

ALMA MATER STUDIORUM · UNIVERSITÀ DI BOLOGNA

Scuola di Scienze
Corso di Laurea in Fisica

**RETICOLI CRISTALLINI ED APPROSSIMAZIONE
ARMONICA: ASPETTI CLASSICI E QUANTOMECCANICI**

Relatrice:
Prof.ssa Elisa Ercolessi

Presentata da:
Alessio De Santis

Anno Accademico 2015/2016

*A mio fratello,
nonostante i miei tanti errori.
Possa il Fato proteggerti
dall'arrivo della tempesta.*

Prendete questo individuo con il papillon: molte persone nel vederlo si divertirebbero a congetturare sulla sua professione, sul tipo di rapporti che intrattiene con queste donne; io invece, vedo davanti a me solo un uomo frivolo. Io non sono un uomo frivolo, l'unica cosa frivola che possiedo è il mio nome: Titta Di Girolamo.

Le conseguenze dell'amore, Paolo Sorrentino, 2004

*Quod si iam rerum ignorem primordia quae sint,
hoc tamen ex ispsis caeli rationibus ausim
confirmare aliisque ex rebus reddere multis,
nequaquam nobis divinitus esse paratam
naturam rerum: tanta stat praedita culpa.*

T. Lucrezio Caro, De rerum natura, libro V, vv. 195-199 ¹

¹Ché se anche io ignorassi quali siano le origini delle cose, ciò oserei affermare a partire dalle stesse trame del cielo e ribadirlo sulla scorta di molti altri fatti, cioè che in nessun modo la natura sia stata approntata dalle Divinità a favore di noi esseri umani: essa è macchiata di una così grave colpa.

Sommario

Questa tesi tratta del modello del cristallo armonico, utile a giustificare teoricamente proprietà dei solidi cristallini quali la propagazione del suono al loro interno e l'andamento del calore specifico in funzione della temperatura. Si discutono sia il modello classico sia quello quantistico, sottolineando come quest'ultimo risulti predittivamente efficace laddove quello classico fallisce. Infine, si mostra un esempio di come si possano misurare proprietà vibrazionali reticolari attraverso l'interazione tra il cristallo ed un fascio di neutroni.

Ringraziamenti

Premessa necessaria: ammetto di essere sempre stato particolarmente maldestro con i ringraziamenti. Affinché essi abbiano una qualche parvenza di senso (fatto auspicabile), è quantomeno necessario che si porti allo scoperto una piccola parte di un mondo interiore che io non sono mai stato in grado di tirare fuori senza sentirmi frivolo; ma *io non sono un uomo frivolo*. Si arguisce che la goffaggine di quanto segue sia imputabile esclusivamente a quanto appena scritto. Fine della premessa.

Innanzitutto intendo ringraziare la Professoressa Ercolessi, sia per i suggerimenti sia per l'aiuto fornitomi durante tutto il periodo di stesura di questa tesi. Intendo poi ringraziare i miei genitori, Dario e Catia, per il supporto economico e, soprattutto, per continuare a volermi bene nonostante i miei numerosi difetti. Un ringraziamento speciale va al mio fratellino Stefano: sappi che per me è stato un onore averti dato il nome ed essere stato *de facto* un tuo secondo padre. Vedendoti crescere sempre più ed inesorabilmente, mi tornano in mente ricordi di quando ti cullavo per interi pomeriggi nella (spesso vana) speranza di farti addormentare, e penso che quei momenti, che tanto ho trascurato, non torneranno mai più. Con il senno di poi, l'essermi preso cura di te è stata di certo la palestra più dolce e l'esperienza umana più bella che io abbia mai vissuto fin ora.

Ringrazio, poi, i miei nonni paterni, Vincenzina e Guerino, che mi hanno viziato come solo i nonni sanno fare. Un ringraziamento a parte va a mio nonno materno, Gaetano, che a causa di una malattia subdola e senza pietà non ha potuto essere qui oggi, e a mia nonna materna Maria Rosaria, che da anni si prende amorevolmente cura di lui nonostante tutto, in un mondo che, sulla scorta di un bieco e meschino individualismo, spinge all'abbandono di chi soffre.

Passando a questioni ben più serie (sto scherzando!), desidero ringraziare i miei amici dell'Abruzzo: Iacopino, Amarildo, Tommaso, Daniele, Qamil e Riccardo (che ormai sarà divenuto uno scozzese, un potenziale mio caro amico Dino Giuffrè). Ringrazio anche i miei amici universitari oltreché compagni di mille sventure: Walid, per avermi sopportato in questi anni ed essermi stato vicino, come nessuno, nel momento del bisogno, Federico, per aver spesso tentato di farmi ragionare in momenti di scarsa lucidità e per esser stato severo quando necessario, Lorenzo, per la sua bontà infinita, Giacomo, per la simpatia e per rappresentare una prova vivente dell'esistenza del

Molise, Andrea, per le belle chiacchierate che ci siamo fatti in questi anni, e tutti coloro con i quali ho più legato nel mio studentato. Voglio anche ringraziare Battiato, Wittgenstein, Beethoven, Sorrentino e tutti coloro che, tramite l'arte, mi rendono possibile distrarmi quando, come spesso accade, là fuori piove. Infine, un particolarissimo ringraziamento va alla Professoressa Anna Rita Pecoraio, che grazie ad un inatteso modo del caso io ho avuto la fortuna di incontrare in un momento cruciale della mia esistenza, e che ha saputo tirarmi fuori dal vicolo cieco in cui mi ero più o meno volontariamente cacciato, trovando in me un valore che mi sfuggiva allora e che, in ottima parte, temo continui a sfuggirmi oggi. Sono consapevole che non potrò mai esserle grato abbastanza. Mi sono riproposto una cosa cui spero di poter tenere fede: da oggi applicherò *la filosofia di San Bernardo: vedere tutto, sopportare molto, correggere una cosa alla volta. Perché se è vero che per essere un buon cristiano bisogna porgere l'altra guancia, è pur vero che Gesù Cristo, con molta intelligenza, di guance ce ne ha date soltanto due. [...]ed io mi difenderò con tutte le mie forze, e le mie forze non sono poche*².

²Il Divo, Paolo Sorrentino, 2008.

Introduzione

Oggetto di questa tesi è la descrizione dell'approssimazione armonica applicata ad un solido cristallino qualsiasi, sia esso un isolante, un conduttore o un semiconduttore. La necessità di introdurre l'approssimazione armonica nello studio dei cristalli nasce dalla seguente considerazione: il modello teorico più semplice che cerchi di descrivere le proprietà fisiche di un solido cristallino è chiamato *modello del cristallo statico*; esso si basa sull'ipotesi che tutti gli atomi che compongono il solido siano rigidamente fissati ciascuno in un ben preciso punto del reticolo; quantunque semplifichi molto la trattazione matematica del problema, una siffatta ipotesi risulta essere efficace al solo scopo di giustificare quelle proprietà fisiche dei metalli che siano determinate in maniera preponderante dal contributo dovuto agli elettroni di conduzione. Per gli isolanti, invece, un modello di *cristallo statico* non può in alcun modo funzionare in maniera soddisfacente. Inoltre, in ogni caso, un simile modello non è assolutamente in grado di giustificare e riprodurre delle evidenze sperimentali incontrovertibili, come le proprietà elastiche dei solidi cristallini, oltretutto la loro capacità di condurre calore ed onde sonore. Di conseguenza, l'approssimazione armonica si basa su un notevole indebolimento dell'ipotesi su cui il modello statico poggia, assumendo che gli atomi siano liberi di vibrare ciascuno attorno alla propria posizione di equilibrio, a patto che l'elongazione massima (o, in altri termini, il massimo spostamento dalla posizione di equilibrio) sia piccola se comparata al passo reticolare del cristallo. Il modello classico che si basa sull'approssimazione armonica prende il nome di *modello del cristallo armonico classico*; attraverso di esso, è possibile riprodurre e giustificare in modo efficace molte delle proprietà dei solidi cristallini, tra cui la propagazione delle onde sonore al loro interno, e permette di ricavare il valore di una quantità termodinamica estremamente importante, ovverosia il *calore specifico a volume costante*, che risulta essere indipendente della temperatura per qualunque solido cristallino che si prenda in considerazione; questo risultato prende il nome di *legge di Dulong-Petit*. Purtroppo, però, questo comportamento del calore specifico a volume costante risulta verificato sperimentalmente solo a temperature molto maggiori di $100K$; a titolo di esempio, per gli isolanti, al di sotto di questa temperatura, il calore specifico varia fortemente in funzione della temperatura stessa elevata al cubo, tendendo ad annullarsi per temperature sempre più prossime allo zero assoluto. Un comportamento simile non è in

nessun modo riproducibile attraverso un modello puramente classico del cristallo armonico. Si rende, quindi, necessario prendere in considerazione la natura quantomeccanica del sistema, costruendo quello che viene definito *modello del cristallo armonico quantistico*, attraverso il quale si può giustificare il reale andamento del calore specifico per basse temperature, introducendo il concetto quantomeccanico di *fonone*. La struttura dell'elaborato è la seguente: nel primo capitolo, una volta enunciati alcuni concetti di base riguardanti i reticoli cristallini, si introduce l'approssimazione armonica, utilizzandola per ricavare la legge di Dulong-Petit ed applicandola esplicitamente per analizzare, innanzitutto, semplici modelli unidimensionali di cristallo e, successivamente, il cristallo tridimensionale, studiando il caso particolare del reticolo cubico a facce centrate. Nel secondo capitolo si introduce la teoria quantistica del cristallo armonico attraverso il concetto di fonone, ricavando successivamente l'espressione esatta del calore specifico (a meno di correzioni anarmoniche, che esulano dagli scopi di questa tesi), di cui si analizza il comportamento nei limiti di alte e basse temperature; si descrivono, poi, i primi due modelli formulati storicamente per giustificare l'andamento del calore specifico, ovverosia i modelli di Debye ed Einstein. Infine, nel terzo ed ultimo capitolo, si mostra un esempio di metodologia sperimentale utile a ricavare informazioni sullo spettro fononico attraverso l'interazione tra un fascio di neutroni ed il cristallo.

Indice

1	Cristallo armonico: approccio classico	2
1.1	Reticolo di Bravais e cella di Wigner-Seitz	2
1.2	Reticolo reciproco e prima zona di Brillouin	4
1.3	L'approssimazione armonica	4
1.4	Calore specifico a volume costante: la legge di Dulong-Petit	6
1.5	Cristalli unidimensionali	9
1.5.1	Catena unidimensionale monoatomica	9
1.5.2	Catena unidimensionale biatomica	14
1.6	Cristalli tridimensionali	17
1.6.1	Reticolo cubico a facce centrate	20
2	Cristallo armonico: approccio quantomeccanico	25
2.1	Teoria quantistica del cristallo armonico	25
2.2	Formula esatta del calore specifico	27
2.2.1	Limite di basse temperature	28
2.2.2	Limite di alte temperature	30
2.3	Calore specifico per temperature intermedie: modelli di Debye ed Einstein	30
2.3.1	Modello di Debye	31
2.3.2	Modello di Einstein	33
3	Misura dello spettro fononico e scattering da neutroni	36
3.1	Considerazioni generali	36
3.2	Scattering da neutroni	37
A	Approssimazione armonica: procedura matematica	44
B	Catena lineare monoatomica: complementi	46
C	Teoria quantistica del cristallo armonico	48

Capitolo 1

Cristallo armonico: approccio classico

1.1 Reticolo di Bravais e cella di Wigner-Seitz

All'interno di un solido cristallino la disposizione degli atomi (o degli ioni) nello spazio risulta essere estremamente regolare. Allo scopo di descrivere matematicamente in modo efficace una simile regolarità strutturale, risulta utile introdurre il concetto di *reticolo di Bravais*. Esso è definito come l'insieme discreto e illimitato dei punti dello spazio i cui vettori posizione \mathbf{R} risultano della seguente forma:

$$\mathbf{R} = n_1\mathbf{a}_1 + n_2\mathbf{a}_2 + n_3\mathbf{a}_3, \quad (1.1)$$

dove i vettori \mathbf{a}_1 , \mathbf{a}_2 e \mathbf{a}_3 sono detti *vettori primitivi*, ovverosia tre vettori linearmente indipendenti che generano l'intero *reticolo di Bravais*. I coefficienti n_1 , n_2 ed n_3 , che compaiono nella combinazione lineare (1.1), assumono tutti i possibili valori interi: ad ogni possibile terna di tali valori è associato uno e un solo punto del *reticolo di Bravais*. Non è difficoltoso comprendere che la scelta delle possibili terne di *vettori primitivi* sia tutt'altro che unica: di conseguenza siamo di fronte ad un'infinità di scelte non equivalenti (come mostrato in figura 1.1). Ad ogni punto del *reticolo di Bravais* può essere associato un parallelepipedo avente come spigoli i vettori \mathbf{a}_1 , \mathbf{a}_2 e \mathbf{a}_3 e di volume $V = |\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{a}_2 \wedge \mathbf{a}_3|$. Tale parallelepipedo rappresenta soltanto la più semplice delle possibili scelte della *cella primitiva del reticolo*, definita come un qualunque volume di spazio di forma qualsiasi che, traslato lungo un qualunque *vettore primitivo*, riempia il volume dell'intero reticolo senza sovrapposizioni alcune e senza lasciare spazi vuoti. Si può facilmente dimostrare che il volume della *cella primitiva* risulti indipendente dalla forma che essa possiede, e quindi dalla nostra arbitraria scelta. Purtroppo però la scelta del parallelepipedo, seppur semplice ed intuitiva, ha quasi sempre lo svantaggio di non rispecchiare tutte le proprietà di simmetria del *reticolo di Bravais* che si intende modellizzare. Risulta, quindi, molto più conveniente scegliere una *cella primitiva* che possieda questa proprietà. La scelta più comune ricade su quella che viene chiamata

cella di Wigner-Seitz, definita come la regione di spazio, attorno ad un punto del reticolo, che sia più vicina a tale punto di qualsiasi altro punto del reticolo. Poiché in questa definizione non c'è nulla che faccia riferimento alla particolare scelta dei *vettori primitivi* del reticolo, la *cella di Wigner-Seitz* rispecchia pienamente le proprietà di simmetria del corrispondente *reticolo di Bravais*. Un esempio di cella di Wigner-Seitz è mostrato in figura 1.2.

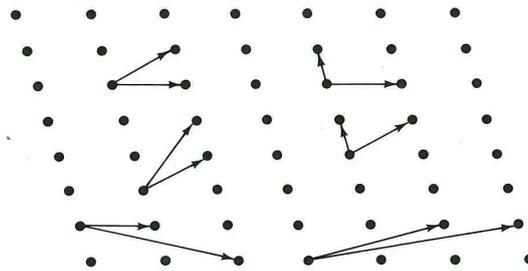


Figura 1.1: Alcuni esempi di possibili scelte di coppie di vettori primitivi che modellizzano un reticolo bidimensionale (chiamato formalmente *rete*)[1].

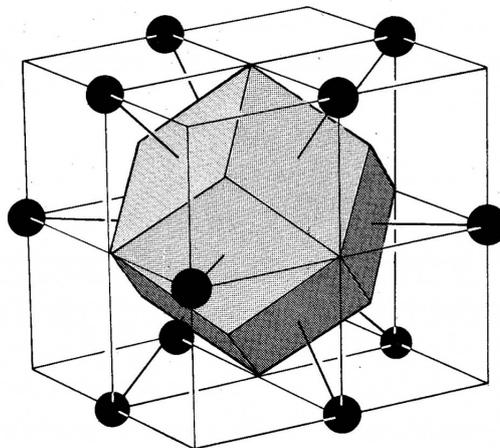


Figura 1.2: Cella di Wigner-Seitz di un reticolo di Bravais di forma cubica a facce centrate [1]. Tale cella ha la forma di un dodecaetro rombico.

1.2 Reticolo reciproco e prima zona di Brillouin

Oltre ai vettori \mathbf{R} (cioè le distinte sedi reticolari), ci sono altre proprietà del solido che godono della medesima periodicità del *reticolo di Bravais* e che, quindi, possono essere studiate attraverso l'analisi di Fourier. Perciò risulta utile introdurre il concetto di *reticolo reciproco*. Dati un *reticolo di Bravais* ed un'onda piana $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$, si definisce *reticolo reciproco* di un certo *reticolo di Bravais* \mathbf{R} l'insieme discreto e illimitato di tutti i vettori d'onda \mathbf{K} appartenenti ad onde piane che abbiano la stessa periodicità del *reticolo di Bravais* medesimo. In termini analitici, i vettori d'onda \mathbf{K} rispettano la condizione:

$$e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{R}} = 1 \quad (1.2)$$

per ogni vettore \mathbf{R} del *reticolo di Bravais* e hanno la seguente forma:

$$\mathbf{K} = m_1\mathbf{v}_1 + m_2\mathbf{v}_2 + m_3\mathbf{v}_3, \quad (1.3)$$

in cui i coefficienti m_i assumono tutti i possibili valori interi. Il *reticolo reciproco* non è altro che un *reticolo di Bravais* definito sullo spazio dei vettori d'onda (noto anche come spazio di Fourier o spazio reciproco). Per questa ragione, per esso valgono le stesse considerazioni enunciate nel precedente paragrafo. In particolare, il volume di una *cella primitiva* vale $|\mathbf{v}_1 \cdot \mathbf{v}_2 \wedge \mathbf{v}_3| = \frac{(2\pi)^3}{V}$, dove V è il volume della *cella primitiva* del corrispondente *reticolo di Bravais*. Infine, la *cella di Wigner-Seitz* del *reticolo reciproco* viene definita *prima zona di Brillouin*, e si rivelerà molto utile per lo studio delle vibrazioni atomiche che effettueremo in questa trattazione.

1.3 L'approssimazione armonica

In molti modelli formulati nell'ambito della fisica dello stato solido, per semplificare i calcoli ed alleggerire la trattazione, si preferisce utilizzare un'approssimazione che consiste nel considerare gli atomi (o gli ioni)¹ fissati rigidamente a ciascun punto di un *reticolo di Bravais*. Questa approssimazione porta alla formulazione di quello che viene definito *modello del cristallo statico*. Un simile modello però, nonostante i suoi numerosi successi nella predizione e giustificazione di diverse proprietà dei metalli (i cui comportamenti sono spesso dominati dagli elettroni di conduzione), non può essere applicato in modo proficuo agli isolanti. Per questa e svariate altre ragioni² sorge,

¹Nonostante nel contesto di questa trattazione, allo scopo di alleggerirla, si parli sempre e solo di atomi o ioni salvo avviso contrario, è opportuno tener presente che un qualunque sito reticolare può anche essere sede di una struttura formata da più atomi (o ioni), come accade, ad esempio, nel caso dello ioduro di cesio (CsI). Una tale struttura, che si ripete regolarmente nello spazio, è chiamata *base*.

²A titolo di esempio, non risulta spiegabile il comportamento del calore specifico degli isolanti e, per quanto riguarda i metalli, l'andamento del calore specifico in regime di bassa temperatura. Non risultano, inoltre, spiegabili sia l'elasticità di un solido sia il meccanismo di propagazione del suono e del calore al suo interno.

quindi, la necessità di lasciar cadere, o indebolire, le ipotesi su cui questo modello si fonda.

Il *modello dinamico* di cristallo che ci si appresta a costruire poggia sulle seguenti più deboli ipotesi:

- Ogni sito reticolare corrisponde alla *posizione di equilibrio* di un atomo (o di uno ione), non più alla sua *posizione esatta*: attorno a tale posizione di equilibrio l'atomo è libero di oscillare ed essa ne rappresenta solo la posizione media;
- La deviazione massima dalla posizione di equilibrio è piccola se paragonata alla distanza interatomica;

Il combinato disposto di queste due ipotesi conduce alla cosiddetta *approssimazione armonica*. Indicando con $\mathbf{r}(\mathbf{R})$ la *posizione esatta* di un atomo con posizione di equilibrio \mathbf{R} , si ottiene che:

$$\mathbf{r}(\mathbf{R}) = \mathbf{R} + \mathbf{q}(\mathbf{R}), \quad (1.4)$$

in cui $\mathbf{q}(\mathbf{R})$ indica il discostamento dell'atomo dalla posizione di equilibrio situata in \mathbf{R} . Sia $\phi(\mathbf{r})$ una funzione che descrive il potenziale di interazione tra una qualunque coppia di atomi situati nel reticolo³. Il potenziale reticolare può essere espresso nel modo seguente:

$$V = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{R}\mathbf{R}'} \phi(\mathbf{R} - \mathbf{R}' + \mathbf{q}(\mathbf{R}) - \mathbf{q}(\mathbf{R}')). \quad (1.5)$$

La sommatoria è estesa a tutte le possibili coppie di sedi reticolari per le quali $\mathbf{R} \neq \mathbf{R}'$. Il potenziale dipende, dunque, soltanto dalle funzioni $\mathbf{q}(\mathbf{R})$ e, per questa ragione, risulta conveniente sceglierle come coordinate canoniche che descrivano efficacemente il sistema fisico che stiamo analizzando. L'intero sistema dinamico risulta, quindi, essere descritto dalla hamiltoniana:

$$H = \sum_{\mathbf{R}} \frac{\mathbf{P}(\mathbf{R})^2}{2M} + V, \quad (1.6)$$

in cui M è la massa atomica e $\mathbf{P}(\mathbf{R})$ rappresenta il momento canonico⁴ associato alla coordinata canonica $\mathbf{q}(\mathbf{R})$. A questo punto si rende necessario usufruire dell'*approssimazione armonica*: essa consiste nello sviluppare in *serie di Taylor* il potenziale V e nell'arrestare lo sviluppo al secondo ordine nelle variabili canoniche $\mathbf{q}(\mathbf{R})$ trascurando, in virtù delle ipotesi alla base del modello, tutti i termini di ordine superiore. Poiché il termine lineare dello *sviluppo di Taylor* risulta essere identicamente nullo, si ottiene che il potenziale possa esprimersi come⁵:

$$V = V^{eq} + V^{arm}, \quad (1.7)$$

³Ad esempio il potenziale di Lennard-Jones 12-6.

⁴Il momento canonico coincide con il momento lineare dell'atomo.

⁵Si rimanda comodamente all'Appendice A per ulteriori dettagli e richiami matematici.

dove V^{arm} ha la seguente espressione:

$$V^{arm} = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{R}\mathbf{R}'_{\mu\nu}} q_{\mu}(\mathbf{R}) D_{\mu\nu}(\mathbf{R} - \mathbf{R}') q_{\nu}(\mathbf{R}'), \quad (1.8)$$

in cui i coefficienti della matrice $\mathbf{D}(\mathbf{R} - \mathbf{R}')$ sono dati da:

$$D_{\mu\nu}(\mathbf{R} - \mathbf{R}') = \left. \frac{\partial V}{\partial q_{\mu}(\mathbf{R}) \partial q_{\nu}(\mathbf{R}')} \right|_{q=0}, \quad (1.9)$$

con $\mu, \nu = x, y, z$.

1.4 Calore specifico a volume costante: la legge di Dulong-Petit

Costruito il nostro modello di *crystallo armonico classico*, si pone il problema di calcolare il suo *calore specifico a volume costante*. Innanzitutto esplicitiamo, per semplificare la lettura, la *funzione hamiltoniana* del sistema, che contiene tutta la fisica del nostro modello armonico di crystallo:

$$H = \sum_{\mathbf{R}} \frac{\mathbf{P}(\mathbf{R})^2}{2M} + \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{R}\mathbf{R}'} \mathbf{q}(\mathbf{R}) \mathbf{D}(\mathbf{R} - \mathbf{R}') \mathbf{q}(\mathbf{R}'), \quad (1.10)$$

in cui le *coordinate canoniche* sono date dalle funzioni $\mathbf{q}(\mathbf{R})$ e dai *momenti canonici* ad esse associati $\mathbf{P}(\mathbf{R})$. Supponendo, per semplicità di trattazione, che il nostro crystallo sia monoatomico e che il numero di atomi sia pari ad N , otteniamo un totale di $2N$ *coordinate canoniche* utili a descrivere il sistema. L'hamiltoniana (1.10) dipende quadraticamente dalle coordinate e dai momenti coniugati (in altri termini, essa è una *funzione omogenea di grado due* nelle variabili canoniche⁶). Il valore del calore specifico a volume costante può essere ricavato a partire dalle leggi della meccanica statistica attraverso la seguente formula:

$$c_v = \left. \frac{1}{V} \frac{\partial E}{\partial T} \right|_V, \quad (1.11)$$

dove E rappresenta l'energia termica media del reticolo cristallino. Inoltre, dal punto di vista della meccanica statistica, il crystallo risulta essere un *ensemble statistico canonico*, in quanto sia il numero di atomi che lo compongono N sia il volume V sono mantenuti costanti ed il sistema si trova all'equilibrio termico con un reservoir esterno, con cui è libero di scambiare calore, alla temperatura $T^{eq} = T$. La distribuzione di

⁶Sia f una funzione di n variabili. Si dice che f è omogenea di grado k se risulta verificata la seguente condizione: $f(\alpha x_1, \alpha x_2, \dots, \alpha x_n) = \alpha^k f(x_1, x_2, \dots, x_n) \forall \alpha > 0$. Nel nostro caso $k = 2$.

probabilità che descrive un ensemble canonico è chiamata *distribuzione di probabilità canonica*; essa è definita sull'ipervolume dello *spazio delle fasi* $2N$ -dimensionale accessibile al punto rappresentativo del sistema e risulta data dalla seguente espressione:

$$\rho_c(\mathbf{q}(\mathbf{R}), \mathbf{P}(\mathbf{R})) = \frac{e^{-\beta H(\mathbf{q}(\mathbf{R}), \mathbf{P}(\mathbf{R}))}}{Z_N}, \quad (1.12)$$

in cui Z_N è una costante di normalizzazione chiamata *funzione di partizione canonica* ed è data da:

$$Z_N(V, T) = \int_{\Gamma} d\Omega e^{-\beta H(\mathbf{q}(\mathbf{R}), \mathbf{P}(\mathbf{R}))}, \quad (1.13)$$

in cui $d\Omega$ rappresenta l'elemento infinitesimo di volume nello spazio delle fasi per un sistema composto da un numero N fissato di particelle identiche e Γ è l'intero volume accessibile al sistema nel medesimo spazio. Ad un sistema canonico si può, quindi, applicare efficacemente il *teorema di equipartizione dell'energia*. Data una qualunque variabile canonica ξ_i , risulta sussistere che [3]:

$$\int_{\Gamma} \xi_i \frac{\partial H}{\partial \xi_i} \rho_c d\Omega = \left\langle \xi_i \frac{\partial H}{\partial \xi_i} \right\rangle_c = k_b T \quad (1.14)$$

in cui $k_b = 1,3806488(13) \cdot 10^{-23} JK^{-1}$ è la *costante di Boltzmann*. Γ rappresenta ancora il volume dello spazio delle fasi accessibile al punto rappresentativo del sistema fisico e $d\Omega$ è un elemento infinitesimo di tale volume. Sfruttando il *teorema di Eulero sulle funzioni omogenee*⁷, nel caso in cui $k = 2$, si ottiene immediatamente:

$$2 \langle H \rangle = \sum_{\mathbf{R}} \sum_{i=1}^3 \left[\left\langle q_i(\mathbf{R}) \frac{\partial H}{\partial q_i(\mathbf{R})} \right\rangle + \left\langle P_i(\mathbf{R}) \frac{\partial H}{\partial P_i(\mathbf{R})} \right\rangle \right], \quad (1.15)$$

da cui si ricava, senza troppa fatica, l'espressione del valore medio dell'energia termica del cristallo:

$$E = \langle H \rangle = 3Nk_b T. \quad (1.16)$$

Il *calore specifico a volume costante*, dunque, ha la seguente espressione, nota come *legge di Dulong-Petit*:

$$c_v = \frac{1}{V} \frac{\partial E}{\partial T} \Big|_V = 3 \frac{N}{V} k_b = 3nk_b, \quad (1.17)$$

dove n indica semplicemente la densità volumetrica di atomi del reticolo.

⁷Sia f una funzione scalare omogenea di grado k sufficientemente regolare. Allora sussiste la seguente relazione: $\sum_{i=1}^n x_i \frac{\partial f}{\partial x_i} = kf(x_1, \dots, x_n)$.

Come è evidente, il *calore specifico*, fissato il valore di n , risulta essere costante in funzione della temperatura. Tuttavia, invocando leggi generali della meccanica statistica, per una trasformazione isocora che vada da uno stato a temperatura $T = 0$ ad uno stato a temperatura T generica, la variazione di entropia del sistema risulta data da:

$$\Delta S = S(T) - S(0) = \int_0^T \frac{\delta Q}{T} = \int_0^T \frac{C_v}{T} dT \quad (1.18)$$

in cui C_v indica il calore specifico *molare* a volume costante. Ciò sussiste in quanto dal primo principio della termodinamica si ricava facilmente che:

$$\delta Q = \tilde{n}c_v dT = C_v dT \quad (1.19)$$

in cui \tilde{n} indica il numero di moli di solido cristallino. Di conseguenza, se c_v risulta indipendente dalla temperatura, si può scrivere:

$$\Delta S = C_v \int_0^T \frac{dT}{T}. \quad (1.20)$$

Questo integrale generalizzato diverge irrimediabilmente a causa dell'estremo inferiore di integrazione. L'unico modo per evitare questa divergenza consiste nel pensare che C_v sia una funzione dipendente dalla temperatura, al contrario di ciò che la legge di Dulong-Petit afferma, e che tenda a zero, per $T \rightarrow 0$, in modo sufficientemente rapido da controbilanciare la divergenza del rapporto $1/T$; in altri termini, la legge di Dulong-Petit non può essere valida per basse temperature. Gli esperimenti mostrano inequivocabilmente che il calore specifico si comporta proprio in questo modo. Infatti, sperimentalmente, la *legge di Dulong-Petit* risulta verificata in maniera accurata solo per temperature superiori a $100K$. Ad esempio, avvicinandoci allo zero assoluto, per gli isolanti il *calore specifico* mostra un andamento proporzionale a T^3 e tende ad annullarsi per $T \rightarrow 0$ (vedi figura 1.3). Un simile comportamento non è in alcun modo giustificabile classicamente, ma lo diviene solo tenendo in considerazione la natura quantomeccanica del sistema. Il modello classico del nostro reticolo cristallino monoatomico, pur non riuscendo a riprodurre i dati sperimentali per temperature al di sotto di $T = 100K$, è interessante di per se stesso per la seguente ragione: essendo l'hamiltoniana (1.10) quadratica sia nelle coordinate sia nei momenti, essa rappresenta un caso particolare del problema classico delle *piccole oscillazioni*. La soluzione di un tale problema, che descrive *in toto* la dinamica del nostro reticolo cristallino, è data dalla sovrapposizione (o combinazione lineare) di $3N$ *modi normali di oscillazione*, ed una siffatta descrizione ha l'incomparabile pregio di poter essere facilmente sfruttata per costruire una *teoria quantomeccanica del cristallo armonico* che spieghi in modo efficace l'andamento del calore specifico a volume costante in funzione della temperatura del cristallo. La procedura di costruzione di questa teoria quantomeccanica del cristallo sarà ampiamente descritta nel prossimo capitolo.

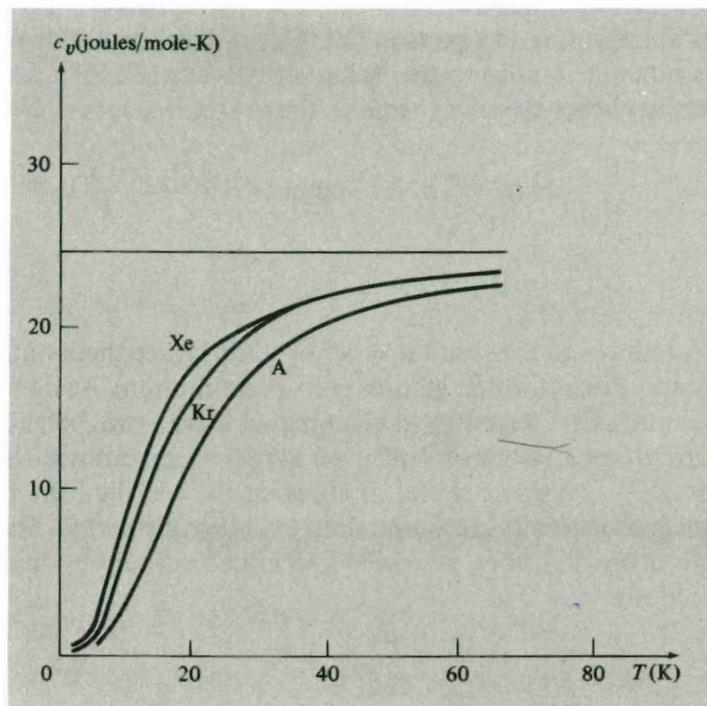


Figura 1.3: Andamento sperimentale del calore specifico per solidi monoatomici di argon (A), kripton (Kr) e xenon (Xe) in funzione della temperatura [1]. La linea orizzontale rappresenta l'andamento del calore specifico previsto dalla *legge di Dulong-Petit*.

1.5 Cristalli unidimensionali

Chiaramente, un solido cristallino possiede una struttura tridimensionale, ma una buona parte delle sue proprietà fisiche può essere facilmente interpretata ed estrapolata a partire dall'analisi di semplici modelli unidimensionali. Inoltre, la natura unidimensionale di questi modelli è anche utile per poter avere un'idea visiva di come gli atomi del reticolo si muovano l'uno rispetto all'altro, oscillando ciascuno attorno alla propria posizione di equilibrio, per ogni caratteristico *modo normale di oscillazione*. Tutto ciò facilita, senza alcun dubbio, la comprensione di come si manifesti il moto vibrazionale collettivo degli atomi di un cristallo tridimensionale.

1.5.1 Catena unidimensionale monoatomica

Il modello unidimensionale più semplice possibile è quello costituito da una catena di atomi uguali tra loro, di massa M , tutti posizionati a distanza a l'uno dall'altro. Il *reticolo di Bravais* che modella la catena ha la forma: $\mathbf{R} = na$, con n intero.

Chiamiamo $q(na)$ lo spostamento dell' n -esimo atomo del reticolo dalla sua posizione di equilibrio situata in na . Assumiamo, in un primo momento, che ciascun atomo possa interagire in modo significativo solo con i due atomi immediatamente vicini ad esso. Successivamente abbandoneremo questa assunzione in favore di un'altra ipotesi ben più realistica. Sia $\phi(x)$ il potenziale di interazione tra coppie di atomi vicini. Il potenziale del cristallo assume la seguente forma:

$$V^{arm} = \frac{1}{2}K \sum_n [q(na) - q([n+1]a)]^2, \quad (1.21)$$

dove $K = \phi''(x)$. Si ottengono, quindi, le seguenti equazioni del moto (per ogni n):

$$M\ddot{q}(na) = -\frac{\partial V^{arm}}{\partial q(na)} = -K[2q(na) - q([n-1]a) - q([n+1]a)]. \quad (1.22)$$

Le equazioni (1.22) ci dicono che ogni atomo si comporta come se fosse connesso ai due atomi vicini tramite una molla di costante elastica K e priva di massa. Una simile analogia possiede certamente il pregio di fornire una visione semplice della dinamica del sistema (vedi figura 1.4).



Figura 1.4: Assumendo che ciascun atomo interagisca significativamente solo con gli atomi ad esso immediatamente vicini, si ottiene un modello semplice in cui gli atomi sono legati tra loro attraverso delle molle di costante elastica fissata e prive di massa [1].

Se la catena non è considerata infinita, ma contiene un numero N finito di atomi, si rende necessario specificare le opportune condizioni al contorno, ovvero sia le equazioni del moto cui gli atomi presenti alle due estremità della catena obbediscono. Tuttavia, essendo N molto grande (almeno dell'ordine di $10^7/10^8$ atomi), il comportamento degli atomi agli estremi della catena è del tutto ininfluenza e trascurabile. Detto in altri termini, il moto degli atomi all'interno della catena non è significativamente influenzato dalla condizione imposta agli estremi. Di conseguenza, conviene imporre condizioni al contorno che semplifichino la trattazione matematica del problema. La condizione al contorno che provveda alla bisogna prende il nome di *condizione di Born-von Karman*. Sfruttando l'analogia delle masse M collegate da molle ideali, questa condizione consiste semplicemente nel collegare i due atomi agli estremi della catena tramite una nuova molla (pur sempre ideale) e si esplica matematicamente nel modo seguente:

$$q([N+1]a) = q(a); \quad q(0) = q(Na). \quad (1.23)$$

La catena quindi viene di fatto chiusa ad anello portando a coincidere i suoi due estremi. Cerchiamo una soluzione di onda piana:

$$q(na, t) = Ae^{i(kna - \omega t)}. \quad (1.24)$$

L'effetto della *condizione al contorno di Born-von Karman* è quello di selezionare un insieme discreto di vettori d'onda ammessi per la soluzione d'onda piana (1.24). Tali vettori d'onda k rispettano la condizione:

$$e^{iNka} = 1, \quad (1.25)$$

da cui si ottiene facilmente:

$$k = \frac{2\pi}{a} \frac{n}{N}, \quad (1.26)$$

dove n è un numero intero. I vettori d'onda k , quindi, sono equispaziati e distano $\frac{2\pi}{aN}$. Si può immediatamente notare come traslare di $\frac{2\pi}{a}$ i vettori d'onda k lasci inalterata la (1.24). Ciò implica che ci siano soltanto N *modi normali*, associati ai distinti valori di k , che producano soluzioni fisicamente distinguibili: due onde piane i cui vettori d'onda differiscano di un multiplo intero della quantità $\frac{2\pi}{a}$ producono la stessa oscillazione degli atomi, anche se le due onde possono avere frequenze diverse ed essere, quindi, distinguibili (vedi figura 1.5). In altri termini, esse non sono soluzioni linearmente indipendenti. I *modi normali di oscillazione linearmente indipendenti* sono quelli che producono soluzioni fisicamente non equivalenti. Di conseguenza, possiamo studiare il problema limitandoci a considerare solo quei vettori d'onda associati agli N *modi normali* indipendenti che abbiano valore minimo, cioè restringerci a valori dei vettori d'onda confinati nella *prima zona di Brillouin*, che nel caso unidimensionale diviene l'insieme $K = \{k \in \mathbb{R} : [-\frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a}]\}$. Sostituendo la (1.24) nella (1.22) si ottiene facilmente:

$$-M\omega^2 e^{i(kna - \omega t)} = -2K(1 - \cos ka) e^{i(kna - \omega t)}, \quad (1.27)$$

da cui si ricava, con semplici calcoli:

$$\omega(k) = \sqrt{\frac{2K(1 - \cos ka)}{M}} = 2\sqrt{\frac{K}{M}} \left| \sin\left(\frac{ka}{2}\right) \right|. \quad (1.28)$$

Le soluzioni delle equazioni del moto sono date dalla parte reale o immaginaria della (1.24), che può consistere in una funzione avente andamento sinusoidale o cosinusoidale nell'argomento $kna - \omega t$. La relazione (1.28), che lega la frequenza al modulo del vettore d'onda, è chiamata *relazione di dispersione*. Il suo andamento è rappresentato in figura 1.6; la curva è rappresentata con continuità, sebbene l'insieme dei valori di k permessi sia discreto. La grandezza del numero N , infatti, fa in modo che lo spaziamento tra i vari valori di k risulti molto piccolo se paragonato alla larghezza della *prima zona di Brillouin*. Le onde che sono soluzioni delle equazioni del moto (1.22) si

propagano attraverso il solido con una *velocità di fase* $v_f = \frac{\omega(k)}{k}$ ed una *velocità di gruppo* $v_g = \frac{d\omega(k)}{dk}$. La *velocità di fase* rappresenta la velocità di una singola componente monocromatica del pacchetto d'onde; la *velocità di gruppo*, invece, rappresenta la velocità con cui si propaga l'onda di deformazione del pacchetto e, quindi, la sua energia. Tali velocità assumono, in generale, valori diversi. Appare evidente la sussistenza di una relazione lineare tra ω e k in regime di lunghezze d'onda grandi, se paragonate alla distanza interatomica. Conseguentemente, in tale regime, è immediato verificare che velocità di fase e di gruppo coincidono; quindi, in regime di grandi lunghezze d'onda, il legame che intercorre tra frequenza e vettore d'onda è lo stesso che caratterizza le onde acustiche e le onde elettromagnetiche. Il solido cristallino si comporta, per piccoli valori di k , come un *mezzo non dispersivo*: il pacchetto d'onde non si sparpaglia e tutte le onde monocromatiche che lo compongono si muovono alla medesima velocità. Il legame lineare tra ω e k è espresso dalla seguente formula:

$$\omega(k) = a\sqrt{\frac{K}{M}}|k|. \quad (1.29)$$

Aumentando il valore di k , tuttavia, il solido cristallino diventa gradualmente sempre più *dispersivo*, e la relazione lineare tra ω e k non è più verificata. In questo regime, per k fissato, la velocità di gruppo risulta strettamente minore della velocità di fase e diminuisce gradualmente fino ad annullarsi sul bordo della *prima zona di Brillouin*, poiché la tangente alla curva di dispersione nei punti $k = \pm\frac{\pi}{a}$ è orizzontale (vedi figura 1.6).

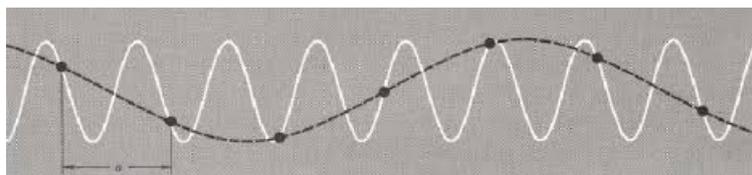


Figura 1.5: Esempio di come due modi normali non indipendenti producano lo stesso fenomeno oscillatorio [2]. L'onda tratteggiata ha una lunghezza d'onda doppia rispetto a quella continua. Restringere la trattazione alla prima zona di Brillouin significa selezionare il valore di k più basso, ovvero sia quello dell'onda tratteggiata.

Se adesso lasciassimo cadere l'ipotesi che ogni atomo interagisca solo con i due atomi immediatamente vicini, e facessimo in modo che ogni atomo possa interagire significativamente con tutti gli altri atomi appartenenti al reticolo, giugheremmo ad un risultato analogo. Fissato l'atomo nella posizione na , sia ma la posizione, al variare di m nell'insieme dei numeri interi escluso lo zero, di tutti gli altri atomi rispetto a quello

in posizione na . La nuova relazione di dispersione è data da⁸:

$$\omega(k) = 2 \sqrt{\sum_{m>0} K_m \frac{\sin^2(\frac{mka}{2})}{M}}, \quad (1.30)$$

che, in regime di grandi lunghezze d'onda, approssimando la funzione seno per piccoli valori del suo argomento, diviene:

$$\omega(k) = a \sqrt{\sum_{m>0} \frac{m^2 K_m}{M}} |k|, \quad (1.31)$$

a patto che la serie $\sum_{m>0} K_m m^2$ converga. Anche in questo caso, quindi, per grandi lunghezze d'onda il solido si comporta come un mezzo *non dispersivo*. Inoltre il valore della velocità di gruppo del pacchetto d'onda continua ad annullarsi sul bordo della prima zona di Brillouin.

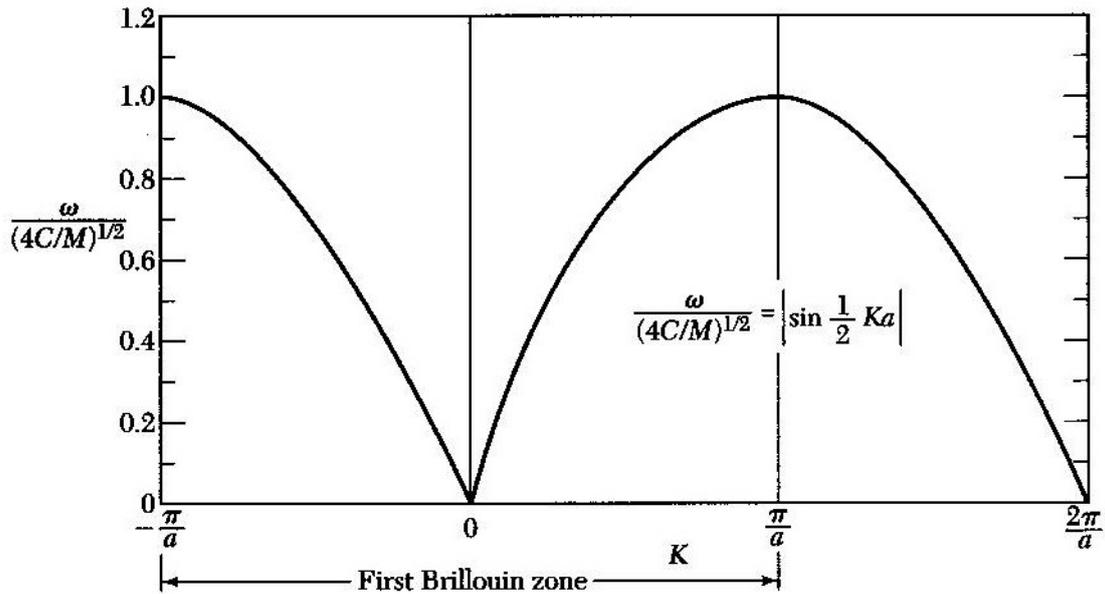


Figura 1.6: Curva di dispersione per una catena unidimensionale monoatomica [2]. La retta tangente alla curva nei punti $k = \pm \frac{\pi}{a}$ è orizzontale. Inoltre, in regime di piccoli vettori d'onda k , l'andamento della curva è praticamente lineare.

⁸Si rimanda all'appendice B per ulteriori dettagli matematici.

1.5.2 Catena unidimensionale biatomica

Come secondo esempio di modello unidimensionale tratteremo il caso di una catena in cui una singola *cella elementare* contiene due atomi distinti, di masse rispettivamente M_1 ed M_2 . Gli atomi di massa M_1 saranno posizionati nei siti reticolari tali che $\mathbf{R} = na$ con n intero, e quelli di massa M_2 nelle posizioni di $\mathbf{R} + d$. Assumiamo, per fissare le idee, che $M_2 > M_1$. Un simile modello rappresenta uno dei più semplici esempi di cristallo con *base poliatomica* e, per questa ragione, può essere utile per comprendere ad un livello più semplice questa nuova caratteristica strutturale dei solidi cristallini. Siano $q_1(na)$ e $q_2(na)$ gli spostamenti dalla posizione di equilibrio degli atomi di massa rispettivamente M_1 ed M_2 appartenenti alla n -esima *cella primitiva* del reticolo. Anche in questo caso, supponiamo che solo l'interazione tra coppie di atomi immediatamente vicini incida significativamente sull'energia potenziale del solido. Assumeremo inoltre, per semplicità di trattazione, che le costanti che caratterizzano le interazioni atomiche siano tutte uguali tra loro e le indicheremo con K . Le equazioni del moto sono le seguenti:

$$\begin{cases} M_1 \ddot{q}_1(na) = -K [(q_1(na) - q_2(na)) + (q_1(na) - q_2([n-1]a))] \\ M_2 \ddot{q}_2(na) = -K [(q_2(na) - q_1(na)) + (q_2(na) - q_1([n+1]a))] \end{cases} \quad (1.32)$$

Ancora una volta, applichiamo la *condizione al contorno di Born-von Karman* (discretizzando nuovamente l'insieme dei valori di k permessi) e andiamo alla ricerca dei *modi normali* di vibrazione del cristallo imponendo soluzioni d'onda piana al sistema di equazioni (1.32):

$$\begin{cases} q_1(na) = Ae^{nka - \omega t} \\ q_2(na) = Be^{nka - \omega t} \end{cases} \quad (1.33)$$

A e B sono le due ampiezze d'onda. Inserendo le (1.33) nella (1.32) si ottiene, con semplici calcoli, il seguente sistema di equazioni:

$$\begin{cases} -M_1 \omega^2 A = -K [-(B - A) - (Be^{-i2ka} - A)] \\ -M_2 \omega^2 B = -K [(B - A) + (B - Ae^{i2ka})] \end{cases} \quad (1.34)$$

Il sistema (1.34) ammette soluzione se e solo se il determinante della matrice dei coefficienti, nelle variabili A e B , è nullo, ovvero:

$$\begin{vmatrix} M_1 \omega^2 - 2K & K + e^{-i2ka} \\ K + e^{i2ka} & M_2 \omega^2 - 2K \end{vmatrix} = 0. \quad (1.35)$$

Il calcolo conduce alle seguenti due *relazioni di dispersione*:

$$\omega_{\pm}^2(k) = \frac{K}{M_1 M_2} \left[M_1 + M_2 \pm \sqrt{M_1^2 + M_2^2 + 2M_1 M_2 \cos(ka)} \right], \quad (1.36)$$

i cui andamenti in funzione di k sono mostrati in figura 1.8. La curva associata al segno $-$ nella (1.36) è detta *branca acustica*, mentre quella associata al segno $+$ è chiamata *branca ottica*. La *branca acustica* ha il medesimo comportamento riscontrato nel caso della catena lineare monoatomica precedentemente descritto. Infatti, restringendoci al regime di piccoli vettori d'onda, utilizzando l'approssimazione $\cos(ka) \simeq 1 - (ka)^2/2$, si ottiene la seguente relazione lineare tra ω e k :

$$\omega^2(k) \simeq \frac{K}{2(M_1 + M_2)} k^2 a^2. \quad (1.37)$$

Ancora una volta, per piccoli valori di k , il cristallo è un mezzo *non dispersivo*. Per la *branca acustica* risulta $A = B$, e gli atomi che costituiscono ciascuna *cella elementare* risultano oscillare in fase ciascuno attorno alla propria posizione di equilibrio, anche se con velocità diverse, dovute alla differenza tra le masse atomiche coinvolte. Il nome di *branca acustica* deriva dal fatto che la relazione (1.37) descrive la propagazione di onde sonore attraverso il corpo del cristallo. Infatti, gli atomi si muovono longitudinalmente nella stessa direzione insieme al loro centro di massa, esattamente come accade per le onde sonore. Infine, sul bordo della *zona di Brillouin* (cioè per $k = \pm \frac{\pi}{a}$), si ottiene:

$$\omega^2 = \frac{2K}{M_2}. \quad (1.38)$$

La *branca ottica*, invece, per piccoli valori di k , porta alla seguente relazione di dispersione:

$$\omega^2 \simeq 2K \left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right). \quad (1.39)$$

In questo caso si ottiene che $A = -B$ e gli atomi appartenenti alla medesima *cella elementare* si muovono in opposizione di fase (restando fisso il loro centro di massa), pur sempre non alle stesse velocità per la stessa ragione espressa in precedenza. Tale branca è detta *ottica* in virtù del fatto che, se gli atomi di una stessa cella possiedono cariche elettriche diverse, si genera un *momento di dipolo elettrico* che può accoppiarsi ad un campo elettromagnetico che investa il solido cristallino. Un moto descritto dalla branca ottica può, quindi, essere eccitato utilizzando onde elettromagnetiche (vedi figura 1.7). Sul bordo della *zona di Brillouin* la frequenza assume il valore seguente:

$$\omega^2 = \frac{2K}{M_1}. \quad (1.40)$$

Di conseguenza, risulta essere presente una *banda di frequenze*, comprese tra i valori $\sqrt{2K/M_2}$ e $\sqrt{2K/M_1}$, non permesse all'interno del cristallo. In ultima istanza, conviene far notare come, nel caso in cui $M_1 = M_2$, si ricada esattamente nella *relazione di dispersione* ricavata nel caso della catena unidimensionale monoatomica. In tal caso inoltre, com'è evidente dall'ispezione delle (1.40) e (1.38), il *gap di frequenze proibite* si chiude.

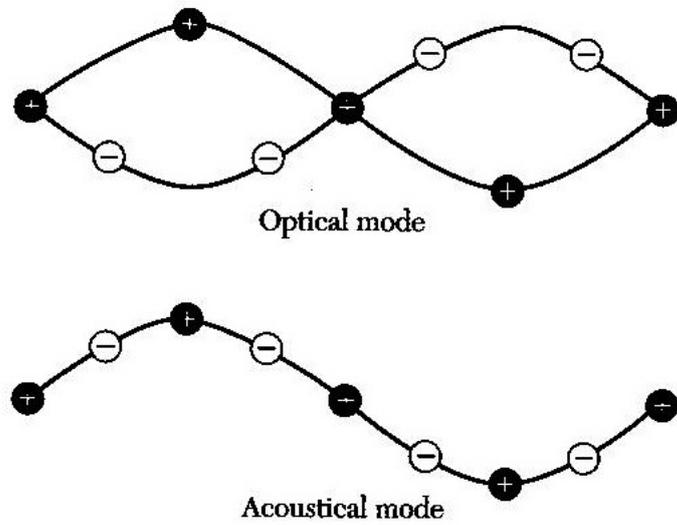


Figura 1.7: Modi normali acustici ed ottici a confronto [2]. Nella figura in alto è raffigurato un modo ottico di oscillazione, in cui gli atomi colorati in nero oscillano in controfase rispetto agli atomi colorati in bianco. Nella figura in basso è raffigurato un modo acustico di oscillazione, in cui gli atomi colorati in nero si muovono in concordanza di fase con gli atomi colorati di bianco. Per perseguire una maggiore chiarezza visiva, entrambe le figure rappresentano oscillazioni trasversali anziché longitudinali.

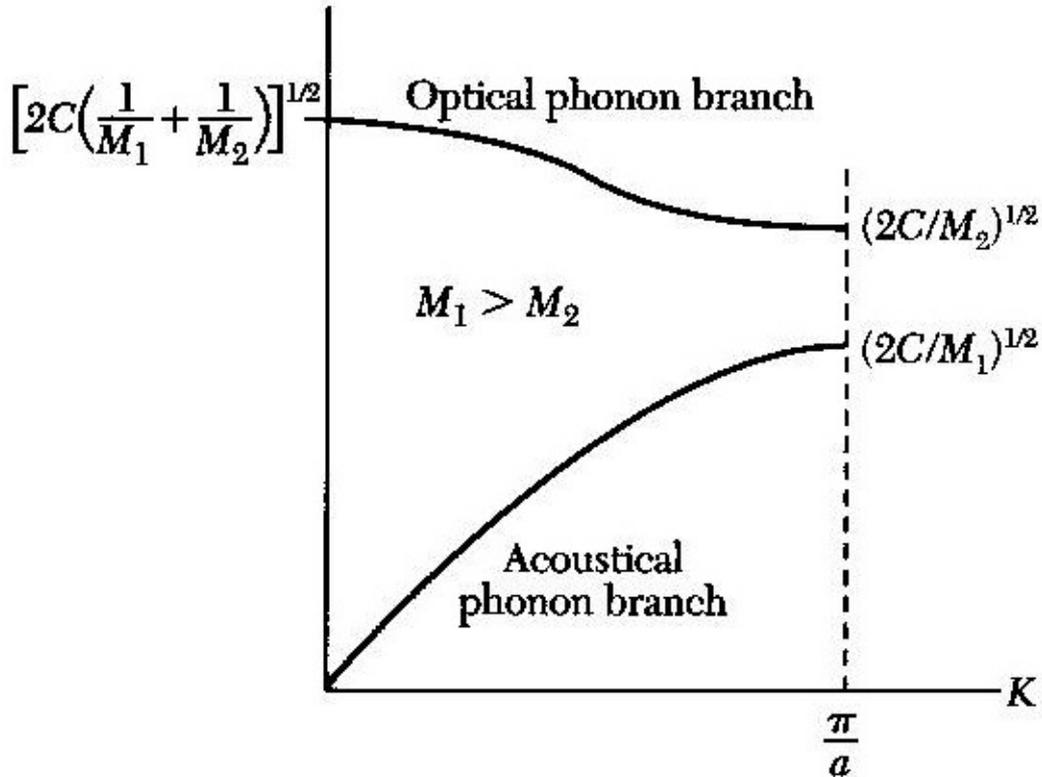


Figura 1.8: Curve di dispersione per una catena unidimensionale biatomica nel caso in cui $M_1 > M_2$ [2]. Le curve sono graficate solo in metà zona di Brillouin in virtù della loro simmetria rispetto alla retta $k = 0$.

1.6 Cristalli tridimensionali

Conclusa la trattazione riguardante i cristalli unidimensionali, passiamo ora alla descrizione matematica generale valida per un cristallo armonico in tre dimensioni. Per semplicità, ci limitiamo a considerare nuovamente un cristallo che possieda un solo atomo per *cella elementare* e per il quale risulti significativa solo l'energia di interazione tra atomi immediatamente vicini. Consideriamo un potenziale armonico tridimensionale della seguente forma:

$$V^{arm} = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{R}\mathbf{R}'} \mathbf{q}(\mathbf{R})\mathbf{D}(\mathbf{R} - \mathbf{R}')\mathbf{q}(\mathbf{R}'), \quad (1.41)$$

espressa tramite una comoda notazione matriciale per alleggerire la trattazione. Alternativamente, la stessa energia potenziale può essere scritta esplicitando gli indici come segue:

$$V^{arm} = \frac{1}{2} \sum_{\mu\nu} q_{\mu}(\mathbf{R}) D_{\mu\nu}(\mathbf{R} - \mathbf{R}') q_{\nu}(\mathbf{R}'), \quad (1.42)$$

con $\mu, \nu = x, y, z$. Innanzitutto conviene ricavare alcune relazioni di simmetria che coinvolgono la matrice $\mathbf{D}(\mathbf{R} - \mathbf{R}')$:

- $D_{\mu\nu}(\mathbf{R} - \mathbf{R}') = D_{\nu\mu}(\mathbf{R}' - \mathbf{R})$. Ciò segue dal fatto che, essendo $D_{\mu\nu}$ una derivata parziale seconda del potenziale di interazione esatto V ,

$$D_{\mu\nu}(\mathbf{R} - \mathbf{R}') = \left. \frac{\partial^2 V}{\partial q_{\mu}(\mathbf{R}) \partial q_{\nu}(\mathbf{R}')} \right|_{q=0}, \quad (1.43)$$

per il *teorema di Schwartz* l'ordine di derivazione risulti del tutto ininfluenza.

- $D_{\mu\nu}(\mathbf{R} - \mathbf{R}') = D_{\nu\mu}(\mathbf{R} - \mathbf{R}')$. La matrice \mathbf{D} risulta, perciò, simmetrica. Questa simmetria discende dal fatto che un qualunque *reticolo di Bravais* possiede simmetria per inversione. Il contributo all'energia potenziale dato da un atomo spostato di $\mathbf{q}(\mathbf{R})$ dalla sua posizione di equilibrio \mathbf{R} è lo stesso dato da un atomo che abbia posizione di equilibrio $-\mathbf{R}$ e che sia spostato di $\mathbf{q}(-\mathbf{R})$ rispetto a quest'ultima.
- $\sum_{\mathbf{R}} D_{\mu\nu}(\mathbf{R}) = 0$. Questo asserto è diretta conseguenza del fatto che uno spostamento collettivo di tutti gli atomi della stessa quantità $\mathbf{q}^*(\mathbf{R})$ equivalga a traslare nello spazio l'intero cristallo senza deformarlo in alcun modo. Ciò implica, in un simile caso, l'annullarsi del contributo armonico all'energia potenziale V^{arm} , per cui si ottiene:

$$2V^{arm} = \sum_{\mathbf{R}\mathbf{R}'\mu\nu} q_{\mu}^* D_{\mu\nu}(\mathbf{R} - \mathbf{R}') q_{\nu}^* = \sum_{\mu\nu} N q_{\mu}^* q_{\nu}^* \sum_{\mathbf{R}} D_{\mu\nu}(\mathbf{R}) = 0. \quad (1.44)$$

Poiché la (1.44) deve annullarsi per qualsiasi vettore \mathbf{q}^* , l'asserto segue immediatamente.

Esaminate queste simmetrie, possiamo scrivere facilmente le equazioni del moto cui il sistema obbedisce. Esse sono in numero di $3N$, ovverosia il numero di atomi costituenti il reticolo moltiplicato per il numero di gradi di libertà di ciascuno di essi. Utilizzando una notazione matriciale, si può scrivere:

$$M\ddot{\mathbf{q}}(\mathbf{R}) = - \sum_{\mathbf{R}'} \mathbf{D}(\mathbf{R} - \mathbf{R}') \mathbf{q}(\mathbf{R}'). \quad (1.45)$$

Per determinare ancora una volta i *modi normali di oscillazione* del sistema, cerchiamo soluzioni d'onda piana in tre dimensioni:

$$\mathbf{q}(\mathbf{R}, t) = \mathbf{A}e^{i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}-\omega t)}, \quad (1.46)$$

in cui \mathbf{A} è chiamato *vettore polarizzazione*, in quanto indica semplicemente la direzione in cui gli atomi si muovono per un dato *modo normale*. Anche in questo caso imponiamo la condizione al contorno di *Born-von Karman*, che assume la forma:

$$\mathbf{q}(\mathbf{R} + N_i\mathbf{a}_i) = \mathbf{q}(\mathbf{R}), \quad (1.47)$$

in cui gli \mathbf{a}_i sono i *vettori primitivi* del reticolo di Bravais e gli N_i , al variare di i , sono i numeri di siti reticolari lungo la direzione di \mathbf{a}_i e sono tali che $N = N_1N_2N_3$.

L'imposizione della condizione di *Born-von Karman* discretizza i valori di \mathbf{k} permessi all'interno del reticolo cristallino. Tali vettori sono della forma:

$$\mathbf{k} = \sum_{i=1}^3 \frac{n_i}{N_i} \mathbf{v}_i, \quad (1.48)$$

per n_i numeri interi qualsiasi e \mathbf{v}_i vettori appartenenti al reticolo reciproco.

Nuovamente risulta che solo i vettori d'onda \mathbf{k} appartenenti alla *prima zona di Brillouin* siano associati a soluzioni che descrivano moti di vibrazione atomici

fisicamente distinti. Di conseguenza abbiamo solo N vettori d'onda \mathbf{k} che descrivano fenomeni ondulatori non equivalenti. Ciò giustifica la presenza di $3N$ *modi normali* la cui sovrapposizione genera una qualsiasi onda che si propaghi all'interno del cristallo, in modo del tutto analogo a quanto accade per delle catene unidimensionali.

Sostituendo la (1.46) nella (1.45) si ottiene:

$$M\omega^2 \mathbf{A} = \mathbf{D}(\mathbf{k})\mathbf{A}. \quad (1.49)$$

La (1.49) non è altro che un'equazione agli autovalori in tre dimensioni, in cui $\mathbf{D}(\mathbf{k})$ è chiamata *matrice dinamica* e vale:

$$\mathbf{D}(\mathbf{k}) = \sum_{\mathbf{R}} \mathbf{D}(\mathbf{R})e^{-i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{R})}. \quad (1.50)$$

Facendo ricorso alle simmetrie della matrice $\mathbf{D}(\mathbf{R} - \mathbf{R}')$ precedentemente discusse, si ricava immediatamente la seguente catena di uguaglianze:

$$\begin{aligned} \mathbf{D}(\mathbf{k}) &= \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{R}} \mathbf{D}(\mathbf{R})[e^{-i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{R})} + e^{i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{R})} - 2] = \\ &= \sum_{\mathbf{R}} \mathbf{D}(\mathbf{R})[\cos(\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}) - 1] = -2 \sum_{\mathbf{R}} \mathbf{D}(\mathbf{R}) \sin^2\left(\frac{\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}}{2}\right), \end{aligned} \quad (1.51)$$

ispezionando la quale appare evidente che la matrice dinamica sia reale e pari rispetto al vettore d'onda. Inoltre, come già abbiamo sottolineato, il *teorema di Schwartz* implica che essa sia anche una matrice simmetrica. Per il *teorema della base spettrale*, una matrice reale e simmetrica è sempre diagonalizzabile ed esiste una base di autovettori linearmente indipendenti, $\mathbf{A}_1, \mathbf{A}_2, \mathbf{A}_3$, associati ciascuno ad un preciso autovalore $\lambda_j(\mathbf{k})$, tali che:

$$\mathbf{D}(\mathbf{k})\mathbf{A}_j(\mathbf{k}) = \lambda_j(\mathbf{k})\mathbf{A}_j(\mathbf{k}), \quad (1.52)$$

e che possono essere sempre resi ortonormali in modo che:

$$\mathbf{A}_j(\mathbf{k}) \cdot \mathbf{A}_{j'}(\mathbf{k}) = \delta_{jj'}, \quad (1.53)$$

con $j, j' = 1, 2, 3$. Le nuove *relazioni di dispersione* sono date, per ogni vettore d'onda, da:

$$\omega_j(\mathbf{k}) = \sqrt{\frac{\lambda_j(\mathbf{k})}{M}}. \quad (1.54)$$

Per ogni vettore d'onda ci sono tre autovettori ortonormali, ognuno dei quali descrive particolari modi di vibrazione degli atomi del reticolo. Nel caso in cui il cristallo non sia monoatomico, ma possieda una *base* contenente p atomi, i modi normali diventano $3pN$, dei quali $3N$ sono associati alle *branche acustiche* e $3N(p-1)$ alle *branche ottiche*, come già osservato nel caso della catena unidimensionale biatomica. In conclusione, sebbene nel caso di un cristallo tridimensionale la complessità matematica del problema aumenti, la soluzione cui si giunge è del tutto analoga a quella ottenuta per i modelli unidimensionali esaminati precedentemente.

1.6.1 Reticolo cubico a facce centrate

Ci apprestiamo ora ad applicare l'apparato teorico appena sviluppato al caso particolare di un *reticolo cubico a facce centrate* (vedi figura 1.9). Consideriamo, per semplicità, un reticolo monoatomico in cui le interazioni significative siano quelle che coinvolgano atomi immediatamente vicini⁹; lo spigolo della cella cubica è chiamato a . Assumiamo, inoltre, che il potenziale V di interazione tra atomi vicini sia funzione solo della loro distanza r , o in altri termini:

$$V = V(r), \quad (1.55)$$

in cui ovviamente si ha che:

$$r = \left| \mathbf{R} - \mathbf{R}' + \mathbf{q}(\mathbf{R}) - \mathbf{q}(\mathbf{R}') \right| = \sqrt{\sum_{\mu} [R_{\mu} - R'_{\mu} + q_{\mu}(\mathbf{R}) - q_{\mu}(\mathbf{R}')]^2}. \quad (1.56)$$

⁹Esempi di metalli che possiedano questa struttura sono: oro, platino, alluminio ed argento.

Per poter risolvere l'equazione agli autovalori (1.49), bisogna innanzitutto calcolare l'espressione della matrice dinamica $\mathbf{D}(\mathbf{k})$ sfruttando il risultato della catena di uguaglianze (1.51). Tutto si riconduce, quindi, a dover calcolare il valore della seguente derivata parziale seconda:

$$D_{\mu\nu}(\mathbf{R} - \mathbf{R}') = \left. \frac{\partial^2 V(r)}{\partial q_\mu(\mathbf{R}) \partial q_\nu(\mathbf{R}')} \right|_{q=0}, \quad (1.57)$$

in cui si pone $\mathbf{R}' = \mathbf{0}$. Svolgendo esplicitamente il calcolo, si ottiene:

$$\frac{\partial V(r)}{\partial q_\nu(\mathbf{0})} = \frac{\partial V(r)}{\partial r} \frac{\partial r}{\partial q_\nu(\mathbf{0})} = -\frac{1}{r} \frac{\partial V(r)}{\partial r} [R_\nu + q_\nu(\mathbf{R}) - q_\nu(\mathbf{0})], \quad (1.58)$$

da cui si calcola facilmente:

$$\left. \frac{\partial}{\partial q_\mu(\mathbf{R})} \left[\frac{\partial V(r)}{\partial q_\nu(\mathbf{0})} \right] \right|_{r=|\mathbf{R}|} = A\delta_{\mu\nu} + B\hat{R}_\mu\hat{R}_\nu, \quad (1.59)$$

dove $\delta_{\mu\nu}$ è il *simbolo di Kronecker* e in cui si è posto, per alleggerire la notazione:

$$A = 2 \frac{V'(r_0)}{r_0} \quad (1.60)$$

ed infine:

$$B = 2 \left[V''(r_0) - \frac{V'(r_0)}{r_0} \right], \quad (1.61)$$

in cui per definizione $r_0 = |\mathbf{R}|$ è chiamata *distanza di equilibrio*. Può essere utile sottolineare come la condizione $r = |\mathbf{R}| = r_0$ sia equivalente a richiedere che, nel calcolo della derivata, $q_{\mu,\nu} = 0 \quad \forall \mu, \nu$. Dunque, la matrice dinamica può essere scritta in maniera compatta come:

$$\mathbf{D}(\mathbf{k}) = \sum_{\mathbf{R}} \left[A\hat{\mathbf{I}} + B\hat{\mathbf{R}}\hat{\mathbf{R}} \right] \sin^2 \left(\frac{\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}}{2} \right), \quad (1.62)$$

in cui $\hat{\mathbf{R}}$ è un versore e chiaramente si ha che $(\hat{\mathbf{R}}\hat{\mathbf{R}})_{\mu\nu} = \hat{\mathbf{R}}_\mu\hat{\mathbf{R}}_\nu$. Ora possiamo passare al calcolo esplicito delle frequenze di oscillazione per un dato vettore d'onda. A titolo di primo esempio, consideriamo i tre modi normali di vibrazione associati al vettore d'onda $\tilde{\mathbf{k}} = (k, 0, 0)$. I vettori primitivi che descrivono il reticolo cubico a facce centrate sono i seguenti:

$$\mathbf{a}_1 = \frac{a}{2}(\hat{\mathbf{y}} + \hat{\mathbf{z}}), \quad \mathbf{a}_2 = \frac{a}{2}(\hat{\mathbf{z}} + \hat{\mathbf{x}}), \quad \mathbf{a}_3 = \frac{a}{2}(\hat{\mathbf{x}} + \hat{\mathbf{y}}). \quad (1.63)$$

Dato il punto del reticolo di Bravais situato in $\mathbf{R} = \mathbf{0}$, i punti immediatamente vicini sono dodici; la loro posizione è data da:

$$\frac{a}{2}(\pm\hat{\mathbf{y}} \pm \hat{\mathbf{z}}), \quad \frac{a}{2}(\pm\hat{\mathbf{z}} \pm \hat{\mathbf{x}}), \quad \frac{a}{2}(\pm\hat{\mathbf{x}} \pm \hat{\mathbf{y}}). \quad (1.64)$$

La somma che compare nella (1.62) è estesa solo a questi vettori. Svolgendo i calcoli, si giunge alla seguente equazione agli autovalori:

$$\begin{pmatrix} 8A + 4B & 0 & 0 \\ 0 & 8A + 2B & 0 \\ 0 & 0 & 8A + 2B \end{pmatrix} \epsilon_j(\tilde{\mathbf{k}}) = \lambda_j(\tilde{\mathbf{k}}) \epsilon_j(\tilde{\mathbf{k}}). \quad (1.65)$$

L'equazione secolare può essere immediatamente risolta (in quanto la matrice risulta già diagonale) fornendo facilmente le frequenze di oscillazione dei tre modi normali ed i rispettivi vettori polarizzazione. Dunque, uno dei tre modi normali risulta essere strettamente longitudinale (polarizzato lungo l'asse $\hat{\mathbf{x}}$) con frequenza:

$$\omega_l = \sqrt{\frac{8A + 4B}{M}} \sin\left(\frac{ka}{4}\right), \quad (1.66)$$

mentre i due rimanenti sono strettamente trasversali (polarizzati lungo $\hat{\mathbf{y}}$ e $\hat{\mathbf{z}}$ rispettivamente) con frequenze:

$$\omega_{1t} = \omega_{2t} = \sqrt{\frac{8A + 2B}{M}} \sin\left(\frac{ka}{4}\right). \quad (1.67)$$

Come è immediato notare, nel caso dei modi normali di vettore d'onda $\tilde{\mathbf{k}}$ le frequenze associate ai moti vibrazionali trasversali risultano degeneri. A titolo di secondo esempio, analizziamo ora i tre modi normali associati al vettore d'onda $\mathbf{k}^* = \frac{1}{\sqrt{2}}(k, k, 0)$. In tal caso i calcoli diventano ovviamente più laboriosi; l'equazione agli autovalori risulta essere della forma:

$$\begin{pmatrix} C\phi + D\eta & B\eta & 0 \\ B\eta & C\phi + D\eta & 0 \\ 0 & 0 & W\phi + 2A\eta \end{pmatrix} \epsilon_j(\mathbf{k}^*) = \lambda_j(\mathbf{k}^*) \epsilon_j(\mathbf{k}^*), \quad (1.68)$$

in cui, al solo scopo di alleggerire la notazione, si è posto comodamente:

$$\begin{cases} \phi = \sin^2 \frac{ka}{4\sqrt{2}} \\ \eta = \sin^2 \frac{ka}{2\sqrt{2}} \\ C = 8A + 2B \\ D = 2A + B \\ W = 8A + 4B \end{cases} \quad (1.69)$$

Risolviendo l'equazione secolare si ottengono i seguenti risultati (riportati esplicitando la precedente notazione): uno dei tre modi normali risulta essere strettamente longitudinale, ovverosia polarizzato nella direzione del vettore $\frac{1}{\sqrt{2}}(1, 1, 0)$, con frequenza pari a:

$$\omega_l = \sqrt{\frac{8A + 2B}{M} \sin^2\left(\frac{ka}{4\sqrt{2}}\right) + \frac{2A + 2B}{M} \sin^2\left(\frac{ka}{2\sqrt{2}}\right)}, \quad (1.70)$$

un altro risulta essere strettamente trasversale e polarizzato nella direzione del vettore $(0, 0, 1)$ con frequenza:

$$\omega_{1t} = \sqrt{\frac{8A + 4B}{M} \sin^2\left(\frac{ka}{4\sqrt{2}}\right) + \frac{2A}{M} \sin^2\left(\frac{ka}{2\sqrt{2}}\right)} \quad (1.71)$$

e l'ultimo risulta ugualmente trasversale, ma polarizzato nella direzione del vettore $\frac{1}{\sqrt{2}}(-1, 1, 0)$ con frequenza:

$$\omega_{2t} = \sqrt{\frac{8A + 2B}{M} \sin^2\left(\frac{ka}{4\sqrt{2}}\right) + \frac{2A}{M} \sin^2\left(\frac{ka}{2\sqrt{2}}\right)}. \quad (1.72)$$

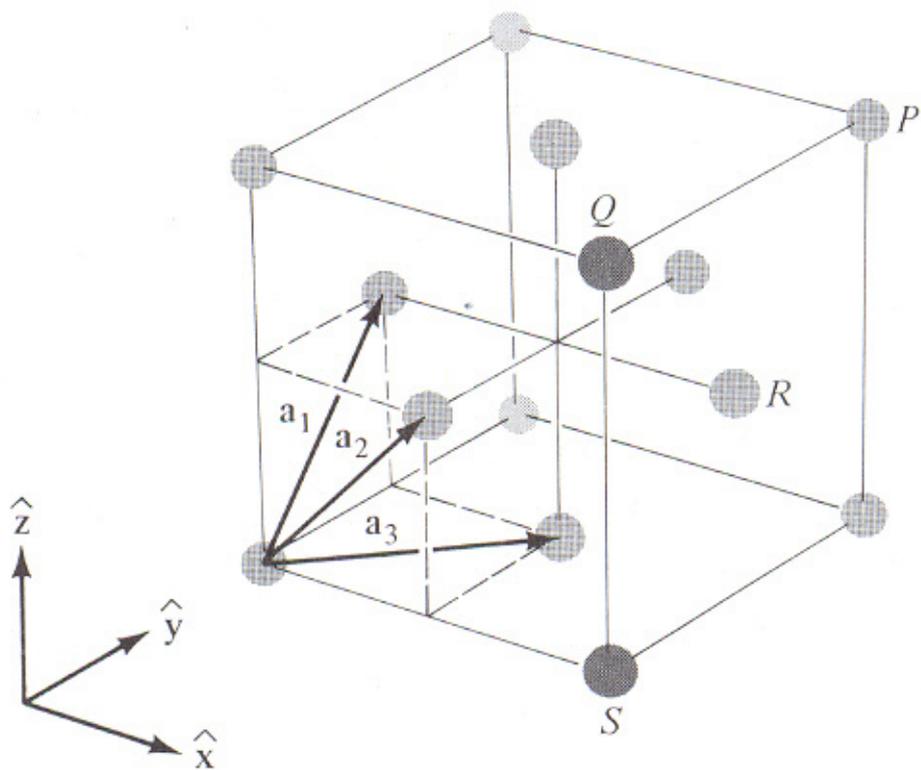


Figura 1.9: Reticolo cubico a facce centrate. Sono mostrati anche i tre vettori primitivi \mathbf{a}_i utilizzati nel calcolo svolto in questo paragrafo [1].

Capitolo 2

Cristallo armonico: approccio quantomeccanico

2.1 Teoria quantistica del cristallo armonico

Nel corso del precedente capitolo abbiamo osservato come, formulando un modello puramente classico del nostro cristallo armonico, si deduca la *legge di Dulong-Petit*: $c_v = 3nk_b$. Di conseguenza il calore specifico a volume costante risulta essere indipendente dalla temperatura. Tuttavia, sperimentalmente si osserva che al di sotto di circa $100K$ il valore del calore specifico scende gradualmente sotto il valore di $3nk_b$; inoltre tale valore, nel caso di materiali isolanti, tende ad annullarsi in modo proporzionale a T^3 per $T \rightarrow 0^1$. Un comportamento simile risulta spiegabile solo introducendo un modello quantomeccanico del cristallo armonico. Ancora una volta, consideriamo solo il caso di un cristallo armonico quantistico monoatomico, per semplicità di trattazione.

Nel caso generale del cristallo tridimensionale, abbiamo descritto le vibrazioni atomiche come sovrapposizione di $3N$ modi normali di vibrazione, tre per ciascuno degli N vettori d'onda \mathbf{k} permessi. In modo del tutto analogo a quanto fatto da *Max Planck* nell'anno 1900 per studiare il comportamento della radiazione elettromagnetica in una cavità risonante, sostituiamo il linguaggio dei modi normali di vibrazione con il linguaggio che sfrutta il concetto corpuscolare di *fonone*. Il flusso del ragionamento è il seguente: l'hamiltoniana armonica

$$H = \sum_{\mathbf{R}} \frac{\mathbf{P}(\mathbf{R})^2}{2M} + \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{R}\mathbf{R}'} \mathbf{q}(\mathbf{R})\mathbf{D}(\mathbf{R} - \mathbf{R}')\mathbf{q}(\mathbf{R}') \quad (2.1)$$

¹Nel caso dei metalli, invece, il valore del calore specifico tende ad annullarsi linearmente in funzione della temperatura T .

ci consente di poter interpretare formalmente i modi normali come $3N$ *oscillatori armonici classici disaccoppiati*. Questi $3N$ oscillatori armonici classici possono essere facilmente quantizzati, facendo in modo che a ciascuno dei modi normali possa essere associata un'energia che sia della forma tipica di un oscillatore armonico quantistico²:

$$\left(n_{\mathbf{k}j} + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega_j(\mathbf{k}), \quad (2.2)$$

in cui $n_{\mathbf{k}j}$ è un numero quantico che indica l'eccitazione del modo normale di vettore d'onda \mathbf{k} e branca j e che può assumere solo valori appartenenti ad $\mathbb{N} \cup \{0\}$. L'energia dell' i -esimo stato stazionario dell'intero cristallo è data specificando, per ciascun modo normale, il valore del proprio numero quantico di eccitazione $n_{\mathbf{k}j}^i$. Perciò si ottiene facilmente che:

$$E_i = \sum_{\mathbf{k}j} \left(n_{\mathbf{k}j}^i + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega_j(\mathbf{k}). \quad (2.3)$$

A questo punto del ragionamento conviene introdurre il linguaggio corpuscolare dei *fononi*. Nello stesso modo in cui si dice che un *fotone* è un quanto di radiazione elettromagnetica all'interno di una cavità risonante, d'ora in poi, anziché dire che il modo normale di vettore d'onda \mathbf{k} e branca j si trova nel suo $n_{\mathbf{k}j}$ -esimo stato eccitato, diremo che all'interno del cristallo si trovano esattamente $n_{\mathbf{k}j}$ fononi del tipo j e con vettore d'onda \mathbf{k} , sostituendo un linguaggio corpuscolare ad un linguaggio ondulatorio basato sul concetto di modo normale di vibrazione. Nonostante il linguaggio dei fononi sia più conveniente ed intuitivo da utilizzare in molte questioni pratiche, è importante sottolineare che i due linguaggi, ondulatorio e corpuscolare, siano del tutto equivalenti. Eccitare o diseccitare un particolare modo normale di vibrazione equivale a creare o distruggere uno o più fononi per un dato vettore d'onda \mathbf{k} . Utilizzando lo stesso formalismo di un gas quantistico di oscillatori armonici indipendenti, l'*operatore hamiltoniano* che descrive il solido cristallino può essere così espresso:

$$\hat{H} = \sum_{\mathbf{k}j} \left[\hat{a}_{\mathbf{k}j}^\dagger \hat{a}_{\mathbf{k}j} + \frac{\hat{1}}{2} \right] \hbar\omega_j(\mathbf{k}), \quad (2.4)$$

in cui $\hat{1}$ rappresenta l'*operatore identità* e, infine, $\hat{a}_{\mathbf{k}j}$ e $\hat{a}_{\mathbf{k}j}^\dagger$ rappresentano rispettivamente l'*operatore distruzione* e l'*operatore costruzione* di fononi. L'operatore $\hat{a}_{\mathbf{k}j}^\dagger \hat{a}_{\mathbf{k}j}$ è chiamato *operatore numero* e, come si può facilmente arguire, indica il numero di fononi di tipo $\mathbf{k}j$ presenti all'interno del solido cristallino.

²Si rimanda all'appendice C per dettagli sulla procedura matematica di quantizzazione dei modi normali.

2.2 Formula esatta del calore specifico

Abbiamo ora tutti gli strumenti per poter calcolare la formula esatta del calore specifico a volume costante. Dalla meccanica statistica sappiamo che la densità di energia ϵ , nel caso di un sistema quantistico, assume la seguente forma:

$$\epsilon = \frac{\sum_i E_i e^{-\beta E_i}}{V \sum_i e^{-\beta E_i}}, \quad (2.5)$$

in cui E_i è l'energia dell' i -esimo stato stanzionario del sistema e $\beta = \frac{1}{k_b T}$. La (2.5) può essere scritta, in alternativa, nel seguente modo:

$$\epsilon = -\frac{1}{V} \frac{\partial}{\partial \beta} \ln \left(\sum_i e^{-\beta E_i} \right). \quad (2.6)$$

Considerando inoltre che:

$$\begin{aligned} \sum_i e^{-\beta E_i} &= e^{-\beta \sum_{\mathbf{k}j} (n_{\mathbf{k}j}^1 + \frac{1}{2}) \hbar \omega_{\mathbf{k}j}} + \dots + e^{-\beta \sum_{\mathbf{k}j} (n_{\mathbf{k}j}^i + \frac{1}{2}) \hbar \omega_{\mathbf{k}j}} + \dots = \\ &= \prod_{\mathbf{k}j} \left[e^{-\beta (n_{\mathbf{k}j}^1 + \frac{1}{2}) \hbar \omega_{\mathbf{k}j}} + \dots + e^{-\beta (n_{\mathbf{k}j}^i + \frac{1}{2}) \hbar \omega_{\mathbf{k}j}} + \dots \right] = \prod_{\mathbf{k}j} \sum_i e^{-\beta (n_{\mathbf{k}j}^i + \frac{1}{2}) \hbar \omega_{\mathbf{k}j}}, \end{aligned} \quad (2.7)$$

fissando gli indici \mathbf{k} e j nella (2.7), per ogni i , ciascun valore $n_{\mathbf{k}j}^i$ compare una ed una sola volta. Di conseguenza i termini della produttorina sono delle *serie geometriche* che convergono al seguente valore:

$$\sum_i e^{-\beta (n_{\mathbf{k}j}^i + \frac{1}{2}) \hbar \omega_{\mathbf{k}j}} = \frac{e^{-\beta \hbar \omega_j(\mathbf{k})/2}}{1 - e^{-\beta \hbar \omega_j(\mathbf{k})/2}}, \quad (2.8)$$

a partire dal quale si ottiene facilmente la seguente espressione per la densità di energia interna:

$$\epsilon = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k}j} \left[n_j(\mathbf{k}) + \frac{1}{2} \right] \hbar \omega_j(\mathbf{k}), \quad (2.9)$$

in cui abbiamo definito:

$$n_j(\mathbf{k}) = \frac{1}{e^{\beta \hbar \omega_j(\mathbf{k})} - 1}. \quad (2.10)$$

La (2.10) è un caso particolare di *distribuzione di Bose-Einstein*, che in questo caso fornisce il numero medio di fononi del tipo $\mathbf{k}j$ e con energia $\hbar \omega_j(\mathbf{k})$ presenti nel cristallo alla temperatura di equilibrio T . Tenendo conto anche dell'energia del sistema nel caso in cui tutti gli atomi siano immobili nelle loro posizioni reticolari, la densità di energia risulta essere:

$$\epsilon = \epsilon^{eq} + \frac{1}{2V} \sum_{\mathbf{k}j} \hbar \omega_j(\mathbf{k}) + \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k}j} \frac{\hbar \omega_j(\mathbf{k})}{e^{\beta \hbar \omega_j(\mathbf{k})} - 1}. \quad (2.11)$$

Quindi la densità di energia dipende dalla temperatura solo grazie al terzo addendo della (2.11) tramite β . Nel limite $T \rightarrow 0$ ($\beta \rightarrow +\infty$), oltre ad ϵ^{eq} , risulta sopravvivere anche il secondo addendo, definito *energia vibrazionale di punto zero*, mentre il terzo addendo è evidentemente soppresso esponenzialmente. Il calore specifico risulta essere a sua volta funzione della temperatura, come mostrato dagli esperimenti. La sua espressione è data da:

$$c_v = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k}_j} \frac{\partial}{\partial T} \left[\frac{\hbar\omega_j(\mathbf{k})}{e^{\beta\hbar\omega_j(\mathbf{k})} - 1} \right]. \quad (2.12)$$

Ci apprestiamo ora a studiare come il calore specifico si comporti nei limiti di alte e basse temperature.

2.2.1 Limite di basse temperature

L'equazione (2.12) implica che il calore specifico a volume costante dipenda in modo esplicito dallo spettro di frequenze $\omega_j(\mathbf{k})$, oltreché dalla temperatura tramite il β . Supponiamo, per semplicità, che i coefficienti interi N_i che compaiono nella formula (1.48) siano uguali tra loro e pari a $\sqrt[3]{N}$. Allora, nel caso in cui il cristallo sia sufficientemente grande, N (numero totale di siti reticolari, coincidente con il numero di atomi del reticolo nel caso di un cristallo monoatomico) sarà almeno dell'ordine di grandezza di 10^8 . Di conseguenza l'insieme dei valori di \mathbf{k} su cui si somma all'interno della (2.12) risulta denso sulla scala in cui l'argomento della sommatoria subisce una variazione apprezzabile, permettendoci di sostituire la sommatoria con un integrale sulla prima zona di Brillouin. Si ottiene, quindi, la seguente formula:

$$c_v = \frac{\partial}{\partial T} \sum_j \int_B \left[\frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3} \frac{\hbar\omega_j(\mathbf{k})}{e^{\beta\hbar\omega_j(\mathbf{k})} - 1} \right]. \quad (2.13)$$

Nel caso in cui le temperature siano molto basse, tutti i modi normali di frequenza $\omega_j(\mathbf{k})$ che soddisfino la condizione $\hbar\omega_j(\mathbf{k}) \gg k_b T$ contribuiscono in maniera trascurabile alla valutazione dell'integrale che compare nella (2.13), in quanto in tal caso l'integrando tende esponenzialmente a zero. Una diretta conseguenza di questa considerazione è che siamo liberi di trascurare, nel caso di cristalli con *base* costituita da più atomi, il contributo alla (2.13) di tutte le *branche ottiche*, per le quali certamente la condizione $\hbar\omega_j(\mathbf{k}) \gg k_b T$ risulta soddisfatta per ogni \mathbf{k} appartenente alla prima zona di Brillouin. Solo le *branche acustiche* contribuiscono in maniera significativa, in quanto nel loro caso $\omega_j(\mathbf{k}) \rightarrow 0$ per $\mathbf{k} \rightarrow \mathbf{0}$ indipendentemente da quanto bassa sia la temperatura. Da quanto detto fin qui discendono, inoltre, altre due importanti semplificazioni:

- Poiché i vettori d'onda che contribuiscono maggiormente alla (2.13) sono proprio quelli presenti in un intorno di $\mathbf{k} = \mathbf{0}$, siamo liberi di utilizzare la relazione di

dispersione propria del regime di grandi lunghezze d'onda, ovvero sia:
 $\omega_j(\mathbf{k}) = v_j(\hat{\mathbf{k}})k$. v_j indica la velocità del suono nel cristallo e può dipendere dal versore $\hat{\mathbf{k}}$.

- Possiamo estendere il dominio di integrazione della (2.13) a tutto lo spazio dei vettori d'onda \mathbf{k} . Infatti, tutti i vettori d'onda \mathbf{k} che si trovino oltre la prima zona di Brillouin daranno un contributo trascurabile all'integrale nel caso di legame lineare tra ω_j e k .

Alla luce di queste approssimazioni, il calore specifico diviene:

$$c_v = \frac{\partial}{\partial T} \sum_j \int_K \left[\frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3} \frac{\hbar v_j(\hat{\mathbf{k}})k}{e^{\beta \hbar v_j(\hat{\mathbf{k}})k} - 1} \right], \quad (2.14)$$

in cui l'integrale è esteso a tutto lo spazio dei vettori d'onda. Manipoliamo l'integrale passando a *coordinate sferiche*:

$$\begin{cases} k_x = k \sin\theta \cos\phi \\ k_y = k \sin\theta \sin\phi \\ k_z = k \cos\theta \end{cases} \quad (2.15)$$

ottenendo che l'elemento infinitesimo nello spazio dei vettori d'onda risulta essere: $dk_x dk_y dk_z = d\mathbf{k} = k^2 \sin\theta dk d\theta d\phi$. Ponendo poi $\beta \hbar v_j(\hat{\mathbf{k}})k = x$ risulta:

$$c_v = \frac{\partial}{\partial T} \frac{(k_b T)^4}{(\hbar v)^3} \frac{3}{2\pi^2} \int_0^{+\infty} \frac{x^3}{e^x - 1} dx, \quad (2.16)$$

in cui $1/v^3$ equivale alla seguente media:

$$\frac{1}{v^3} = \frac{1}{3} \sum_j \int_K \frac{1}{v_j(\hat{\mathbf{k}})^3} \frac{\sin\theta d\theta d\phi}{4\pi}. \quad (2.17)$$

L'integrale generalizzato che appare nella (2.16) vale:

$$\int_0^{+\infty} \frac{x^3}{e^x - 1} dx = \sum_{n=1}^{+\infty} \int_0^{+\infty} x^3 e^{-nx} dx = 6 \sum_{n=1}^{+\infty} \frac{1}{n^4} = \frac{\pi^4}{15}, \quad (2.18)$$

da cui finalmente si ottiene il valore del calore specifico:

$$c_v = \frac{2\pi^2}{5} k_b^4 \left(\frac{T}{\hbar v} \right)^3. \quad (2.19)$$

La (2.19) riproduce in maniera corretta l'andamento del calore specifico quando siamo ampiamente al di sotto della temperatura ambiente: l'andamento risulta essere cubico in funzione della temperatura, esattamente come sancito sperimentalmente.

2.2.2 Limite di alte temperature

In regime di alte temperature risulta verificata la seguente condizione: $k_b T \gg \hbar \omega_j(\mathbf{k})$. Ciò vuol dire che all'interno del cristallo sono presenti un gran numero di fononi o, in alternativa, utilizzando il linguaggio ondulatorio, che tutti i modi normali si trovano ad un livello di eccitazione molto elevato. Di conseguenza, essendo la quantità $\beta \hbar \omega_j(\mathbf{k}) \ll 1$, possiamo espandere l'esponenziale nella (2.12) in modo che:

$$\frac{1}{e^x - 1} \simeq \frac{1}{x} \left[1 - \frac{x}{2} + \frac{x^2}{12} + o(x^3) \right], \quad (2.20)$$

avendo posto $\beta \hbar \omega_j(\mathbf{k}) = x$. Tenendo solo il primo addendo dello sviluppo in serie, si ottiene che:

$$c_v = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k}j} \frac{\partial(k_b T)}{\partial T} = 3nk_b. \quad (2.21)$$

Questa non è altro che la *legge di Dulong-Petit* ricavata classicamente nel primo capitolo. Consideriamo ora le correzioni di ordine superiore: il termine di secondo ordine nello sviluppo produce una quantità indipendente dalla temperatura che, per questa ragione, non dà alcun contributo al calore specifico (a causa della presenza della derivata parziale rispetto alla temperatura); il termine di terzo ordine, invece, produce la seguente correzione al calore specifico:

$$c_v = 3nk_b - \frac{1}{12V} \sum_{\mathbf{k}j} \frac{[\hbar \omega_j(\mathbf{k})]^2}{k_b T^2}. \quad (2.22)$$

Tuttavia, gli effetti sul calore specifico della correzione appena introdotta non sono apprezzabili, in quanto mascherati, a temperature molto elevate, da *effetti anarmonici* che esulano dagli scopi della nostra trattazione.

2.3 Calore specifico per temperature intermedie: modelli di Debye ed Einstein

Come abbiamo visto, i casi limite dei regimi di alte e basse temperature risultano molto utili per descrivere il comportamento del calore specifico a volume costante in condizioni termiche, per così dire, estreme. Infatti, il regime di alte temperature si manifesta soltanto per temperature $T \gg 300K$, mentre il regime di basse temperature si realizza per $T \ll 100K$. Di conseguenza, appare evidente che resti al di fuori della nostra analisi una grande banda di temperature intermedie tra i due regimi, all'interno della quale desideriamo ottenere quantomeno una stima dell'andamento del calore specifico in funzione di T . Il problema sorge spontaneamente in quanto, a temperature

intermedie, per condurre il calcolo della (2.12) abbiamo bisogno di conoscere esattamente lo *spettro fononico* $\omega_j(\mathbf{k})$. I primi modelli che abbiano tentato di fornire una soluzione al problema furono quelli di Debye e di Einstein, entrambi formulati nei primi anni del 1900. Ci apprestiamo ora a descrivere entrambi i modelli, sottolineandone i punti di forza e di debolezza e mettendone in risalto i diversi approcci al problema. Come vedremo, sono entrambi modelli semplici, che approssimano le relazioni di dispersione in modo piuttosto brutale, ma che riescono con buona approssimazione nell'intento che ci siamo prefissati.

2.3.1 Modello di Debye

Il modello di Debye si basa su due approssimazioni:

- Per ogni possibile vettore d'onda \mathbf{k} ed ogni branca j , la relazione di dispersione è data da:

$$\omega_j(\mathbf{k}) = \omega_j(k) = Ck, \quad (2.23)$$

- La prima zona di Brillouin, sulla quale si integra nella (2.13), è sostituita da una regione sferica equivalente di raggio k_D , detto *vettore d'onda di Debye*, che contenga esattamente N vettori d'onda \mathbf{k} .

Alla luce di queste approssimazioni, il modello di Debye risulta funzionare bene per tutti i solidi cristallini monoatomici (ad esempio l'argon) e per le sole *branche acustiche* dei solidi cristallini con *base poliatomica*. Per definizione di volume nello spazio dei vettori d'onda, si ottiene:

$$\frac{(2\pi)^3}{V} N = \frac{4}{3}\pi k_D^3, \quad (2.24)$$

da cui si ricava immediatamente:

$$k_D = \sqrt[3]{\frac{6N\pi^2}{V}} = \sqrt[3]{6\pi^2 n}. \quad (2.25)$$

La (2.13) si riduce quindi a:

$$c_v = \frac{\partial}{\partial T} \frac{3\hbar C}{2\pi^2} \int_0^{k_D} \frac{k^3 dk}{e^{\beta\hbar Ck} - 1} = 9nk_b \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3 \int_0^{\Theta_D/T} \frac{x^4 e^x dx}{(e^x - 1)^2}, \quad (2.26)$$

dove si è posto $\beta\hbar Ck = x$ e $\Theta_D = \hbar Ck_D/k_b$ è detta *temperatura di Debye*. Si può facilmente mostrare come il modello di Debye riproduca fedelmente il comportamento del calore specifico alle alte e basse temperature. Infatti:

- In regime di basse di temperature si ha che $T \ll \Theta_D$ e si può, con ottima approssimazione, estendere l'estremo superiore di integrazione nella (2.26) a $+\infty$ con un errore trascurabile, ottenendo il seguente risultato:

$$c_v = 9nk_b \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3 \left[\frac{-x^4}{(e^x - 1)} \Big|_0^{+\infty} + \int_0^{+\infty} \frac{4x^3 dx}{e^x - 1} \right] = \frac{12\pi^4}{5} nk_b \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3. \quad (2.27)$$

La (2.27) ricalca in modo ottimale l'andamento del calore specifico alle basse temperature.

- In regime di alte temperature ci aspettiamo di riottenere il valore del calore specifico, indipendente dalla temperatura, dato dalla *legge di Dulong-Petit*. In tal caso si ha che $T \gg \Theta_D$ e, di conseguenza, possiamo espandere la funzione integranda per piccoli valori di x ottenendo facilmente:

$$c_v \simeq 9nk_b \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3 \int_0^{\Theta_D/T} \frac{x^4 dx}{x^2} = 9nk_b \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3 \frac{1}{3} \left(\frac{\Theta_D}{T} \right)^3 = 3nk_b, \quad (2.28)$$

avendo approssimato $e^x - 1 \simeq x$ e $e^x \simeq 1$. La (2.28) è proprio la *legge di Dulong-Petit*, esattamente il risultato che ci aspettiamo di ottenere in regime di alte temperature ($T \gg 300K$).

Un tipico andamento del calore specifico in approssimazione di Debye è mostrato in figura 2.1. L'intero modello dipende dall'unico parametro empirico Θ_D , che quindi risulta essere di importanza cruciale. Per un dato solido cristallino, la temperatura di Debye può essere ricavata empiricamente usando varie metodologie sperimentali. Ad esempio, per molti cristalli formati da metalli alcalini legati ad alogeni³ si può estrapolare Θ_D svolgendo un fit tra una curva polinomiale di andamento proporzionale a T^3 e la curva teoricamente prevista dalla (2.27), operando ovviamente a basse temperature. In alternativa, per altre sostanze, si può svolgere il medesimo fit utilizzando la formula generale (2.26), anziché la (2.27), nel punto in cui $c_v = 3nk_b/2$ [1].

³Ad esempio: NaCl, LiCl, KCl.

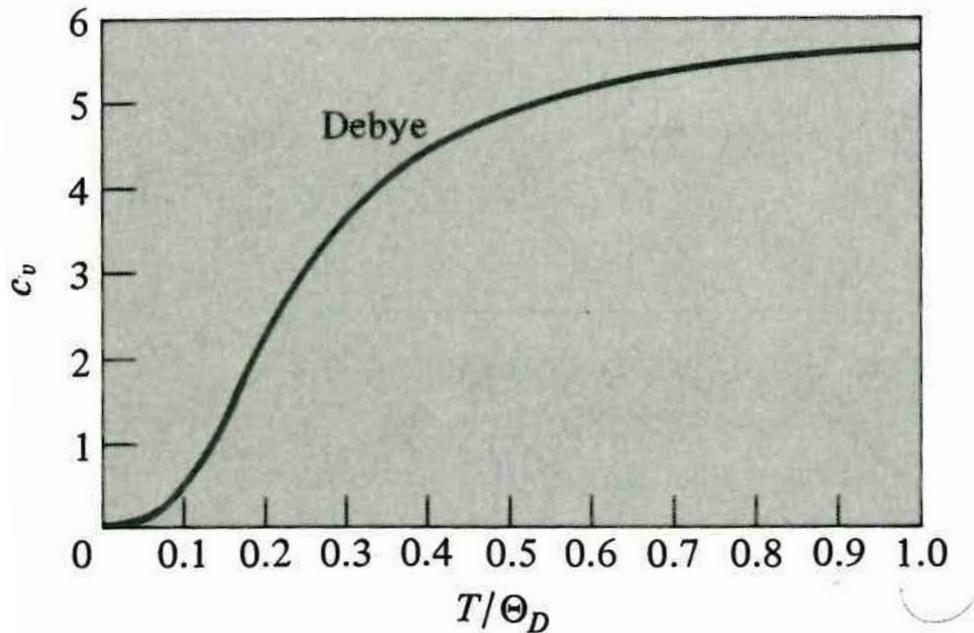


Figura 2.1: Andamento del calore specifico di un isolante in funzione di T/Θ_D secondo il modello di Debye [1].

2.3.2 Modello di Einstein

Procedendo per antilogia, si può intuire come il modello di Einstein fornisca una descrizione accurata laddove la teoria di Debye fallisce. Tale modello può essere efficacemente utilizzato solo per descrivere le *branche ottiche* di solidi cristallini con *base poliatomico*, per le quali risulta inapplicabile la teoria di Debye, in quanto la frequenza si mantiene significativamente maggiore di zero in tutta la prima zona di Brillouin e, addirittura, raggiunge un valore massimo per $\mathbf{k} \rightarrow \mathbf{0}$. Sia p il numero di atomi che compone una generica *base poliatomico* situata in uno qualsiasi degli N punti del reticolo di Bravais. Il modello di Einstein suppone indistintamente, per tutte le branche ottiche, che la relazione di dispersione sia data da:

$$\omega_o(\mathbf{k}) = \omega_E. \quad (2.29)$$

La frequenza di tutti i modi normali ottici è considerata costante, e la ω_E è chiamata *frequenza di Einstein*. Appare evidente, quindi, che una simile approssimazione non possa essere valida per le branche acustiche di un solido cristallino a base poliatomico. Tuttavia, le branche acustiche possono essere facilmente descritte sfruttando il modello

di Debye; di conseguenza, i due modelli si completano vicendevolmente e possono essere contemporaneamente sfruttati per offrire una descrizione accurata, per una data sostanza, del contributo al calore specifico dato sia dalle branche acustiche sia dalle branche ottiche. Sostituendo la (2.29) nella (2.13) si ottiene il contributo aggiuntivo al calore specifico dovuto ai fononi ottici:

$$c_v^o = \sum_j \frac{\partial}{\partial T} \left[\frac{\hbar\omega_E}{(e^{\beta\hbar\omega_E} - 1)} \right] \int_B \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3} = 3(p-1)nk_b(\beta\hbar\omega_E)^2 \frac{e^{\beta\hbar\omega_E}}{(e^{\beta\hbar\omega_E} - 1)^2}, \quad (2.30)$$

dove n è la densità volumetrica di siti reticolari. In modo del tutto analogo a quanto fatto per il modello di Debye, definiamo la *temperatura di Einstein* come $\Theta_E = \hbar\omega_E/k_b$ e studiamo come si comporta la (2.30) alle alte e basse temperature:

- Nel limite delle basse temperature si ha che $T \ll \Theta_E$. Il contributo dato dalla (2.30) risulta quindi soppresso esponenzialmente. Infatti, si ha:

$$c_v^o = 3(p-1)nk_b(\beta\hbar\omega_E)^2 \frac{1}{e^{\beta\hbar\omega_E}(1 - e^{-2\beta\hbar\omega_E})^2} \xrightarrow{\beta \rightarrow +\infty} 0. \quad (2.31)$$

I modi normali ottici, quindi, non vengono eccitati a basse temperature o, detto in altri termini, sono presenti pochi fononi ottici all'interno del cristallo, e il loro contributo al calore specifico può essere ampiamente trascurato.

- Per alte temperature, invece, si ha che $T \gg \Theta_E$. Poiché in tal caso $\beta \rightarrow 0$, possiamo espandere le funzioni esponenziali presenti nella (2.30) per piccoli valori di $\beta\hbar\omega_E$, ottenendo facilmente:

$$c_v^o \simeq 3(p-1)nk_b, \quad (2.32)$$

che rappresenta proprio il contributo dato dalle branche ottiche alla *legge di Dulong-Petit*.

Dunque, anche il modello di Einstein riesce a riprodurre correttamente l'andamento del calore specifico alle alte e basse temperature. Tuttavia, nell'intervallo delle temperature intermedie tra i due regimi, gli andamenti previsti dai due modelli differiscono in modo non trascurabile, come chiaramente mostrato in figura 2.2.

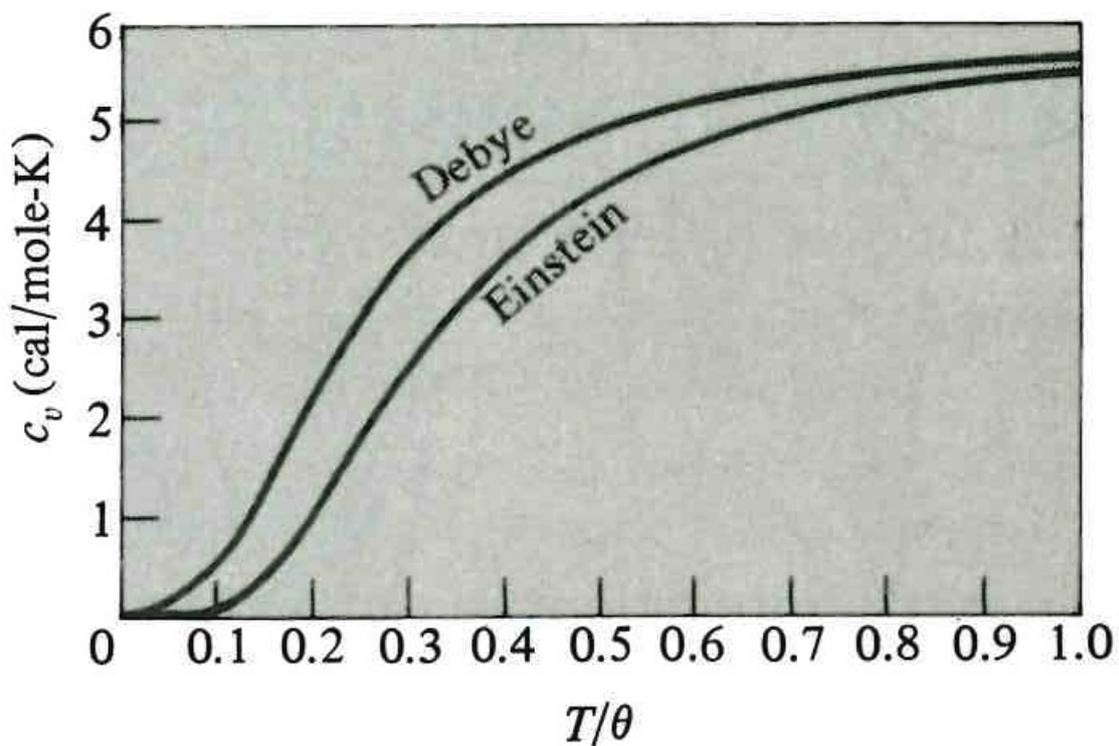


Figura 2.2: Comparazione tra gli andamenti del calore specifico a volume costante previsti dalle teorie di Debye ed Einstein per un cristallo isolante [1]. θ indica sia la temperatura di Debye sia quella di Einstein, in funzione di quale delle due curve si prenda in considerazione. Come si osserva, entrambe le curve tendono allo stesso limite in regime di alte e basse temperature. Tuttavia, per temperature intermedie, la discrepanza tra i due andamenti si fa più significativa.

Capitolo 3

Misura dello spettro fononico e scattering da neutroni

3.1 Considerazioni generali

Dato un solido cristallino, una questione sperimentale importante riguarda le metodologie utili per poter ottenere informazioni sullo spettro fononico di frequenze $\omega_j(\mathbf{k})$ per ogni branca j e vettore d'onda \mathbf{k} . Tali metodologie sono essenzialmente due, entrambe basate sull'idea di inviare sul cristallo opportune sonde ed osservare come esse interagiscano con i fononi presenti al suo interno:

- Il primo metodo, che è anche il più utilizzato, consiste nell'inviare sul cristallo un fascio di neutroni, che hanno il pregio di interagire fortemente solo con i nuclei atomici presenti in un intorno di ogni punto del reticolo di Bravais. Conoscendo l'energia del fascio incidente, possiamo misurare l'energia dei neutroni deviati dal cristallo (assorbendo o guadagnando energia nell'interazione con i fononi presenti al suo interno) in un determinato angolo solido, da cui poi poter dedurre informazioni sullo spettro fononico delle frequenze $\omega_j(\mathbf{k})$.
- Tuttavia, utilizzare i neutroni come sonde non è sempre possibile. Ci sono solidi, infatti, che possiedono una sezione d'urto molto elevata per la reazione di cattura neutronica¹. In tali casi, si rende necessario utilizzare come sonda la radiazione elettromagnetica, in particolare raggi X e luce visibile.

Focalizzeremo la nostra attenzione solo sullo scattering anelastico da neutroni in quanto, come si è già detto, è il metodo maggiormente utilizzato oltreché quello che fornisce informazioni più precise sullo spettro fononico.

¹La cattura neutronica è un particolare tipo di reazione in cui un neutrone collide con un nucleo atomico, fondendosi con esso per produrre un nucleo più pesante. Un esempio di solido per cui la spettroscopia neutronica non può funzionare è dato dall'elio-3.

3.2 Scattering da neutroni

Consideriamo, per semplicità, un singolo neutrone che prima di interagire possiede un'energia $E = p^2/2M_n$ e che riemerge in una data direzione, dopo aver interagito con uno o più fononi, con un'energia (guadagnata o ceduta nell'interazione) $E' = p'^2/2M_n$. Siano M_n ed M rispettivamente la massa del neutrone e la massa di ogni singolo atomo che compone il reticolo cristallino. L'operatore hamiltoniano del sistema cristallo + neutrone è dato da:

$$\hat{H} = \sum_{\mathbf{R}} \frac{\hat{\mathbf{P}}^2(\mathbf{R})}{2M} + \sum_{\mathbf{R}\mathbf{R}'} \hat{\mathbf{q}}(\mathbf{R})\mathbf{D}(\mathbf{R} - \mathbf{R}')\hat{\mathbf{q}}(\mathbf{R}) + \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2M_n} + \sum_{\mathbf{R}} U(\mathbf{r} - \mathbf{R} - \hat{\mathbf{q}}(\mathbf{R})), \quad (3.1)$$

in cui \mathbf{r} rappresenta il vettore posizione che identifica il neutrone e la quantità

$$\sum_{\mathbf{R}} U(\mathbf{r} - \mathbf{R} - \hat{\mathbf{q}}(\mathbf{R})) \quad (3.2)$$

identifica l'energia dovuta alle interazioni del neutrone con tutti gli atomi del reticolo, ciascuno nella sua posizione istantanea $\mathbf{R} + \hat{\mathbf{q}}(\mathbf{R})$.

Il sistema descritto dall'operatore (3.1) è isolato e per esso l'energia si conserva². Come abbiamo precedentemente osservato, lo stato di un reticolo cristallino è determinato da ogni possibile insieme di tutti i numeri quantici di eccitazione fononica $n_{\mathbf{k}j} = 0, 1, 2, 3, \dots$, uno per ciascun modo normale di vettore \mathbf{k} e branca j . L'interazione tra neutrone e cristallo risulta modificare lo stato quantomeccanico del cristallo stesso, eccitando o diseccitando uno o più modi normali di oscillazione (ovverosia, modificando l'insieme dei numeri quantici di eccitazione). Poiché i numeri quantici $n_{\mathbf{k}j}$, nel più comodo linguaggio corpuscolare, indicano il numero di fononi di tipo $\mathbf{k}j$ presenti all'interno del solido cristallino, possiamo affermare che il neutrone, interagendo con i nuclei atomici del solido, possa assorbire o emettere uno o più fononi, modificando uno o più numeri quantici $n_{\mathbf{k}j}$ e, di conseguenza, lo stato del sistema. Definiamo semplicemente la variazione del numero di fononi di tipo $\mathbf{k}j$ causata dall'interazione con il neutrone come: $\Delta n_{\mathbf{k}j} = n_{\mathbf{k}j}^f - n_{\mathbf{k}j}^i = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$; dalla conservazione dell'energia si ottiene facilmente:

$$E' - E = - \sum_{\mathbf{k}j} \hbar\omega_j(\mathbf{k})\Delta n_{\mathbf{k}j}. \quad (3.3)$$

Supponiamo che il numero di fononi assorbiti o emessi nell'interazione sia pari ad 1, e che tale fonone sia di tipo $\mathbf{k}j$: la (3.3) afferma sostanzialmente che se un fonone di questo tipo fosse assorbito dal neutrone ($\Delta n_{\mathbf{k}j} < 0$), allora quest'ultimo aumenterebbe la sua energia grazie all'assorbimento; se, invece, un fonone del medesimo tipo fosse

²In altri termini, la (3.1) è invariante per traslazioni temporali. L'invarianza rispetto a questo gruppo di simmetria ad un parametro implica, per il teorema di Nöther, la conservazione dell'energia del sistema.

emesso dal neutrone ($\Delta n_{\mathbf{k}j} > 0$), allora quest'ultimo perderebbe parte della sua energia in favore dell'emissione. Questa è la ragione della presenza del segno $-$ nella (3.3). L'energia che neutrone e fononi posso scambiare è ovviamente discretizzata e risulta data da multipli interi dell'energia $\hbar\omega_j(\mathbf{k})$. Oltre alla simmetria per traslazioni temporali, che implica la conservazione dell'energia, la (3.3) possiede un'altra simmetria molto particolare: si può dimostrare, infatti, che l'operatore hamiltoniano risulti invariante rispetto alla seguente trasformazione:

$$\begin{cases} \mathbf{r} \rightarrow \mathbf{r} + \mathbf{R}_0 \\ \mathbf{q}(\mathbf{R}) \rightarrow \mathbf{q}(\mathbf{R} - \mathbf{R}_0) \\ \mathbf{P}(\mathbf{R}) \rightarrow \mathbf{P}(\mathbf{R} - \mathbf{R}_0) \end{cases} \quad (3.4)$$

\mathbf{R}_0 è un qualunque vettore del reticolo di Bravais. Poiché per il *teorema di Nöther* ad ogni simmetria dell'operatore hamiltoniano corrisponde una quantità conservata, chiamiamo *momento cristallino* la quantità conservata associata alla simmetria rispetto alla trasformazione (3.4). Infatti, nel caso dell'energia di interazione tra neutrone e nuclei atomici, si ha:

$$\begin{aligned} \sum_{\mathbf{R}} U(\mathbf{r} - \mathbf{R} - \mathbf{q}(\mathbf{R})) &\rightarrow \sum_{\mathbf{R}} U[\mathbf{r} + \mathbf{R}_0 - \mathbf{R} - \mathbf{q}(\mathbf{R} - \mathbf{R}_0)] = \\ &= \sum_{\mathbf{R}} U[\mathbf{r} - (\mathbf{R} - \mathbf{R}_0) - \mathbf{q}(\mathbf{R} - \mathbf{R}_0)]. \end{aligned} \quad (3.5)$$

La (3.5) è evidentemente identica alla (3.1). Definiamo l'*operatore di traslazione* per il neutrone:

$$\hat{t}(\mathbf{R}_0) = e^{\frac{i}{\hbar} \mathbf{P} \cdot \mathbf{R}_0} \quad (3.6)$$

e l'operatore di *permutazione ionica*:

$$\hat{p}(\mathbf{R}_0) = e^{\frac{i}{\hbar} \mathbf{I} \cdot \mathbf{R}_0}, \quad (3.7)$$

in cui:

$$\mathbf{I} = \sum_{\mathbf{k}j} \hbar n_{\mathbf{k}j} \mathbf{k} \quad (3.8)$$

è detto *impulso cristallino*³. Si può dimostrare, con opportuni calcoli operatoriali, che la trasformazione (3.4) possa essere scritta come il prodotto degli operatori $\hat{t}(\mathbf{R}_0)$ e $\hat{p}(\mathbf{R}_0)$: l'invarianza dell'operatore hamiltoniano rispetto a questa trasformazione si esprime come:

$$\left[\hat{t}(\mathbf{R}_0) \hat{p}(\mathbf{R}_0), \hat{H} \right] = 0, \quad (3.9)$$

³Esso non ha nulla a che vedere con la quantità di moto totale dei singoli atomi che compongono il cristallo.

dalla quale si ottiene, senza troppe difficoltà, la seguente legge di conservazione:

$$\mathbf{p}' - \mathbf{p} = - \sum_{\mathbf{k}j} \hbar \Delta n_{\mathbf{k}j} \mathbf{k} + \hbar \mathbf{K}, \quad (3.10)$$

dove \mathbf{K} è un qualunque vettore del reticolo reciproco. La (3.10) implica una legge di conservazione simile a quella dell'impulso: essa afferma che la variazione dell'impulso del neutrone è uguale all'opposto della variazione dell'impulso cristallino a meno di un vettore appartenente al reticolo reciproco moltiplicato per \hbar .

Il caso più semplice da analizzare è quello in cui il neutrone interagisce esattamente con un solo fonone di momento $\hbar \mathbf{k}$, assorbendolo o emettendolo ($\Delta n_{\mathbf{k}j} = \pm 1$). Applicando le leggi di conservazione dell'energia e dell'impulso cristallino, si ottiene il seguente sistema di equazioni:

$$\begin{cases} E' - E = \pm \hbar \omega_j(\mathbf{k}) \\ \mathbf{p}' - \mathbf{p} = \pm \hbar \mathbf{k} + \hbar \mathbf{K} \end{cases} \quad (3.11)$$

dove il fonone assorbito (o emesso) possiede vettore d'onda \mathbf{k} ed è di branca j . Combinando le due equazioni, possiamo eliminare da entrambe il vettore d'onda \mathbf{k} . La presenza del vettore reciproco $\hbar \mathbf{K}$ è un problema solo apparente, in quanto lo spettro fononico delle frequenze risulta invariante per traslazioni lungo un qualunque vettore siffatto, cioè:

$$\omega_j(\mathbf{k} + \mathbf{K}) = \omega_j(\mathbf{k}). \quad (3.12)$$

Si ottiene dunque facilmente:

$$\frac{p'^2}{2M_n} = \frac{p^2}{2M_n} + \hbar \omega_j \left(\frac{\mathbf{p}' - \mathbf{p}}{\hbar} \right), \quad (3.13)$$

se il fonone è stato assorbito, oppure:

$$\frac{p'^2}{2M_n} = \frac{p^2}{2M_n} - \hbar \omega_j \left(\frac{\mathbf{p}' - \mathbf{p}}{\hbar} \right), \quad (3.14)$$

se il fonone è stato emesso. Sperimentalmente sono noti sia l'energia iniziale del neutrone sia la direzione di incidenza sul cristallo. Inoltre, si sceglie sempre di osservare quanti neutroni vengano scatterati in una fissata direzione: ciò implica la conoscenza della direzione del vettore \mathbf{p}' con il quale il neutrone riemerge dal cristallo dopo aver interagito. L'unica incognita rimanente è il modulo del medesimo vettore e, quindi, l'energia in uscita E' del neutrone. Fissata la direzione dello spazio, sperimentalmente si osserva che le energie in uscita del neutrone assumono valori discreti; misurando tali energie discrete è possibile ricavare sia la variazione di energia del neutrone sia il modulo del vettore \mathbf{p}' . Di conseguenza, poiché l'interazione coinvolge un solo fonone,

possiamo concludere che all'interno del cristallo sia presente un fonone di momento $\mathbf{p}' - \mathbf{p}$ e frequenza $(E' - E)/\hbar$: ciò equivale ad aver misurato un punto della curva di dispersione del cristallo. Altri punti possono essere misurati variando tutti i parametri sperimentali in gioco⁴.

Tuttavia, non tutte le interazioni tra neutrone e cristallo coinvolgono un singolo fonone. Infatti, il neutrone può interagire anche con due o più fononi, assorbendoli o emettendoli: quindi, per poter sfruttare il ragionamento condotto in precedenza, bisogna essere in grado di isolare gli eventi di scattering che coinvolgano un solo fonone da tutti gli altri. Per persuadercene, analizziamo cosa accade nel caso paradigmatico in cui il neutrone assorba due fononi. Supponiamo che il neutrone assorba due fononi di vettori d'onda \mathbf{k} e \mathbf{k}' e branche j e j' rispettivamente; le equazioni di conservazione si scrivono come:

$$\begin{cases} E' - E = \hbar\omega_j(\mathbf{k}) + \hbar\omega_{j'}(\mathbf{k}') \\ \mathbf{p}' - \mathbf{p} = +\hbar\mathbf{k} + \hbar\mathbf{k}' + \hbar\mathbf{K} \end{cases} \quad (3.15)$$

e, come è evidente, il numero di equazioni ci permette di eliminare dal sistema solo la variabile \mathbf{k}' , lasciando il vettore \mathbf{k} libero di variare all'interno della prima zona di Brillouin. Combinando le equazioni, infatti, si ottiene:

$$E' - E = \hbar\omega_j(\mathbf{k}) + \hbar\omega_{j'}\left(\frac{\mathbf{p}' - \mathbf{p}}{\hbar} - \mathbf{k}\right) \quad (3.16)$$

Poiché \mathbf{k} può variare con continuità⁵ nella prima zona di Brillouin, anche la variazione di energia del neutrone varia con continuità, e la distribuzione di conteggi di neutroni in una data direzione spaziale tende a diventare continua anziché discreta. Lo stesso ragionamento può essere applicato, a maggiore ragione, ai casi in cui l'interazione coinvolga più di due fononi, con conseguenze del tutto analoghe. Per distinguere gli eventi che coinvolgono fononi singoli, è sufficiente osservare l'andamento della distribuzione dei conteggi: solo le variazioni di energia $E' - E$ che corrispondono a dei picchi pronunciati della distribuzione sono associate ad eventi di scattering dati da fononi singoli; il rumore di fondo della distribuzione, invece, è dovuto ad interazioni che coinvolgono più di un fonone, come mostrato in figura 3.1.

⁴Ad esempio, si può modificare la direzione di osservazione per i conteggi, oppure l'energia del fascio di neutroni incidente.

⁵Per la precisione, \mathbf{k} assume valori discreti a causa delle condizioni al contorno di Born-von Karman. Tuttavia, essendo il cristallo costituito da un numero di atomi dell'ordine del numero di Avogadro (10^{23}), l'insieme dei vettori d'onda risulta denso sulla prima zona di Brillouin.

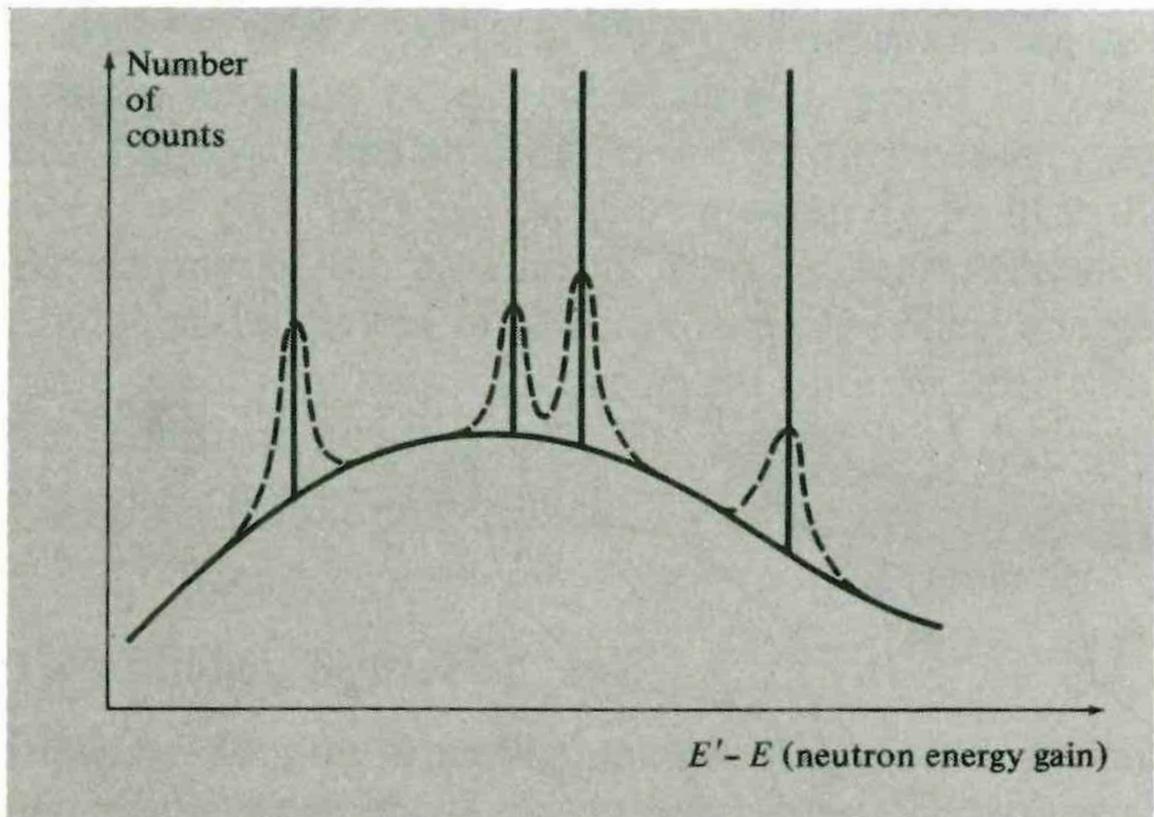


Figura 3.1: Numero di conteggi N di neutroni scatterati, per una fissata direzione spaziale, in funzione della loro variazione energetica [1]. Da una teoria puramente armonica del cristallo, ogni singola interazione tra neutrone ed un singolo fonone dovrebbe produrre un andamento del tipo: $N = \delta(E' - E)$ (cioè dei picchi estremamente marcati). L'andamento reale, tuttavia, è rappresentato dalle curve tratteggiate, in quanto il fatto che i fononi abbiano una vita media finita produce un inevitabile allargamento delle righe spettrali. La curva continua rappresenta, invece, un rumore di fondo dovuto alle interazioni che coinvolgono più di un fonone.

Conclusioni

Giunti alla conclusione di questa trattazione, si può, infine, ricapitolarne brevemente il contenuto ed i passaggi logici. Nel primo capitolo, dopo aver rapidamente introdotto concetti di base quali il *reticolo di Bravais* ed il *reticolo reciproco*, è stata descritta l'approssimazione armonica, basata sull'ipotesi che ciascun atomo che compone il cristallo possa vibrare attorno alla propria posizione di equilibrio compiendo spostamenti piccoli se paragonati alla distanza interatomica tipica del reticolo. Dopo di che, utilizzando un modello di cristallo armonico puramente classico, è stata ricavata la *legge di Dulong-Petit*, secondo la quale il calore specifico a volume costante risulta indipendente dalla temperatura assoluta del sistema. Successivamente sono stati analizzati semplici modelli cristallini, sia unidimensionali sia tridimensionali, ottenendo il seguente risultato: qualsiasi onda che si propaghi all'interno del cristallo (ad esempio un'onda sonora) può essere decomposta come sovrapposizione di dN *modi normali* di vibrazione linearmente indipendenti, essendo N il numero di atomi del reticolo e d il numero di gradi di libertà atomici. Attraverso questi modelli sono stati introdotti, inoltre, i concetti di *branca acustica* e *branca ottica* e sono state accuratamente descritte le *relazioni di dispersione* (ovverosia le leggi che legano la frequenza ed il vettore d'onda per un dato modo normale di oscillazione atomica) associate a ciascuna di tali branche, analizzandone, in particolare, gli andamenti in regime di piccole e grandi lunghezze d'onda. Infine, è stato osservato come la *legge di Dulong-Petit* sia in contrasto non solo con le evidenze sperimentali al di sotto della temperatura di $100K$, ma anche con le leggi generali della termodinamica statistica a basse temperature, e come l'andamento reale del calore specifico in funzione della temperatura non sia giustificabile classicamente. Di conseguenza, nel secondo capitolo si è reso necessario introdurre la teoria quantistica del cristallo armonico facendo uso del concetto di *fonone*, in modo analogo a quanto fatto per descrivere il comportamento della radiazione elettromagnetica all'interno di una cavità risonante introducendo il concetto di *fotone*: infatti, il fonone non rappresenta altro che un quanto di vibrazione reticolare di un cristallo, così come il fotone descrive un quanto di radiazione elettromagnetica. Una volta scritta la nuova hamiltoniana del cristallo, del tutto analoga a quella tipica di un insieme di oscillatori armonici quantistici disaccoppiati, è stata esplicitamente calcolata l'espressione corretta del calore specifico a volume costante, riproducendone

in maniera piuttosto fedele l'andamento sperimentale. Successivamente, ci si è concentrati ad analizzare il comportamento del calore specifico in regimi di alta e bassa temperatura, ottenendo i seguenti risultati:

- In regime di alte temperature, come ci si attende, il calore specifico calcolato riproduce in modo fedele l'andamento costante in funzione della temperatura previsto dalla legge di Dulong-Petit.
- In regime di basse temperature il calore specifico è direttamente proporzionale al cubo della temperatura assoluta del cristallo, e tende ad annullarsi nel limite in cui la temperatura si avvicini sempre più allo zero assoluto, così come sperimentalmente osservato.

Sono stati, poi, discussi due semplici modelli, formulati nei primi anni del 1900 da Debye ed Einstein, che, basandosi su un'approssimazione brutale, ma efficace, delle relazioni di dispersione, permettono di riprodurre con un buon accordo l'andamento sperimentale del calore specifico anche in regime di temperature intermedie, fornendo in tal modo una interpolazione completa dell'andamento del calore specifico per qualsiasi temperatura. Nel terzo ed ultimo capitolo, infine, è stato mostrato un esempio di come, tramite l'interazione tra un fascio di neutroni ed il cristallo, si possano ricavare preziose informazioni sullo spettro delle frequenze fononiche del reticolo e, quindi, di come le curve di dispersione, tipiche di ciascun modo normale di oscillazione atomica, possano essere sperimentalmente ricostruite.

Appendice A

Approssimazione armonica: procedura matematica

Siano $\mathbf{q} = \mathbf{q}(\mathbf{R})$ funzioni che rappresentano lo spostamento di un atomo del reticolo dalla sua posizione di equilibrio stabile situata in \mathbf{R} . Sia, inoltre, $\mathbf{q}(\mathbf{R}) - \mathbf{q}(\mathbf{R}')$ una quantità sufficientemente piccola per tutte quelle coppie di atomi tra i quali vi sia un'interazione $\phi(\mathbf{R} - \mathbf{R}')$ apprezzabile. Ciò posto, si può applicare al potenziale che compare nella funzione hamiltoniana (1.6) la versione tridimensionale del *teorema di Taylor*:

$$f(\mathbf{x} + \mathbf{h}) = f(\mathbf{x}) + \mathbf{h} \cdot \nabla f(\mathbf{x}) + \frac{1}{2}[\mathbf{h} \cdot H_f(\mathbf{x}) \cdot \mathbf{h}] + o(\|\mathbf{h}\|^3), \quad (\text{A.1})$$

in cui H_f indica la *matrice hessiana* della funzione $f(\mathbf{x})$ calcolata nel punto \mathbf{x} e $\nabla f(\mathbf{x})$ indica il *gradiente* della medesima funzione calcolato nel medesimo punto. Nel caso di nostro interesse, ponendo $\mathbf{x} = \mathbf{R} - \mathbf{R}'$ e $\mathbf{h} = \mathbf{q}(\mathbf{R}) - \mathbf{q}(\mathbf{R}')$ ed applicando lo sviluppo (A.1) alla (1.5), si ottiene:

$$V = \frac{N}{2} \sum_{\mathbf{R}} \phi(\mathbf{R}) + \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{R}\mathbf{R}'} [\mathbf{q}(\mathbf{R}) - \mathbf{q}(\mathbf{R}')] \cdot \nabla \phi(\mathbf{R} - \mathbf{R}') + \frac{1}{4} \sum_{\mathbf{R}\mathbf{R}'} [\mathbf{q}(\mathbf{R}) - \mathbf{q}(\mathbf{R}')] \cdot H_\phi(\mathbf{R} - \mathbf{R}') \cdot [\mathbf{q}(\mathbf{R}) - \mathbf{q}(\mathbf{R}')] + o(q^3). \quad (\text{A.2})$$

Si può velocemente notare come il termine lineare dello *sviluppo di Taylor* sia identicamente nullo, in virtù del fatto che la quantità

$$\sum_{\mathbf{R}'} \nabla \phi(\mathbf{R} - \mathbf{R}') \quad (\text{A.3})$$

rappresenta null'altro che la forza esercitata sull'atomo, considerato fissato in \mathbf{R} , da tutti gli altri atomi, anch'essi considerati immobili nelle rispettive posizioni \mathbf{R}' , indice

della sommatoria. Per questa ragione, il primo termine non nullo dello sviluppo è quello quadratico nelle coordinate canoniche. L'*approssimazione armonica* consiste proprio nel troncare lo sviluppo a questo livello di precisione. Il potenziale si esprime, quindi, nella forma:

$$V = V^{eq} + V^{arm}, \quad (\text{A.4})$$

con V^{arm} della forma enunciata in (1.8), in cui $D_{\mu\nu}$ risulta essere:

$$D_{\mu\nu}(\mathbf{R} - \mathbf{R}') = \delta_{\mathbf{R}\mathbf{R}'} \sum_{\mathbf{R}''} \phi_{\mu\nu}(\mathbf{R} - \mathbf{R}'') - \phi_{\mu\nu}(\mathbf{R} - \mathbf{R}'), \quad (\text{A.5})$$

con $\mu, \nu = x, y, z$ ed in cui, ovviamente, si ha che:

$$\phi_{\mu\nu} = \frac{\partial^2 \phi(\mathbf{r})}{\partial r_\mu \partial r_\nu}. \quad (\text{A.6})$$

Appendice B

Catena lineare monoatomica: complementi

Nel caso in cui, nella trattazione matematica della *catena lineare monoatomica*, non ci si limiti a considerare significativa la sola interazione tra atomi immediatamente vicini, ma si tenga in considerazione l'interazione con tutti gli altri atomi del reticolo, l'*energia potenziale* del sistema assume la seguente forma:

$$V = \sum_n \frac{1}{2} \sum_{m>0} K_m [q(na) - q([n+m]a)]^2, \quad (\text{B.1})$$

in cui m indica quanti atomi contribuiscono significativamente all'energia potenziale del cristallo interagendo con l'atomo in posizione $\mathbf{R} = na$. K_m , infine, rappresenta una costante che modella l'interazione per ciascun valore di m . Applicando lo stesso procedimento utilizzato nel caso di interazioni a cortissimo raggio, si ottiene un analogo risultato: l'onda che si propaga all'interno del solido è data dalla sovrapposizione di N *modi normali di oscillazione*, ciascuno associato ad un particolare valore del vettore d'onda k . Svolgendo semplici calcoli, la *relazione di dispersione* risulta data dalla (1.30), ed essendo $\sin(x) = x + o(x^3)$ per $x \rightarrow 0$ essa diviene la (1.31) per piccoli valori del vettore d'onda k , a condizione che la serie che ivi compare non dia problemi di convergenza.

Ad esempio, nell'interessante caso in cui $K_m = \frac{1}{m^3}$, la serie in questione si comporta come la *serie armonica* e, quindi, non risulta convergente. Di conseguenza, per piccoli valori di k , non si può approssimare la funzione seno al primo ordine, ma si può con buona approssimazione sostituire alla serie un integrale, ottenendo il seguente risultato:

$$\omega^2(k) \simeq \frac{4}{M} \int_1^{+\infty} \frac{\sin^2\left(\frac{mka}{2}\right)}{m^3} dm. \quad (\text{B.2})$$

L'integrale presente nella (B.2) risulta convergente; ciò che resta da fare è manipolarlo opportunamente per ottenere la nuova *relazione di dispersione*:

$$\begin{aligned}
\omega^2(k) &\simeq \frac{4}{M} \int_1^{+\infty} \frac{\sin^2\left(\frac{mka}{2}\right)}{m^3} dm = \\
&= C \int_0^{\frac{2}{ka}} \frac{\sin^2\left(\frac{mka}{2}\right)}{m^3} dm + C \int_{\frac{2}{ka}}^{+\infty} \frac{\sin^2\left(\frac{mka}{2}\right)}{m^3} dm \simeq \\
&\simeq Dk^2 \int_1^{\frac{2}{ka}} \frac{1}{m} dm + \frac{A}{2} \int_{\frac{2}{ka}}^{+\infty} \frac{1}{m^3} dm,
\end{aligned} \tag{B.3}$$

ottendendo infine integrando:

$$\omega^2(k) \simeq Dk^2 \ln\left(\frac{2}{a|k|}\right) + Bk^2, \tag{B.4}$$

in cui appare evidente che, per piccoli valori di k , il termine dominante sia rappresentato dal primo addendo. Le quantità A , B , C e D sono opportune costanti, utilizzate al solo scopo di alleggerire la notazione. Ciò detto e compreso, si ottiene infine:

$$\omega(k) \propto k \sqrt{|\ln(k)|}. \tag{B.5}$$

Considerando il caso più generale in cui $K_m = \frac{1}{m^p}$, con $1 < p < 3$, la serie si ostina a non convergere, ma possiamo comunque utilizzare il procedimento sfruttato nel caso particolare in cui $p = 3$, ottenendo:

$$\begin{aligned}
\omega^2(k) &\simeq \frac{4}{M} \int_1^{+\infty} \frac{\sin^2\left(\frac{mka}{2}\right)}{m^p} dm = \\
&= C \int_0^{\frac{2}{ka}} \frac{\sin^2\left(\frac{mka}{2}\right)}{m^p} dm + C \int_{\frac{2}{ka}}^{+\infty} \frac{\sin^2\left(\frac{mka}{2}\right)}{m^p} dm \simeq \\
&\simeq Dk^2 \int_1^{\frac{2}{ka}} \frac{1}{m^{(p-2)}} dm + \frac{A}{2} \int_{\frac{2}{ka}}^{+\infty} \frac{1}{m^p} dm,
\end{aligned} \tag{B.6}$$

da cui, integrando e prendendo il limite per $k \rightarrow 0$, si ottiene:

$$\omega(k) = \propto \sqrt{k^{(p-1)}}. \tag{B.7}$$

Questi risultati ci dicono, in sostanza, che la relazione lineare tra ω e k cessa di essere valida nel caso in cui la serie che compare nella (1.31) sia divergente, e che il solido cristallino si comporta come un *mezzo dispersivo* anche per piccoli valori di k .

Appendice C

Teoria quantistica del cristallo armonico

La teoria quantomeccanica del cristallo armonico è del tutto analoga a quella sviluppata per l'oscillatore armonico quantistico. Essa si basa sull'utilizzo degli *operatori creazione e distruzione bosonici*. Siano $\omega_j(\mathbf{k})$ e $\mathbf{A}_j(\mathbf{k})$ rispettivamente la frequenza e il vettore polarizzazione di un particolare modo normale di oscillazione di vettore d'onda \mathbf{k} e branca j . Dato l'operatore hamiltoniano:

$$\hat{H} = \sum_{\mathbf{R}} \frac{\hat{\mathbf{P}}(\mathbf{R})^2}{2M} + \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{R}\mathbf{R}'} \hat{\mathbf{q}}(\mathbf{R}) \hat{\mathbf{D}}(\mathbf{R} - \mathbf{R}') \hat{\mathbf{q}}(\mathbf{R}'), \quad (\text{C.1})$$

definiamo l'*operatore di distruzione fononico*:

$$\hat{a}_{\mathbf{k}j} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{R}} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \mathbf{A}_j(\mathbf{k}) \left[\sqrt{\frac{M\omega_j(\mathbf{k})}{2\hbar}} \hat{\mathbf{q}}(\mathbf{R}) + i\sqrt{\frac{1}{2\hbar M\omega_j(\mathbf{k})}} \hat{\mathbf{P}}(\mathbf{R}) \right] \quad (\text{C.2})$$

ed il suo aggiunto, detto *operatore di costruzione fononico*:

$$\hat{a}_{\mathbf{k}j}^\dagger = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \mathbf{A}_j(\mathbf{k}) \left[\sqrt{\frac{M\omega_j(\mathbf{k})}{2\hbar}} \hat{\mathbf{q}}(\mathbf{R}) - i\sqrt{\frac{1}{2\hbar M\omega_j(\mathbf{k})}} \hat{\mathbf{P}}(\mathbf{R}) \right]. \quad (\text{C.3})$$

Per tali operatori valgono le stesse relazioni di commutazione note per l'oscillatore armonico quantistico. Inoltre, anche nel caso fononico si possono combinare le equazioni operatoriali (C.2) e (C.3) per scrivere $\hat{\mathbf{q}}(\mathbf{R})$ e $\hat{\mathbf{P}}(\mathbf{R})$ in funzione degli operatori costruzione e distruzione. Sfruttando la relazione di completezza riguardante i vettori polarizzazione per ogni \mathbf{k} :

$$\sum_j [\mathbf{A}_j(\mathbf{k})]_\mu [\mathbf{A}_j(\mathbf{k})]_\nu = \delta_{\mu\nu} \quad (\text{C.4})$$

si ottengono le seguenti relazioni:

$$\hat{\mathbf{q}}(\mathbf{R}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k}j} \sqrt{\frac{\hbar}{2M\omega_j(\mathbf{k})}} \left[\hat{a}_{\mathbf{k}j} + \hat{a}_{-\mathbf{k}j}^\dagger \right] \mathbf{A}_j(\mathbf{k}) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}}, \quad (\text{C.5})$$

$$\hat{\mathbf{P}}(\mathbf{R}) = \frac{-i}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k}j} \sqrt{\frac{2\hbar\omega_j(\mathbf{k})}{M}} \left[\hat{a}_{\mathbf{k}j} - \hat{a}_{-\mathbf{k}j}^\dagger \right] \mathbf{A}_j(\mathbf{k}) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}}. \quad (\text{C.6})$$

Dimostriamo, per chiarezza, solo la (C.5) (la dimostrazione della (C.6) è perfettamente analoga): innanzitutto, sommando i due operatori $\hat{a}_{\mathbf{k}j}$ e $\hat{a}_{-\mathbf{k}j}^\dagger$ si ottiene facilmente:

$$\sqrt{N} \left[\hat{a}_{\mathbf{k}j} + \hat{a}_{-\mathbf{k}j}^\dagger \right] = \sqrt{\frac{2M\omega_j(\mathbf{k})}{\hbar}} \mathbf{A}_j(\mathbf{k}) \sum_{\mathbf{R}} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \hat{\mathbf{q}}(\mathbf{R}). \quad (\text{C.7})$$

Moltiplicando scalarmente a sinistra di entrambi i membri per il vettore di polarizzazione $\mathbf{A}_j(\mathbf{k})$ si ha (grazie all'ortonormalità dei vettori polarizzazione):

$$\sqrt{\frac{N\hbar}{2M\omega_j(\mathbf{k})}} \mathbf{A}_j(\mathbf{k}) \left[\hat{a}_{\mathbf{k}j} + \hat{a}_{-\mathbf{k}j}^\dagger \right] = \sum_{\mathbf{R}} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \hat{\mathbf{q}}(\mathbf{R}) = \hat{\Omega}(\mathbf{k}). \quad (\text{C.8})$$

Facendo uso del *teorema della trasformata di Fourier inversa* (nel caso della trasformata discreta), si ottiene finalmente:

$$\hat{\mathbf{q}}(\mathbf{R}) = \frac{1}{N_1 N_2 N_3} \sum_{\mathbf{k}j} \hat{\Omega}(\mathbf{k}) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}}, \quad (\text{C.9})$$

da cui, essendo per definizione $N_1 N_2 N_3 = N$, l'asserto segue immediatamente.

Alla luce di tutte le relazioni appena enunciate, possiamo esprimere l'operatore hamiltoniano (C.1) in funzione degli operatori costruzione e distruzione, ottenendo:

$$\hat{H} = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}j} \hbar\omega_j(\mathbf{k}) \left[\hat{a}_{\mathbf{k}j} \hat{a}_{\mathbf{k}j}^\dagger + \hat{a}_{\mathbf{k}j}^\dagger \hat{a}_{\mathbf{k}j} \right] = \sum_{\mathbf{k}j} \left[\hat{a}_{\mathbf{k}j}^\dagger \hat{a}_{\mathbf{k}j} + \frac{\hat{1}}{2} \right] \hbar\omega_j(\mathbf{k}). \quad (\text{C.10})$$

L'operatore $\hat{a}_{\mathbf{k}j}^\dagger \hat{a}_{\mathbf{k}j}$ è chiamato *operatore numero*, poiché indica il numero di fononi di tipo $\mathbf{k}j$ presenti nel cristallo. Esso è usualmente indicato, per ovvie ragioni, con il simbolo $\hat{n}_{\mathbf{k}j}$.

Bibliografia

- [1] N. W. Ashcroft, N. D. Mermin *Solid State Physics*, (Saunders College Publishing, 1976).
- [2] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, (John Wiley and Sons, Inc, 1966).
- [3] G. Morandi, F. Napoli, E. Ercolessi, *Statistical Mechanics: An Intermediate Course*, (World Scientific Publishing Company; 2nd Edition, 2001).