anelastico tra i fotoni della radiazione e i fononi del cristallo!).

Allora lo studio della diffusione anelastica della radiazione su un cristallo è un buon metodo sperimentale per lo studio dello spettro vibrazionale dei cristalli.

In generale si usa radiazione x, che ha energia molto più alta dei quanti di energia vibrazionale (e dunque non viene assorbita completamente).

- ricerca dei modi normali

Per esibire la trasformazione di coordinate che riesce a diagonalizzare l'Hamiltoniano affrontiamo di nuovo il problema dinamico in formalismo classico per il sistema (del reticolo di ioni che si muovono nel potenziale 'globale' elettronico e di interazione ione-ione).

Questa volta però usiamo un altro approccio.

Partiamo sempre scrivendo l'equazione dinamica "F=ma" (secondo principio), e per la forza utilizziamo sempre $F = -\nabla V$, dove per il potenziale V usiamo il suo sviluppo in serie attorno alla configurazione di equilibrio, e per le posizioni degli ioni usiamo le elongazioni S .

Tuttavia, per alleggerire la notazione, usiamo un solo indice simbolico J che ingloba i tre indici $i, \mu,$ e R_n che individuano rispettivamente la coordinata spaziale, la specie atomica nella 'base' e la cella reticolare.

In questa notazione le equazioni dinamiche si scrivono

$$M_J \ddot{S}_J = -\nabla_J V.$$

Se, seguendo la stessa procedura vista prima, sviluppiamo il potenziale in serie di Taylor attorno alla configurazione di equilibrio, e calcoliamo il gradiente, osservando che le derivate del gradiente

'mandano via' molti termini, si ha :

$$M_J \ddot{S}_J = -\sum_K^{J,K} S_K$$

dove le $S_{J,K}$ sono le derivate seconde miste del potenziale calcolate nella configurazione di equilibrio.

Per rendere più semplici le cose introduciamo delle nuove variabili di posizione degli ioni, che ne inglobano la massa :

$$q_J \equiv \sqrt{\frac{M_J}{M}} S_J$$

dove abbiamo posto anche

$$M \equiv \frac{\sum_{J=1}^N M_J}{N}$$

In queste nuove coordinate le equazioni dinamiche sono

$$\boxed{M_J \ddot{q}_J = -\sum_K D^{J,K} q_K} \quad (\text{equazioni dinamiche})$$

dove

$$D^{J,K} \equiv \frac{S_{J,K}}{\sqrt{M_J M_K}}$$

Ripetiamo che questo cambio di coordinate non ha un grande significato, se non quello di 'togliere di mezzo le masse'.

Vediamo che facendo questo cambio di coordinate ci stiamo cominciando a distaccare dall'approccio (sempre di dinamica classica) che abbiamo visto in precedenza (reticolo unidimensionale senza base).

A questo punto facciamo un'importante "ansatz" : poiché l'equazione dinamica è un'equazione differenziale (del second'ordine), poniamo che la generica soluzione ha la forma :

$$q_J(t) = Q_J e^{-i \omega t}$$

Spendiamo due parole su quest'ansatz.

Stiamo facendo la "ragionevole posizione" che una funzione $q_J(t)$ che ha andamento nel tempo di tipo esponenziale (immaginario), moltiplicato per una certa costante Q_J è soluzione dell'equazione dinamica.

Attenzione che questa costante Q_J non è la costante che si mette in generale a fattore dell'esponenziale per scrivere la generica soluzione di un'equazione differenziale, e che "si determinano in base alle condizioni iniziali"!

Tra l'altro osserviamo che questa è un'equazione differenziale del second'ordine, e dunque dovremmo scrivere due esponenziali con due costanti diverse, se stessimo facendo "quel fatto lì". Questo discorso lo faremo più avanti.

In questa posizione, la costante Q_J si porta dietro delle informazioni 'fisiche' sul reticolo (ricordiamo che nell'altro approccio questa costante ha 'dentro' un esponenziale 'di Bloch'; dunque la chiamiamo costante, ma lo è solo rispetto al tempo!).

Ricordiamo infatti che conti "fatti prima" abbiamo fatto una posizione simile, ma in quella sede abbiamo usato anche il teorema di Bloch, e abbiamo ulteriormente "sviluppato" la costante Q_J nel prodotto di una costante per un esponenziale complesso $e^{i k R_n}$ (fattore di Bloch).

Questa ansatz dunque è una seconda importante differenza dei conti che stiamo rifacendo qui.

Se sostituiamo quest'ansatz nell'equazione dinamica abbiamo

$$M_J \frac{\partial^2}{\partial t^2} Q_J e^{-i \omega t} = - \sum_K D^{J,K} Q_K e^{-i \omega t}$$

$$\boxed{-M_J \omega^2 Q_J = - \sum_K D^{J,K} Q_K} \quad \forall J$$

dove abbiamo trascurato la parte temporale (in analogia agli "altri conti").

Facciamo il punto della situazione : queste sono delle 'buone' equazioni dinamiche, perché ci forniscono le costanti Q_J e le frequenze ω .

Le Q_J e le ω a loro volta 'fissano' le traiettorie $q_J(t) = Q_J e^{-i \omega t}$.

Vediamo che l'equazione dinamica $-M_J \omega^2 Q_J = - \sum_K D^{J,K} Q_K$ si presenta sotto forma di un problema secolare (vedi matrice $D^{J,K}$) : è un sistema di equazioni lineari omogenee, ognuna identificata dall'indice J , e nelle incognite Q_K :

$$M_J \omega^2 Q_J - \sum_K D^{J,K} Q_K = 0 \quad \forall J$$

$$\sum_J (M_K \omega^2 - D^{K,J}) Q_J = 0 \quad \forall J$$

Come al solito, per evitare la sola soluzione banale imponiamo l'annullamento della matrice dei coefficienti, e questo ci fornisce un'equazione per le frequenze ω :

$$\det(M_J \omega^2 - D^{J,K}) = 0.$$

Ricordiamo che gli elementi $D^{J, K}$ sono “essenzialmente” le derivate seconde miste del potenziale calcolate nella configurazione di equilibrio. Dunque, per il teorema di Shwartz godono di una proprietà di simmetria : $D^{J, K} = D^{K, J}$, e inoltre, trattandosi di derivate seconde in un punto di minimo, sono tutte quantità positive.

Dunque da questa equazione di annullamento del determinante otteniamo un numero di soluzioni per l'incognita Q_J pari a $3N$, dove N è il numero di ioni del cristallo.

(osserviamo che se abbiamo $3N$ soluzioni per le Q_J , ci aspettiamo $6N$ soluzioni per $q_{J, J'}$. Tuttavia possiamo scartare le soluzioni negative perché delle frequenze negative ‘non hanno significato fisico’)

Stabiliamo di identificare con l'indice J' queste soluzioni.

A questo punto possiamo sostituire ognuno dei distinti valori di $\omega_{J, J'}$ (ottenuti annullando il determinante) delle equazioni ‘dinamiche’, che hanno come incognite le Q_J :

$$\sum_J \left(M_K \omega_{J, J'}^2 - D^{K, J} \right) Q_J = 0$$

dunque le soluzioni saranno delle $Q_{J, J'}$, che dipendono anche dall'indice J' delle frequenze.

Dunque, abbiamo ‘risolto’ (almeno formalmente) il problema dinamico, perché note le $\omega_{J, J'}$ e le $Q_{J, J'}$ possiamo scrivere le ‘traiettorie’ :

$$q_{J, J'}(t) = Q_{J, J'} e^{-i \omega_{J, J'} t}$$

Ora ritorniamo un momento sulla ansatz $q_J(t) = Q_J e^{-i \omega_J t}$. In realtà l'equazione (del moto) a cui devono soddisfare le ‘leggi orarie’ è un'equazione differenziale del second'ordine, e dunque la sua generica soluzione dovrebbe più propriamente essere scritta come

$q_J(t) = A_J e^{i \omega_J t} + B_J e^{-i \omega_J t}$. Dunque dovremmo rifare i conti con l'ansatz ‘opposta’

$q_J(t) = Q_J e^{i \omega_J t}$. Con questa seconda ansatz avremmo gli stessi risultati.

Questo discorso lo possiamo fare in un altro modo : la soluzione $q_{J, J'}(t) = Q_{J, J'} e^{-i \omega_{J, J'} t}$ è una ‘soluzione parziale’ del problema dinamico, caratterizzata da un'unica frequenza. Una soluzione generale sarà una combinazione lineare di tutte queste soluzioni particolari, con tutte le possibili frequenze $\pm \omega_{J, J'}$, ognuna con opportuni coefficienti (costanti da determinare in base alle condizioni iniziali!).

In definitiva, per ogni ione identificato dall'indice J si ha :

$$q_J(t) = \sum_{J'} Q_{J, J'} \left(A_{J, J'} e^{i \omega_{J, J'} t} + B_{J, J'} e^{-i \omega_{J, J'} t} \right)$$

Se adesso poniamo

$$a_{J'}(t) \equiv A_{J'} e^{i \omega_{J'} t} + B_{J'} e^{-i \omega_{J'} t}$$

si ha :

$$q_{J'}(t) = \sum_{J'} Q_{J', J'} a_{J'}(t)$$

Questa relazione la possiamo vedere come una trasformazione di coordinate tra le $q_{J'}$ e le $a_{J'}$.

[...]
 Aggiungere le proprietà di ortonormalità delle Q (trasf. unitaria) e il fatto che diagonalizza l'Hamiltoniano.

Dire infine qualcosa sulla quantizzazione, e sul formalismo di seconda quantizzazione.

[...]
 Può essere utile in seguente "stralcio", preso dalla teoria dell'interazione neutroni-fononi :

«... In questa nuova rappresentazione ogni variabile di spostamento (che è una funzione oscillante nel tempo) è espressa come combinazione lineare di funzioni 'tipo Bloch' nel modo seguente :

$$\vec{S}_{\mu}^n(t) = \sum_{\vec{q}, s} C_{\vec{q}, s} \vec{A}_{\vec{q}, s} e^{i \vec{q} \cdot \vec{R}_{\mu}} e^{-i \omega_{\vec{q}, s} t}$$

Ricapitolando ho due rappresentazioni (sempre in formalismo classico) : una con le variabili 'spostamento', e una con le variabili normali. Le $C_{\vec{q}, s}$ sono le costanti della combinazione lineare, che dunque dicono "quante volte compare il relativo oscillatore armonico nella combinazione lineare che rappresenta lo spostamento \vec{S}_{μ}^n ".

Ma questa è la definizione di numero di occupazione dei fononi nella rappresentazione omonima!

Dunque se quantizziamo e utilizziamo il formalismo di seconda quantizzazione, al posto delle costanti $C_{\vec{q}, s}$ ci mettiamo gli operatori numero, espressi in termini di operatori di creazione e distruzione :

$$= \sum_{\vec{q}, s} \sqrt{2 \hbar^{-1} \omega_{\vec{q}, s}} (a_{\vec{q}, s}^{\dagger} + a_{\vec{q}, s}) \vec{A}_{\vec{q}, s} e^{i \vec{q} \cdot \vec{R}_{\mu}} e^{-i \omega_{\vec{q}, s} t} . \gg$$

[...]

• **crystallo unidimensionale, 3 atomi per cella**

Seguendo ed estendendo quello che abbiamo visto nei casi precedenti diciamo che, poiché ci sono $3N$ gradi di libertà, ci sono 3 branche permesse per i modi normali, ciascuna con N modi.

Detto ciò ci dobbiamo chiedere quali di queste bande siano acustiche e quali ottiche.
 Le possibilità sono :

1 acustica e 2 ottiche

2 acustiche e 1 ottica
3 acustiche

(il prof non dice perché non si possono avere 3 bande ottiche, io credo che 1 banda acustica sia necessario prevederla, perché ricordiamo che la banda acustica è quella che in $k=0$ prevede lo stesso risultato del modello continuo, ossia l'oscillazione in cui tutti gli ioni si muovono allo stesso modo, con lo stesso spostamento ad ogni istante : $(0) = 0$, e non è possibile che questo modo di oscillazione "manchi").

Per dirimere la questione mettiamoci nella condizione $k=0$.

La branca acustica prevede $(0) = 0$, e questo 'modo di oscillazione' descrive uno spostamento rigido di tutto il cristallo. Ma se il cristallo è unidimensionale non sono possibili due spostamenti rigidi linearmente indipendenti!

Dunque la sola possibilità è che ci sia una branca acustica e due branche ottiche.

Notiamo anche che due modi ottici indipendenti e tali che entrambi mantengano fisso il centro di massa di ogni cella sono plausibili, in quanto ci sono tre ioni per cella.

Estendendo queste considerazioni diciamo che un reticolo unidimensionale con r ioni per cella ha $(?)$ r branche con N modi ognuna, di cui una sola è acustica e le altre $r-1$ sono ottiche $(?)$ (controllare).

• **cristallo tridimensionale, 1 atomo per cella**

Scriviamo l'equazione dinamica, utilizzando il 'potenziale globale' come fatto nel caso unidimensionale senza base (e non l'ipotesi di interazione ai primi vicini) :

$$M \ddot{S}_i^n = - \sum_{\underline{m}, j} \frac{n \ m}{i \ j} S_j^m$$

dove notiamo che non abbiamo bisogno dell'indice μ perché c'è un solo atomo per cella, ma introduciamo il pedice i perché ci sono tre componenti spaziali.

Anche in questo caso a causa della periodicità del potenziale e dunque di tutta l'equazione dinamica si può dimostrare (teorema di Bloch) che la generica soluzione deve essere della forma :

$$S_i^n(t) = A_i e^{i(\vec{k} \cdot \underline{R}_i - \omega t)}$$

dove A_i è lo spostamento dello ione della 'cella zero' nella direzione i .

Seguendo un procedimento ormai standard sostituiamo questa funzione nell'equazione dinamica per imporre che effettivamente la soddisfi. Questo farà emergere una o più relazioni tra ω e k (relazioni di dispersione e branche vibrazionali).

Ma quante relazioni avremo?

Poiché abbiamo $3N$ gradi di libertà abbiamo $3N$ equazioni e quindi $3N$ modi di vibrazione indipendenti.

Facciamo i conti :

$$- M^{-2} A_i e^{i \vec{k} \cdot \mathbf{R}_i} = - \sum_{\underline{m}, j} \frac{n_m}{i j} A_j e^{i \vec{k} \cdot \mathbf{R}_m}$$

dove al solito abbiamo accantonato la parte temporale. Portando a destra l'esponenziale di sinistra riusciamo a rendere le equazioni indipendenti dalla cella (ma non dalla direzione \hat{i}) :

$$- M^{-2} A_i = - \sum_{\underline{m}, j} \frac{n_m}{i j} A_j e^{i \vec{k} \cdot (\mathbf{R}_m - \mathbf{R}_i)}$$

Vediamo che a causa del fatto che la somma corre su tutto il reticolo infinito le $3N$ equazioni sono a N a N uguali : abbiamo solo 3 equazioni indipendenti, per le tre direzioni spaziali.

Avremo dunque un sistema di tre equazioni lineari omogenee nelle tre incognite A_i . Imponendo che il determinante si annulli, in modo da non avere la sola soluzione banale, avremo un'equazione di 3° grado in \vec{k} , con tre soluzioni $\left\{ \vec{k}_s \right\}_{s=1, 2, 3}$ cioè tre branche.

Anche in questo caso si dimostra che queste funzioni sono pari, e che \vec{k} può variare solo nella prima zona di Brillouin.

Riguardo al tipo di branche, ripetendo le considerazioni fatte nel caso precedente, in questo caso sono possibili tre modi di vibrazione 'acustiche' (cioè con traslazioni uguali per tutti gli ioni) indipendenti, una in ogni direzione spaziale, e dunque tutte e tre le branche sono acustiche.

- generalizzando si può affermare che un cristallo tridimensionale con r atomi (ioni) per cella presenta r bande di cui 3 acustiche e $r-3$ ottiche.

\vec{k} varia sempre nella prima zona di Brillouin, e le condizioni di periodicità di Bron - von Karman stabiliscono in ogni banda quali sono gli N valori di \vec{k} permessi.

Lo spettro è

$$E = \sum_{\vec{k}, s} \hbar \omega_s(\vec{k}) \left(n_s(\vec{k}) + \frac{1}{2} \right)$$

• Diffusione elastica di neutroni

* introduzione

Abbiamo già accennato che per indagare sperimentalmente sullo spettro vibrazionale dei cristalli si usano 'urti' anelastici tra una qualche sonda e i fononi.

In altre parole si manda sul cristallo una radiazione o delle particelle e misurando l'energia persa e la deviazione del vettore d'onda del 'proiettile' si ricava l'energia assorbita dal cristallo (e informazioni sul reticolo, in particolare tramite la variazione di direzione del vettore d'onda).

Come 'sonda' si possono usare i raggi x, ma il loro utilizzo richiede apparati molto sofisticati, in quanto le energie dei raggi x si aggirano attorno ai 10 000 eV, mentre abbiamo visto che il quanto di energia dello spettro vibrazionale dei cristalli è dell'ordine dei 10^{-1} eV, e dunque bisognerebbe apprezzare una perdita di energia percentualmente molto bassa.

Molto più semplice è usare come sonda dei neutroni, o in generale delle particelle neutre. Infatti se la sonda non ha carica, non interagisce con la carica elettronica (la massa elettronica è piccola e allora 'l'urto' con gli elettroni non dà problemi).

Dunque i neutroni interagiscono (urtano) direttamente con gli ioni.

Tuttavia i neutroni più largamente disponibili sono quelli che emergono dagli esperimenti di collisione nelle macchine acceleratrici, e questi hanno energie troppo maggiori del quanto di energia vibrazionale dei fononi, e quindi occorre rallentarli.

Si può anche usare il criterio di paragonare la lunghezza d'onda dei neutroni (più sono energetici più la lunghezza d'onda è piccola) con il passo reticolare, utilizzando il dualismo particella-onda.

Dunque i neutroni vanno rallentati, vanno poi collimati, ed in fine vanno convogliati sul target.

* l'hamiltoniano

$$H = H_{\text{neutrone}} + H_{\text{ioni}} + H'_{\text{interazione}}$$

$$H = \frac{P^2}{2M} + \sum_{\vec{k}, s} \hbar \omega_s(\vec{k}) \left(a_{\vec{k}, s}^\dagger a_{\vec{k}, s} + \frac{1}{2} \right) + \sum_{\underline{n}, \mu} V_\mu \left(\vec{r} - \vec{R}_{\underline{n}} - \vec{d}_\mu - \vec{S}_{\underline{n}} \right).$$

Cominciamo a studiare il termine di interazione :

V_μ è il potenziale di interazione tra il neutrone e lo ione di specie μ

\vec{r} è la posizione del neutrone

$\vec{R}_{\underline{n}}$ è il vettore di posizione reticolare della cella \underline{n}

\vec{d}_μ è la posizione relativa rispetto alla cella dello ione μ .

Affrontiamo il problema perturbativamente : consideriamo il termine di interazione come una perturbazione che agisce sull'hamiltoniano imperturbato

$$H_0 = H_{\text{neutrone}} + H_{\text{ioni}}$$

Sottolineiamo che 'la sonda', cioè i neutroni, fanno parte del sistema imperturbato, e solo il termine di interazione neutroni - fononi è considerato come perturbazione.

In altri casi, quando ad esempio si descrive un'onda elettromagnetica che investe un sistema (vedi struttura) si considera la sonda come perturbazione. In quel caso la perturbazione è dipendente dal tempo.

Invece nel nostro caso la perturbazione è indipendente dal tempo.

Per perturbazioni indipendenti dal tempo è possibile applicare la regola aurea di Fermi (vedi).

Utilizzando la regola aurea di Fermi si ha :

$$P_{i \rightarrow f} = \frac{2}{\hbar} \left| \langle i | H' | f \rangle \right|^2 (E_i - E_f).$$

(?)io qui ho dei problemi.

Innanzitutto questa non credo sia corretto chiamarla regola aurea di Fermi, ma è un'espressione (della probabilità di transizione nel caso di perturbazioni armoniche) che prelude alla regola aurea di Fermi, che si ottiene integrando.

La delta viene dal limite del 'termine risonante', che a sua volta viene dal termine armonico della perturbazione. Posto che fin qui quello che ho detto sia vero (e non sono sicuro), la mia difficoltà è che mi sembrerebbe che questa regola aurea di Fermi serva proprio per le perturbazioni dipendenti dal tempo (in particolare perturbazioni armoniche), a differenza di come è stato detto in questa sede.

Tenere presente che durante un esame il prof ha detto che la delta compare perché la perturbazione è indipendente dal tempo.

Approfondire!

Osseviamo che nell'espressione di H' compaiono sia variabili 'neutroniche' (la \vec{r}) che variabili 'ioniche' (\vec{R}_μ , \vec{d}_μ e \vec{S}_μ^n).

Adesso facciamo uno sviluppo in serie del termine di interazione rispetto alle variabili di spostamento degli ioni \vec{S}_μ^n , attorno allo 'spostamento nullo' $\vec{S}_\mu^n = 0$ e fermiamo lo sviluppo al prim'ordine :

$$H' = \sum_{\underline{n}, \mu} V_\mu (\vec{r} - \vec{R}_\mu - \vec{d}_\mu - \vec{S}_\mu^n) \approx$$

$$\approx \sum_{\underline{n}, \mu} V_\mu (\vec{r} - \vec{R}_\mu - \vec{d}_\mu) - \sum_{\underline{n}, \mu} \nabla V_\mu (\vec{r} - \vec{R}_\mu - \vec{d}_\mu) \cdot \vec{S}_\mu^n.$$

La differenza rilevante da osservare tra questi due termini della parturbazione è che il primo termine non contiene gli spostamenti degli ioni \vec{S}_μ^n (dunque possiamo dire che rappresenta l'interazione dei neutroni con gli ioni vincolati nelle posizioni di equilibrio);

il secondo termine invece contiene le variabili di spostamento degli ioni.

Gli (auto)stati del sistema imperturbato, cioè lo stato iniziale e lo stato finale, sono il prodotto di un'onda piana, che descrive il neutrone come particella libera, e un vettore che descrive gli ioni del cristallo come un sistema di oscillatori armonici disaccoppiati, nella notazione dei numeri di occupazione :

$$\begin{cases} |i\rangle = e^{i\vec{k}_i \cdot \vec{r}} |n_{1, \vec{q}}, n_{2, \vec{q}}, \dots, n_{N, \vec{q}}\rangle \\ |f\rangle = e^{i\vec{k}_f \cdot \vec{r}} |n'_{1, \vec{q}}, n'_{2, \vec{q}}, \dots, n'_{N, \vec{q}}\rangle \end{cases}$$

(qui e in seguito la \vec{q} che compare nello stato vibrazionale è quello che fin'ora abbiamo chiamato \vec{k} , cioè il vettore d'onda che identifica i modi vibrazionali (teorema di Bloch applicato alle vibrazioni reticolari). Si usa una notazione diversa per non confonderlo col vettore d'onda dei neutroni, che nel seguito verrà rappresentato con \vec{k} . Questa è una mia intuizione, ma è confortata dall'uso che si fa in seguito di \vec{q})

e dunque le energie iniziale e finale del sistema imperturbato hanno la forma

$$\begin{cases} E_i = \frac{\hbar^2 k_i^2}{2M} + \sum_{\vec{k}, s} \hbar \omega_s(\vec{k}) \left(n_{s, \vec{k}} + \frac{1}{2} \right) \\ E_f = \frac{\hbar^2 k_f^2}{2M} + \sum_{\vec{k}, s} \hbar \omega_s(\vec{k}) \left(n'_{s, \vec{k}} + \frac{1}{2} \right) \end{cases}$$

Già da qui possiamo osservare che l'unico operatore che agisce sugli stati di oscillatore armonico è l'operatore $\hat{S}_{\mu}^{\vec{n}}$ che si ottiene quantizzando la variabile di spostamento degli ioni, mentre tutti gli altri operatori (posizione del neutrone, e posizione "fissa" degli ioni) non agiscono su questi stati.

* primo termine della perturbazione *

Cominciamo a studiare che succede se consideriamo solo il primo termine dello sviluppo in serie dell'interazione (ordine zero).

Se consideriamo solo il primo termine, l'elemento di matrice che compare nella regola aurea di Fermi

$$\langle i | \mathbf{H}' | f \rangle$$

è 0 solo se i due stati vibrazionali iniziale e finale sono identici.

Infatti se della perturbazione \mathbf{H}' consideriamo solo il primo termine, si tratta di un operatore che non agisce sugli stati di oscillatore armonico.

Infatti l'espressione del primo termine della perturbazione

$$\sum_{\underline{n}, \mu} V_{\mu} \left(\vec{r} - \vec{R}_{\underline{n}} - \vec{d}_{\mu} \right)$$

contiene solo le variabili di posizione degli ioni, ma non contiene le elongazioni $\vec{S}_{\mu}^{\underline{n}}$ (variabili "di vibrazione").

Quantizzando, gli operatori associati alle variabili 'di posizione' $\vec{R}_{\underline{n}}$ e \vec{d}_{μ} non alterano gli stati vibrazionali.

Dunque lo stato di destra rimane inalterato per effetto della "prima parte della perturbazione". Detto in altro modo si può sempre mettere in evidenza il fattore :

$$\langle \mathbf{n}'_{1, \vec{q}}, \mathbf{n}'_{2, \vec{q}}, \dots, \mathbf{n}'_{N, \vec{q}} | \mathbf{n}_{1, \vec{q}}, \mathbf{n}_{2, \vec{q}}, \dots, \mathbf{n}_{N, \vec{q}} \rangle$$

che appunto è nullo se anche uno solo degli indici è diverso tra 'prima' e 'dopo'.

Allora abbiamo una prima regola di selezione :

$$\boxed{n_{\vec{q}, s} = n'_{\vec{q}, s} \quad \forall \vec{q}, s}$$

(prima regola di selezione per \mathbf{n}).

Osserviamo che questa regola di selezione ne ha un'altra come corollario.

Infatti, se andiamo a vedere l'espressione della probabilità di transizione (regola aurea di Fermi) vediamo che le transizioni avvengono solo se l'energia totale del sistema imperturbato non cambia (per la presenza della delta di Dirac).

D'altra parte il sistema imperturbato è (come sottolineato all'inizio) l'insieme di neutroni e fononi. Dunque le variazioni di energia possono essere solo uno scambio "alla pari" tra energia vibrazionale e energia fononica.

Allora possiamo concludere che, se teniamo conto del solo primo termine della perturbazione (quello 'solo neutronico'), la regola di selezione appena vista, che gli autostati dell'energia fononica iniziale e finale devono essere uguali, ha come conseguenza che anche gli autostati dell'energia neutronica devono essere uguali.

In altre parole, se consideriamo la sola prima parte della perturbazione, abbiamo anche la regola di selezione

$$\boxed{|\vec{k}_i| = |\vec{k}_f|}$$

(prima regola di selezione per il modulo di \vec{k})

dove questi sono i vettori d'onda dei neutroni.

Questo descrive un **urto perfettamente elastico**, dove sia l'energia dei neutroni che l'energia dei fononi è conservata, e cambia solo la direzione del vettore d'onda dei neutroni, cioè la loro direzione di propagazione.

Proseguendo lo studio, sempre rimanendo nell'approssimazione di considerare il solo primo termine della perturbazione, possiamo ottenere una terza regola di selezione.

Infatti, stabilito che si fattorizza un prodotto scalare di stati fononici, vediamo cosa è quello che rimane.

Quello che rimane è :

$$\langle e^{i\vec{k}_i \cdot \vec{r}} | V_\mu(\vec{r} - \vec{R}_n - \vec{d}_\mu) | e^{i\vec{k}_i \cdot \vec{r}} \rangle$$

$$\int e^{-i\vec{k}_i \cdot \vec{r}} V_\mu e^{i\vec{k}_i \cdot \vec{r}} d\vec{r}.$$

Ora, il potenziale che compare è periodico rispetto alla variabile \vec{r} (posizione del neutrone) sul reticolo del cristallo, e dunque può essere sviluppato in serie di Fourier sul reticolo reciproco rispetto alla variabile \vec{r} :

$$\int e^{-i\vec{k}_i \cdot \vec{r}} \left(\sum_{\vec{G}} V_{\vec{G}} e^{i\vec{G} \cdot \vec{r}} \right) e^{i\vec{k}_i \cdot \vec{r}} d\vec{r}$$

$$\sum_{\vec{G}} V_{\vec{G}} \int e^{i(\vec{k}_i + \vec{G} - \vec{k}_i) \cdot \vec{r}} d\vec{r}$$

ma questo è un integrale su tutto lo spazio di un esponenziale complesso, e dunque è una delta di Dirac.

Questo significa che nella probabilità di transizione compare una somma (su \mathbf{G}) di delta di Dirac. Allora questo ci da un'altra regola di selezione : la differenza tra il vettore d'onda iniziale e quello finale del neutrone devono essere pari ad un vettore del reticolo reciproco :

$$\boxed{\vec{k}_f - \vec{k}_i = \vec{G}}$$

(prima regola di selezione per la direzione di \vec{k})

Notiamo che tutte e tre queste regole di selezione, dovute al solo primo termine della perturbazione, sono uguali a quelle che avevamo trovato studiando la diffusione anelastica di raggi x, e che abbiamo descritto per la determinazione sperimentale delle caratteristiche reticolari di un cristallo (vedi legge di von Laue).

(commento mio) questo è dovuto al fatto che questo primo termine della perturbazione non contiene operatori che alterano lo stato vibrazionale del reticolo.

* secondo termine della perturbazione *

Consideriamo adesso il secondo termine della perturbazione.

In questo secondo termine compaiono le variabili spostamento \vec{S}_μ^n .

Ricordiamo che da queste, applicando un'opportuna trasformazione unitaria, possiamo passare ad un'altro sistema di variabili (coordinate normali).

In questa nuova rappresentazione ogni variabile di spostamento (che è una funzione oscillante nel tempo) è espressa come combinazione lineare di funzioni 'tipo Bloch' nel modo seguente :

$$\vec{S}_\mu^n(t) = \sum_{\vec{q}, s} C_{\vec{q}, s} \vec{A}_{\vec{q}, s} e^{i\vec{q} \cdot \vec{R}_\mu} e^{-i\omega t}$$

Ricapitolando ho due rappresentazioni (sempre in formalismo classico) : una con le variabili 'spostamento', e una con le variabili normali. Le $C_{\vec{q}, s}$ sono le costanti della combinazione lineare, che dunque dicono "quante volte compare il relativo oscillatore armonico nella combinazione lineare che rappresenta lo spostamento \vec{S}_μ^n ".

Ma questa è la definizione di numero di occupazione dei fononi nella rappresentazione omonima!

Dunque se quantizziamo e utilizziamo il formalismo di seconda quantizzazione, al posto delle costanti $C_{\vec{q}, s}$ ci mettiamo gli operatori numero, espressi in termini di operatori di creazione e distruzione :

$$= \sum_{\vec{q}, s} \sqrt{2\hbar} \frac{1}{\omega_s(\vec{q})} (a_{\vec{q}s}^\dagger + a_{\vec{q}s}) \vec{A}_{\vec{q}, s} e^{i\vec{q} \cdot \vec{R}_\mu} e^{-i\omega t}$$

Fatte queste osservazioni, vediamo come scrivere l'elemento di matrice del secondo termine della perturbazione, in modo da ottenere la relativa probabilità di transizione.

Il secondo termine della perturbazione è

$$- \sum_{\underline{n}, \mu} \nabla V_{\mu}(\vec{r} - \vec{R}_{\underline{n}} - \vec{d}_{\mu}) \cdot \vec{S}_{\mu}^{\underline{n}}.$$

Notiamo che in questo termine (in ogni addendo della sommatoria) ci sono, un primo fattore ($V_{\mu}(\vec{r} - \vec{R}_{\underline{n}} - \vec{d}_{\mu})$), in cui compaiono la variabile \vec{r} (posizione del neutrone), e le variabili che individuano la posizione di equilibrio degli ioni, mentre il secondo fattore ($\vec{S}_{\mu}^{\underline{n}}$) è costituito dalla variabile 'spostamento ionico' che abbiamo testé espresso in termini di operatori di creazione e distruzione di fononici.

Quando andiamo a calcolare l'elemento di matrice di questo operatore, tra due stati che sono fattorizzati in 'stato neutronico' e 'stato fononico', tutto l'elemento di matrice si fattorizza :

$$\langle i | \mathbf{H}' | f \rangle = \langle i | \text{parte neutronica} | f \rangle \cdot \langle i | \text{parte ionica} | f \rangle.$$

Nella parte ionica compaiono gli operatori di creazione e distruzione.

(nota : Il prof a lezione dice che non vuole fare i conti nel dettaglio, che stanno fatti su i suoi appunti. Dunque qui, in particolare in quanto segue, le cose non sono rigorose!)

Allora, riguardo al secondo fattore, che attiene alla parte ionica, si dimostra che esso porta alla seguente regola di selezione : la probabilità di transizione è non nulla solo se

$$\boxed{n_{\vec{q}s} = n'_{\vec{q}s} \quad \forall \vec{q}, s}$$

tranne che per una certa coppia \vec{q}, s per la quale si ha

$$\boxed{n_{\vec{q}s} = n'_{\vec{q}s} \pm 1}$$

(seconda regola di selezione per n).

((?) riguardo al fatto che le cose non sono rigorose, quello che non riesco a capire è come è possibile che sia coinvolto un solo modo normale, se nel termine di perturbazione che stiamo considerando compare una somma su tutti i modi permessi?, forse seguendo i conti sugli appunti del prof si capisce...)

Consideriamo adesso la variazione dell'energia totale del sistema tra prima e dopo l'interazione fononi-neutrone :

$$E_i - E_f = \frac{\hbar^2 k_i^2}{2m} - \frac{\hbar^2 k_f^2}{2m} \pm \hbar \omega_s(\vec{q}).$$

Poiché nella probabilità di transizione compare una delta di Dirac il cui argomento è proprio questa differenza di energia, affinché avvenga una transizione questa quantità deve essere nulla.

Questo fatto ci dice che quando avviene una interazione l'energia del neutrone varia di una quantità pari ad un quanto di energia fononica, che viene scambiata col cristallo.

Inoltre, dalla condizione di annullamento della differenza di energia totale, si riesce ad ottenere una relazione tra la variazione del vettore d'onda neutronico e il vettore d'onda \vec{q} che caratterizza il fonone interessato all'interazione.

In particolare si dimostra che

$$\boxed{\vec{k}_f - \vec{k}_i = \vec{G} + \vec{q}} \quad (\text{seconda regola di selezione per } \vec{k})$$

dove \vec{G} è un vettore del reticolo reciproco e \vec{q} è il vettore d'onda che caratterizza lo stato fononico.

Ricapitolando, vediamo come si riescono a determinare sperimentalmente le $\omega_s(\vec{q})$.

Quello che si misura in laboratorio è la differenza di energia totale $E_f - E_i$, nonché la differenza di energia dei neutroni e la variazione della loro direzione di propagazione.

Allora da quest'ultima si può ricavare \vec{q} , 'riducendo alla prima zona di Brillouin' il vettore $\vec{k}_f - \vec{k}_i$ (in modo che $\vec{G} = 0$).

Poi, dalla differenza di energia totale, noti k_i e k_f , posso conoscere $\hbar \omega_s(\vec{q})$, e dunque, poiché ho appena determinato \vec{q} , posso determinare anche l'indice di banda s . In questo modo si riesce a determinare tutto lo spettro dei fononi.

* termini successivi della perturbazione *

Se si considerasse anche il second'ordine nello sviluppo che abbiamo fatto della perturbazione, si avrebbe un termine del tipo $\nabla^2 V \cdot S^2$. L'elemento di matrice si calcola scrivendo $\nabla^2 = \nabla \cdot \nabla$, e allora comparirebbero termini del tipo $a^\dagger, a^\dagger a, a^2, a^\dagger a^\dagger$, etc. dove gli operatori creazione e distruzione possono essere anche relativi a fononi diversi.

Facendo i conti si ottengono le seguenti regole di selezione

$$E_i - E_f = \frac{\hbar^2 k_i^2}{2m} - \frac{\hbar^2 k_f^2}{2m} \pm \hbar \omega_s(\vec{q}) \pm \hbar \omega_{s'}(\vec{q}') = 0$$

$$\vec{k}_f - \vec{k}_i = \vec{G} + \vec{q} + \vec{q}'.$$

Quindi tenendo conto di questo termine di approssimazione è prevista un'interazione del neutrone con due fononi alla volta!

Quello che si può determinare sperimentalmente è solo la somma $\vec{q} + \vec{q}'$.

In definitiva si ottiene un continuo di possibilità, perché ci sono tanti vettori d'onda che danno la stessa somma.

Quello che si legge dagli esperimenti è dunque un continuo di valori, ma con dei picchi, che rappresentano le regole di selezione relative al primo ordine di sviluppo della perturbazione.

• Calori specifici

Abbiamo visto che lo spettro vibrazionale del cristallo è

$$E = \sum_{\vec{k}, s} \hbar \omega_s(\vec{k}) \left(n_s(\vec{k}) + \frac{1}{2} \right)$$

dove $n_s(\vec{k})$ sono numeri interi, e rappresentano i 'numeri di occupazione' dei livelli di oscillatore armonico.

In altre parole ognuno di questi numeri ci dice quanti fononi si trovano nell's-esimo modo di oscillazione.

Notiamo che questo numero dipende dal 'k' del modo di oscillazione da un punto di vista 'statistico': la 'popolazione' del livello dipende dall'energia del livello (frequenza) attraverso una 'legge statistica'.

Quest'espressione dell'energia è essenzialmente l'energia interna, o energia termodinamica del sistema.

Vogliamo allora interessarci allo studio del calore specifico dei cristalli sulla base dei modelli fin qui sviluppati.

Abbiamo detto che il numero di occupazione dei vari fononi è dato dalla statistica di Bose - Einstein (infatti i fononi sono **bosoni**, in quanto non c'è nessun motivo per cui due o più fononi uguali non possano coesistere nel cristallo).

allora possiamo scrivere l'energia interna del cristallo come

$$U = \sum_{\vec{k}, s} \hbar \omega_s(\vec{k}) \left(\frac{1}{e^{\frac{\hbar \omega_s(\vec{k})}{kT}} - 1} + \frac{1}{2} \right)$$

(notiamo che abbiamo posto a zero il potenziale chimico, anche perché il numero totale di fononi non si conserva (??) non ho capito che c'entra il numero totale...)

Da questa formula si può ottenere il calore specifico tramite la relazione

$$c_v = \frac{\partial U}{\partial T}$$

Poiché l'espressione di U è troppo complicata, vediamo almeno i due casi limite di alte e basse temperature.

* limite ad alte temperature *

In tale limite l'argomento dell'esponenziale è piccolo (notiamo che la frequenza massima dei fononi è un valore finito) e dunque si può sviluppare l'esponenziale :

$$\begin{aligned}
 U &\approx \sum_{\vec{k}, s} \hbar \omega_s(\vec{k}) \left(\frac{1}{1 + \frac{\hbar \omega_s(\vec{k})}{K T} - 1} + \frac{1}{2} \right) \\
 &= \sum_{\vec{k}, s} \hbar \omega_s(\vec{k}) \left(\frac{K T}{\hbar \omega_s(\vec{k})} + \frac{1}{2} \right) \\
 &= \sum_{\vec{k}, s} \frac{\hbar \omega_s(\vec{k})}{2} + \sum_{\vec{k}, s} K T \\
 &= U_0 + K T \sum_{\vec{k}, s} 1.
 \end{aligned}$$

In quest'espressione il primo addendo è costante rispetto alla temperatura. La seconda sommatoria è una somma su tutti i modi normali, che sono $3N$, e dunque vale $3 N K T$. Se consideriamo una mole di materiale, il numero N è il numero di Avogadro N_A , e dalla termodinamica (o dalla chimica) sappiamo che $N_A K = R$ (costante dei gas). Dunque in definitiva ho

$$U \approx U_0 + 3 R T$$

e derivando

$$c_v = 3 R$$

che è la legge di Dulong e Petit.

* limite a basse temperature *

Consideriamo di nuovo l'espressione esatta dell'energia interna :

$$U = \sum_{\vec{k}, s} \hbar \omega_s(\vec{k}) \left(\frac{1}{e^{\frac{\hbar \omega_s(\vec{k})}{K T}} - 1} + \frac{1}{2} \right).$$

Per i fononi per cui vale

$$\hbar \omega_s(\vec{q}) \gg K T$$

si ha che l'esponenziale ha un valore molto grande, e dunque, essendo al denominatore, fa sì che questi fononi contribuiscano quasi per niente all'energia.

Ne deduciamo che il grosso dei fononi (qualcuno deve pur contribuire all'energia!) hanno frequenze tali da non soddisfare questa relazione ma la sua opposta.

D'altra parte a basse temperature, per avere

$$\hbar \omega_s(\vec{q}) \ll kT$$

il fonone deve avere una frequenza molto piccola, magari tendente a zero.

Ma noi sappiamo che solo le branche acustiche prevedono una frequenza nulla, in particolare attorno all'origine dell'asse del vettore d'onda.

Concludiamo che a basse temperature la maggior parte dei fononi (praticamente tutti) popola le branche acustiche, nella regione attorno all'origine, dove ricordiamo che l'andamento della branca è lineare.

Ma questo si accorda perfettamente con la teoria di Debye!

Infatti la teoria di Debye (vedi) prevede, anzi è basata sul fatto che $\omega(k)$ è quella della branca acustica.

Facendo i conti si ottiene il risultato corretto cioè coerente con i dati sperimentali : per temperature tendenti a zero il calore specifico tende a zero come T^3 .

Debye teneva conto solo delle vibrazioni acustiche del reticolo.

Alla luce della teoria che abbiamo sviluppato noi diventa allora chiaro il perché la teoria di Debye è in accordo con i dati sperimentali solo a basse temperature : a temperature intermedie e ad alte temperature diventano importanti i modi di vibrazione ottici, che Debye non conosceva!

Una riprova della coerenza con la teoria di Debye sta anche nel fatto che se calcoliamo la densità dei modi usando la branca acustica otteniamo la stessa densità che si trovava Debye (mentre con le branche ottiche no, se ho capito bene).

Indice

• Introduzione	1
•• Deformazioni di un solido (modello omogeneo) ••	1
* deformazioni uniformi	1
(interpretazione fisica dei parametri di deformazione)	3
* deformazioni non uniformi	3
(tensore delle deformazioni)	6
* gli sforzi	7
tensore degli sforzi	7
* condizioni di equilibrio	8
* condizioni di non equilibrio	10
("ipotesi del non equilibrio")	10
(equazioni costitutive)	11
- relazioni costitutive (reticolo cubico) -	12
* onde elastiche (modello omogeneo)	13
•• Onde elastiche in un solido (modello reticolare) ••	18
Introduzione	18
• Approccio di dinamica classica	19
* notazione	20
- elongazioni -	20
- derivate parziali del potenziale -	20
(equazioni dinamiche generali)	22
* osservazioni	22
a) (significato fisico dei coefficienti)	22
b) (la somma dei coefficienti è nulla)	23
c) (invarianza per traslazione del potenziale)	23
* teorema di Bloch per le 'leggi orarie'	23
* significato dei coefficienti A_{ij} (coefficienti di Bloch)	24
• cristallo unidimensionale, 1 atomo per cella	25
* sostituzione della forma di Bloch nell'equazione dinamica	25
* studio della parte indipendente dal tempo (relazione di dispersione)	26
(relazione di dispersione)	27
* condizioni di periodicità di Born von Karman	27
* riduzione alla prima zona di Brillouin	28
* la relazione di dispersione in forma trigonometrica	29
(relazione di dispersione in forma trigonometrica)	30
* proprietà della relazione di dispersione	30
* la relazione di dispersione a centro zona	31
- studio nell'origine	31
- studio in un intorno dell'origine	32
* la relazione di dispersione a bordo zona	34
* descrizione dei moti di vibrazione	36
Osservazione 1) ('significato' del cambiamento di fase)	37
Osservazione 2) (confronto col modello continuo)	37
• cristallo unidimensionale, 2 atomi per cella	39
(equazioni dinamiche)	40

(relazione di dispersione)	41
* studio dei modi a centro zona	42
- comportamento delle diverse specie atomiche a centro zona	44
- comportamento delle diverse specie atomiche a bordo zona	48
- schema riassuntivo generale -	50
• Passaggio a coordinate normali	51
- introduzione	51
fonone	52
- digressione sull'effetto Compton -	52
- ricerca dei modi normali	52
• cristallo unidimensionale, 3 atomi per cella	57
• cristallo tridimensionale, 1 atomo per cella	58
• Diffusione elastica di neutroni	59
* introduzione	59
* l'hamiltoniano	60
* primo termine della perturbazione *	62
(prima regola di selezione per n)	63
(prima regola di selezione per il modulo di)	63
(prima regola di selezione per la direzione di)	64
* secondo termine della perturbazione *	65
(seconda regola di selezione per n)	66
(seconda regola di selezione per)	67
* termini successivi della perturbazione *	67
• Calori specifici	68
* limite ad alte temperature *	69
* limite a basse temperature *	69