

Vibrazioni elastiche dei reticoli

(A181)

Abstract

Dapprima introduciamo i modi normali, in un contesto classico.

In seguito, attraverso la quantizzazione dei modi normali, si possono introdurre i cosiddetti 'fononi', che sono le eccitazioni collettive dei solidi, e in termini dei quali si può calcolare il calore specifico degli isolanti (che studieremo in seguito).

Introduzione

In prima istanza possiamo utilizzare per i solidi lo stesso approccio usato per le molecole.

Supponiamo dunque di aver trovato le energie elettroniche nell'approssimazione a nuclei fissi.

Allora possiamo applicare il metodo di approssimazione di Born-Oppenheimer, cioè considerare quest'energia degli elettroni come il campo medio in cui si muovono i nuclei.

Il potenziale periodico di cui abbiamo parlato nel modello di Krönig e Penney è una possibile schematizzazione di questo potenziale periodico medio che include gli effetti degli altri elettroni e l'effetto dei nuclei.

Utilizziamo questo modello per studiare lo spettro di energia totale degli elettroni come funzione delle posizioni di equilibrio dei nuclei.

Dopodiché posso fare uno sviluppo in serie di potenze attorno alle posizioni di equilibrio dei nuclei, ottenendo dei termini quadratici.

Allora posso discutere delle vibrazioni dei reticoli cristallini in approssimazione armonica, cioè supponendo che l'energia elettronica che è l'energia potenziale che descrive il moto dei nuclei, sia sviluppata al second'ordine, e quindi si possa descrivere come un'interazione di tipo elastico.

Dunque possiamo considerare i moti degli ioni (o nuclei) del solido come piccole oscillazioni attorno alle posizioni di equilibrio (siti del reticolo).

Sull'Ascroft (proprio all'inizio del capitolo 22, pag 422) mi sembra di aver capito che non si fa tanti problemi, e dice semplicemente che quella delle oscillazioni armoniche è un'ipotesi (assumption) che si fa.

* Modello classico

Consideriamo dunque per semplicità il caso unidimensionale, e studiamo il modello in cui un singolo elettrone si muove nel potenziale generato dai nuclei (fissi) e dagli altri elettroni.

Approssimiamo questo potenziale di cui risente il singolo elettrone con un potenziale armonico.

Questo corrisponde a prendere una Lagrangiana o un'Hamiltoniana che descrivano le forze elastiche di oscillatore armonico.

Il modello possibile per descrivere le vibrazioni di una catena di atomi è quello della seguente lagrangiana :

$$L = \frac{M}{2} \dot{u}_s^2 - \frac{1}{2} c_p (u_{s+p} - u_s)^2 \quad (\text{lagrangiana}).$$

Potrei prendere una catena finita con N siti, e utilizzando delle condizioni al contorno periodiche, imporre che l'atomo nella posizione 'zero' ha lo stesso spostamento dell'atomo nella posizione N (le cosiddette **condizioni al contorno di Born - Von Karman**), ma questo è un dettaglio.

Le u_s rappresentano gli spostamenti dalle posizioni di equilibrio degli atomi della catena.

Il primo termine è l'energia cinetica associata a questi spostamenti.

Il secondo termine descrive le interazioni elastiche tra un atomo che sta in un sito e un atomo che sta in un altro sito.

Notare che ci possono essere dei termini di accoppiamento delle forze elastiche fra un atomo di un sito e un atomo di un qualsiasi altro sito.

Nel seguito faremo un'approssimazione semplificatrice ammettendo che le uniche forze elastiche esercitate riguardino i primi vicini, ma in linea di principio possono riguardare qualsiasi atomo della catena.

Ma se il sistema è periodico, in ogni caso la costante elastica deve dipendere solo dalla distanza relativa.

E infatti il secondo termine rappresenta l'interazione elastica tra gli atomi del sito S e del sito $S+p$, e la costante elastica C_p dipende solo da p che rappresenta quindi il numero di siti (cioè di atomi della catena) tra i due atomi in questione.

Allora questa Lagrangiana è invariante per traslazione : se il sistema compie una traslazione pari a un (multiplo del) passo del reticolo, la Lagrangiana va in se.

Prima di procedere notiamo che

$$C_{-p} = C_p \quad (\text{per il terzo principio})$$

$$C_0 = 0 \quad (\text{ogni atomo non interagisce con se stesso}).$$

A partire da questa Lagrangiana (derivando ?) scriviamo le equazioni del moto (equazioni di Newton) :

$$M \frac{d^2 u_s}{dt^2} = \sum_p C_p (u_{s+p} - u_s) \quad (\text{equazioni di Newton}).$$

Si tratta di un sistema di infinite equazioni accoppiate, una per ogni sito del reticolo, individuato da S .

Le equazioni sono accoppiate perché nel potenziale compaiono oltre a u_s anche tutte le altre u_{s+p} .

- ipotesi di armonicità sulle soluzioni

Vogliamo ricavare quelle soluzioni che descrivano dei moti di oscillazione con una certa frequenza (i modi normali). Supponiamo cioè che le soluzioni abbiano questa forma 'armonica' :

$$u_s = a_s e^{-i \omega t}.$$

Questo rende le equazioni differenziali delle equazioni armoniche.

Dunque, ho tante equazioni accoppiate tra loro, che accoppiano lo spostamento u_s dell'atomo nel sito S , con gli spostamenti degli altri atomi della catena (u_{s+p}).

- ipotesi 'di Bloch' sulle soluzioni

Vediamo che in linea di principio il moto di ogni atomo, pur supponendo che sia un moto armonico, può avere ampiezza (e frequenza) diverse.

Infatti abbiamo messo un pedice all'ampiezza a_s .

Possiamo dire in altri termini che l'ampiezza 'dipende dalla posizione', anche se questa variabile di posizione è discreta (indice S).

In questo senso possiamo fare l'ipotesi che valga il teorema di Bloch per le ampiezze a_s , e cioè che spostandosi di un certo numero di siti, cioè di un tratto $S a$, dove S è un intero e a è il passo del reticolo, l'ampiezza dell'oscillazione cambi solo per un fattore esponenziale immaginario, dipendente da un certo parametro k e dallo spostamento $S a$:

$$a_s = a_0 e^{i k s a}.$$

Imporre questo ci fa risolvere in maniera immediata il sistema di equazioni accoppiate.

Infatti quest'ipotesi fa scomparire la dipendenza da S, e quindi le equazioni di Newton sono le stesse per ogni atomo del reticolo.

Infatti sostituendo si ha :

$$\begin{aligned} M \frac{d^2}{dt^2} (a_0 e^{i k s a} e^{-i t}) &= c_p (a_0 e^{i k (s+p) a} e^{-i t} - a_0 e^{i k s a} e^{-i t}) \\ -^2 M a_0 e^{i k s a} e^{-i t} &= c_p (a_0 e^{i k s a} e^{i k p a} e^{-i t} - a_0 e^{i k s a} e^{-i t}) \\ -^2 M a_0 e^{i k s a} e^{-i t} &= a_0 e^{i k s a} e^{-i t} c_p (e^{i k p a} - 1). \end{aligned}$$

A questo punto semplificando scompare la dipendenza da S.

Abbiamo dimostrato dunque che una legge del moto che soddisfi l'ipotesi di oscillazione armonica e il teorema di Bloch (riguardo alle ampiezze), soddisfa le equazioni di Newton.

Essendo delle equazioni differenziali, il teorema di esistenza e unicità ci dice che questi sono i moti degli atomi.

Le equazioni di Newton assumono come vediamo la forma di relazioni tra k e ω .

Dividendo poi per M e cambiando di segno otteniamo :

$$\omega^2 = \frac{1}{M} c_p (1 - e^{i k p a}).$$

Commenti

La cosa notevole che è intervenuta è l'ipotesi che 'valga il teorema di Bloch per le ampiezze', che fa sì che le equazioni di Newton si disaccoppiano. In altri termini si diagonalizza la matrice dei coefficienti.

Relazione di dispersione

Le ipotesi che gli spostamenti siano delle oscillazioni armoniche da una parte, e che valga il teorema di Bloch per le ampiezze dall'altra, comportano che la forma degli spostamenti u_s sia

$$u_s(t) = a_0 e^{i k s a} e^{-i \omega t} = a_0 e^{i (k s a - \omega t)}.$$

Questo fa pensare al fatto che le vibrazioni degli atomi del reticolo possono essere viste complessivamente come un'onda elastica che si propaga nel reticolo, con numero d'onda k e pulsazione ω .

In teoria ondulatoria si studia la relazione di dispersione (vedi Mencuccini II, § X.6, pag. 428), che è proprio proprio la relazione $\omega(k)$ tra la frequenza e il numero d'onda.

In particolare la derivata della relazione di dispersione fornisce la velocità di gruppo (velocità di propagazione) dell'onda :

$$v_g \equiv \frac{d\omega}{dk}$$

(credo che questa affermazione si dimostra, e credo che lo si faccia col metodo della fase stazionaria, vedi).

In meccanica quantistica, a causa di analogie con la teoria ondulatoria, la relazione di dispersione è la relazione tra il numero d'onda e il corrispondente autovalore dell'energia di una certa autofunzione d'onda dell'Hamiltoniana.

Ricordiamo che stiamo utilizzando un formalismo classico. Tuttavia è possibile fare un paragone col formalismo quantistico.

In particolare richiamiamo quanto visto in formalismo quantistico a proposito della relazione tra il valore di k di un'autofunzione e il corrispondente autovalore dell'energia.

Poiché la frequenza ω è legata all'energia del sistema, una relazione tra k e ω è analoga alla relazione tra E e k di cui sopra.

Si tratta della relazione di dispersione.

Conti per la relazione di dispersione

Cerchiamo dunque questa relazione tra ω e k .

Per semplificare, sdoppiamo la somma in tre termini :

$$\omega^2 = \frac{1}{M} \left[\sum_{p < 0} c_p (1 - e^{i k p a}) + c_0 (1 - e^{i k 0 a}) + \sum_{p > 0} c_p (1 - e^{i k p a}) \right]$$

e utilizziamo il fatto che $c_p = -c_p$ e $c_0 = 0$ (ma comunque nella parentesi del secondo termine c è zero) :

$$\omega^2 = \frac{1}{M} \left[\sum_{p > 0} c_p (1 - e^{-i k p a}) + \sum_{p > 0} c_p (1 - e^{i k p a}) \right]$$

$$\omega^2 = \frac{1}{M} \left[\sum_{p > 0} c_p - c_p e^{-i k p a} + \sum_{p > 0} c_p - c_p e^{i k p a} \right]$$

$$\omega^2 = \frac{1}{M} \sum_{p>0} 2 c_p - c_p e^{i k p a} - c_p e^{-i k p a}$$

$$\omega^2 = \frac{1}{M} \sum_{p>0} c_p (2 - e^{i k p a} - e^{-i k p a})$$

$$\omega^2 = \frac{1}{M} \sum_{p>0} c_p (2 - 2 \cos k p a)$$

$$\omega^2 = \frac{2}{M} \sum_{p>0} c_p (1 - \cos k p a).$$

Ora facciamo l'ipotesi che k stia solo nella prima zona di Brillouin, e cioè

$$-\pi/a < k < \pi/a$$

infatti due valori di k che differiscono di $2\pi/a$ mi danno la stessa frequenza.

Dunque abbiamo ricavato la banda per le frequenze di vibrazione del reticolo, analoga alla banda di energie per degli stati elettronici.

Notare che qui di bande ce n'è una sola! Se k varia tra $-\pi/a$ e π/a mi viene un'unica funzione periodica, di periodo $2\pi/a$ (a differenza di quello che succedeva per gli stati elettronici, dove il numero delle bande era infinitamente grande).

(il seguito è mio)

La banda è unica perché c'è solo un'intervallo di valori di k . Infatti, anche se consideriamo altri valori di k , al di fuori dell'intervallo $-\pi/a$ e π/a , il coseno ripete gli stessi valori, ripetendo i valori di k .

La differenza con lo spettro degli elettroni è il fatto che la funzione $\omega(k)$ in questo caso non è monotona, ma limitata (il coseno) (vedi anche grafico della relazione di dispersione poco oltre).

Per semplificare i conti per ottenere una $\omega(k)$, un'approssimazione abituale consiste nel supporre che ci sia **interazione solo tra i primi vicini**, che è un'approssimazione del tipo di quella che abbiamo adoperato anche per le molecole.

Quindi :

$$\omega^2 = \frac{2}{M} c_1 (1 - \cos k a)$$

e usando un pò di trigonometria

$$= \frac{2}{M} c_1 2 \sin^2 \frac{k a}{2}$$

$$= \frac{4 c_1}{M} \sin^2 \frac{k a}{2}$$

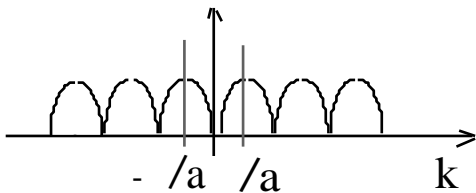
e estraendo la radice quadrata

$$= 2 \sqrt{\frac{c_1}{M}} \left| \sin \frac{k a}{2} \right| \quad (\text{relazione di dispersione}).$$

Notare la presenza del modulo, messo perché le frequenze sono per definizione delle quantità positive.

Studio della relazione di dispersione

- Grafico



Ricordiamo che in teoria delle onde si dimostra che la velocità di propagazione di un'onda è data dalla derivata della relazione di dispersione :

$$v_g \equiv \frac{d}{d k} \quad (\text{velocità di propagazione o 'di gruppo'})$$

(vedi formula [X.42], pag.430 del 2° volume del Mencuccini).

Vediamo i due valori di questa velocità di propagazione per i due valori 'limite' di k al bordo e al centro della zona di Brillouin.

- Per $k \rightarrow \pm 1/a$

Siamo ai due bordi della (prima) zona di Brillouin.

Per questi valori di k la relazione di dispersione (k) ha un massimo, e quindi si ha

$$\frac{d}{d k} = 0.$$

Questo, se interpretiamo la forma delle $u_s(t)$

$$u_s(t) = a_0 e^{i(k s a - t)}$$

come un'onda elastica propagantesi nel solido, lo si può interpretare dicendo che **la velocità di gruppo è zero**.

- commento

dunque per $k = \pm \pi/a$ l'onda è un'onda stazionaria (velocità di propagazione nulla).

(‘teoria di Bragg’)

(qui comincia un pezzo per capire il quale servono altre nozioni, da andare a vedere)

Alla stessa conclusione si può arrivare anche col seguente ragionamento. Ammettiamo che vada la condizione di Bragg :

$$2 d \sin \theta = n \lambda$$

Immaginiamo di avere una propagazione in tanti piani perpendicolari (alla direzione di propagazione, ndr). In altri termini le masse che oscillano le consideriamo come dei ‘piani di atomi’ che oscillano. In un reticolo tridimensionale le onde che stiamo considerando sono onde tali che gli atomi di un piano si muovono in fase; le onde possono poi essere longitudinali o trasversali a seconda che gli spostamenti avvengono nella direzione di propagazione o in direzione perpendicolare a questa. Nella condizione di Bragg d è la distanza tra due atomi, che nel nostro caso è a , mentre λ vale $2\pi/k$. Allora la condizione di Bragg diventa :

$$2 a \sin \theta = 2 n \pi / k$$

e quindi, per $n=1$ allora viene proprio $k = 2\pi/a$.

Dunque la prima riflessione di Bragg avviene esattamente al ‘bordo zona’, ossia al bordo zona abbiamo i valori del vettore d’onda per i quali avviene la prima riflessione di Bragg.

La riflessione di Bragg che avviene al bordo zona è come se impedisse la propagazione delle onde, dando origine ad un’onda stazionaria.

Questo è vero in generale, e dunque lo vedremo anche per gli elettroni.

Alle (auto)funzioni di Bloch per gli elettroni può essere attribuita una velocità (di propagazione) e ai bordi della zona di Brillouin, cioè agli estremi di banda, si ha $\frac{dE}{dk} = 0$, e quindi in corrispondenza degli estremi di banda la velocità di gruppo degli elettroni è zero.

(fine ‘teoria di Bragg’)

Tornando alla catena di atomi, vediamo che forma hanno le funzioni di spostamento negli estremi di banda.

Le funzioni di spostamento

$$u_s(t) = a_0 e^{i(k s a - \omega t)}$$

negli estremi di banda, e cioè per $k = \pm \pi/a$, sono

$$u_s(t) = a_0 e^{i(s - t)} = a_0 e^{i s} e^{-i t}$$

Ma $e^{i s}$ vale ± 1 a seconda che S è pari o dispari rispettivamente.

Dunque ogni atomo oscilla con la stessa pulsazione, ma in opposizione di fase rispetto ai suoi vicini.

E questo descrive proprio l’onda stazionaria che abbiamo visto prima.

• Per $k \rightarrow 0$

Valori molto piccoli di k corrispondono a valori molto grandi della lunghezza d’onda. In particolare la lunghezza

d'onda è molto più grande del passo del reticolo.

Allora le oscillazioni del reticolo si propagano come un'onda in un continuo.

Infatti per valori piccoli di \mathbf{k} possiamo 'approssimare il seno all'angolo' la relazione (k) diventa lineare (come per le onde in un continuo) :

$$= 2 \sqrt{\frac{c_1}{M}} \left| \sin \frac{\mathbf{k} a}{2} \right| \approx \sqrt{\frac{c_1}{M}} \mathbf{k} a$$

e dunque la velocità di propagazione, che per definizione è la derivata di ω rispetto a \mathbf{k} , vale

$$v \equiv \frac{d\omega}{d\mathbf{k}} = \sqrt{\frac{c_1}{M}} a.$$

A questa conclusione sulla velocità di propagazione ci possiamo arrivare anche se consideriamo l'equazione (di Newton) a cui soddisfano le funzioni degli spostamenti nell'ipotesi di interazione ai primi vicini :

$$M \frac{d^2 u_s}{dt^2} = c_1 (u_{s+1} - u_s + u_{s-1} - u_s).$$

Notiamo come nel termine di destra compaiono solo le distanze tra i primi vicini, e la costante elastica è la stessa.

Ma il termine di destra si può riscrivere moltiplicando e dividendo per a^2

$$\frac{d^2 u_s}{dt^2} = \frac{c_1}{M} a^2 \left[\frac{1}{a} \left(\frac{u_{s+1} - u_s}{a} + \frac{u_{s-1} - u_s}{a} \right) \right]$$

$$\frac{d^2 u_s}{dt^2} = \frac{c_1}{M} a^2 \left[\frac{1}{a} \left(\frac{u_{s+1} - u_s}{a} - \frac{u_s - u_{s-1}}{a} \right) \right].$$

Adesso, se consideriamo a infinitamente piccolo (nel limite della lunghezza d'onda infinitamente grande) a destra compare il 'rapporto incrementale del rapporto incrementale' della $u(x)$:

$$\frac{d^2 u_s}{dt^2} = \frac{c_1}{M} a^2 \frac{d^2 u_s}{dx^2}$$

che è l'equazione delle onde in un continuo (equazione della corda), dove la velocità di propagazione è

$$v = \sqrt{\frac{c_1}{M}} a.$$

Dunque in un certo senso, per $\mathbf{k} \rightarrow 0$ l'ipotesi di 'discretizzazione' rientra, e ci ritroviamo col sistema continuo.

Riassunto e commento

Abbiamo studiato il moto degli ioni di un reticolo cristallino.

Innanzitutto abbiamo supposto che ogni ione risente di un potenziale, dovuto agli elettroni di valenza e agli altri ioni, che si può sviluppare in serie attorno alle 'posizioni di equilibrio degli ioni', ossia attorno ai 'siti' del reticolo. Supponiamo di arrestare lo sviluppo al second'ordine, ottenendo un potenziale quadratico rispetto all'elongazione'.

In sostanza questo significa approssimare la forza di cui risente ogni ione con una forza elastica.

Abbiamo dunque scritto le equazioni di Newton di tutto il sistema, descrivendo le forze elastiche che intercorrono tra gli ioni.

Abbiamo scritto le soluzioni di queste equazioni come 'moti armonici'.

La cosa rilevante è poi stata l'uso del teorema di Bloch sull'ampiezza a_s di questi moti armonici.

Questo porta a disaccoppiare le equazioni di Newton, e a trovare la relazione di dispersione.

In effetti l'ipotesi di interazione ai primi vicini già semplifica le cose, infatti la matrice dei coefficienti del sistema di equazioni accoppiate di Newton diventa 'quasi diagonale', cioè con tutti gli elementi nulli tranne quelli sulla diagonale principale e sulle due diagonali subito sopra e subito sotto la diagonale principale. Invece con il teorema di Bloch si diagonalizza proprio.

A differenza dello spettro degli elettroni abbiamo trovato una sola banda per le frequenze.

Questo fatto è coerente con quello che vedremo studiando i modi normali, e in particolare col fatto che il numero di modi normali, cioè di frequenze permesse, è finito, e pari al numero degli atomi nel reticolo, e quindi deve essere finito il numero di possibili frequenze di vibrazione.

Comunque anche nel caso in questione i valori di \mathbf{k} permessi sono pari al numero di atomi nel reticolo, come si può vedere una volta imposte le condizioni al contorno.

Infatti se per esempio si impongono le condizioni al contorno periodiche (lo spostamento dell'atomo N -esimo uguale allo spostamento dell'atomo in zero) si trova che solo alcuni valori di \mathbf{k} (e quindi di ω , all'interno della banda) sono permessi.

Infatti con queste condizioni al contorno il teorema di Bloch implica che

$$u_N = u_0$$

$$a_0 e^{i(k N a - \omega t)} = a_0 e^{i(k 0 a - \omega t)}$$

$$e^{i k N a} = e^{i k 0 a} = 1$$

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

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

E questo implica che i valori possibili di \mathbf{k} sono N , se ricordiamo che \mathbf{k} varia da $-\pi/a$ a π/a .

* Modi normali

Abstract

Ri-affrontiamo lo studio delle vibrazioni in un reticolo in un modo più rigoroso (e, almeno in un secondo momento, quantistico), in modo da determinare i modi normali.

In particolare studiamo, ancora con un formalismo classico Newtoniano, un ‘reticolo unidimensionale’, e cioè una catena di atomi, supponendo che le interazioni tra loro siano di tipo elastico. Le condizioni al contorno che poniamo sono quelle periodiche, e cioè che il moto dell’ultimo atomo coincide con quello del primo (in altri termini la catena è un anello).

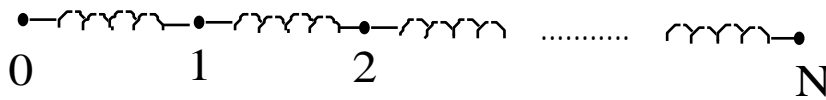
Poi ricaveremo una trasformazione per le posizioni degli atomi del reticolo, espressa attraverso esponenziali del tipo ‘ $e^{i k}$ ’.

Con queste trasformazioni, ed in opportune condizioni al contorno, le equazioni del moto (equazioni di Newton) si riducono ad equazioni di oscillatore armonico.

Quindi definiamo delle coordinate normali che come vedremo rappresentano i modi normali di oscillazione del reticolo.

La quantizzazione delle vibrazioni reticolari sarà utilizzata in seguito per dare conto del comportamento del calore specifico degli isolanti.

Modello unidimensionale di solido



Considerazioni preliminari

Vogliamo utilizzare le condizioni al contorno periodiche, che si esprimono dicendo che lo spostamento (il moto) del primo atomo (sito 0) è uguale a quello dell’ultimo (sito N) :

$$u_0 = u_N$$

(è una periodicità di periodo N rispetto alla variabile (discreta) di spostamento lungo il reticolo).

Imponiamo poi che per le funzioni u_s valga la condizione di Bloch per gli spostamenti lungo il reticolo :

$$u_s = e^{i k s a} u_0$$

(ricordiamo che a è il passo del reticolo, e dunque S a è lo spostamento lungo il reticolo).

La condizione

$$u_0 = u_N$$

implica che

$$u_N = e^{i k N a} u_0.$$

Queste condizioni insieme determinano i valori di k , infatti :

$$u_N = e^{i k N a} u_0 = u_0 \qquad e^{i k N a} = 1 \qquad k N a = 2 \pi$$

$$k_p = \frac{2p}{Na}$$

dove p è un intero compreso tra 0 e $N-1$ (inclusi).

Alternativamente si può scegliere p intero e compreso tra $-N/2$ e $N/2$, il secondo estremo incluso se p è pari. Questa seconda scelta è più comoda, perché rende le cose simmetriche rispetto a k .

Nei conti che seguono si userà però la prima, che ha il vantaggio che i 'domini di variabilità' dei due indici n e p sono uguali.

Per passare da una scelta all'altra basta sommare $N/2$.

Scriviamo dunque il fattore di Bloch relativo all'atomo n -esimo della catena :

$$e^{ikna}$$

dove n va da 0 a $N-1$.

Le condizioni al contorno periodiche comportano che k può assumere solo alcuni valori :

$$e^{ikna} = e^{in a \frac{2p}{Na}} = e^{2i \frac{np}{N}}$$

dove gli indici n e p corrono entrambi da 0 a $N-1$. Ricordiamo che n è l'indice associato alle posizioni degli atomi nella catena e p è l'indice associato ai valori permessi del numero d'onda k .

Possiamo dunque costruire una matrice $N \times N$ con i fattori di Bloch appena visti.

In queste considerazioni preliminari è stato citato il teorema di Bloch, ma solo come 'richiamo', per mettere in evidenza i legami con esso.

Tuttavia, nell'approccio che stiamo per sviluppare, il teorema di Bloch non è utilizzato, ossia non si fa ricorso ad esso.

Come vedremo, questo nuovo approccio consiste nella ricerca delle trasformazioni a coordinate normali.

Tuttavia è possibile mostrare la piena coerenza con quanto fatto nell'approccio precedente, che utilizzava appunto il teorema di Bloch.

In particolare mostreremo che le soluzioni del moto che otteniamo con questo secondo approccio soddisfano il teorema di Bloch.

Definizione rigorosa dei modi normali

Affrontiamo dunque con un approccio più formale la teoria delle vibrazioni dei reticoli cristallini.

L'approccio consiste nel cercare la trasformazione che permette di passare dalle coordinate u_n alle 'coordinate normali' del sistema, e cioè le coordinate in cui le equazioni del moto del sistema si disaccoppiano (metodo di separazione delle variabili).

Proposizione (sulla trasformazione a coordinate normali)

la trasformazione a coordinate normali è rappresentata da una matrice i cui elementi sono :

$$\left(e^{2i \frac{np}{N}} \right)_{np}$$

(controllare se sono necessarie le condizioni al contorno quelle periodiche dette di Born - Von Karman).

Dimostrazione

Scriviamo la trasformazione :

$$\mathbf{x}_p = \sum_{n=0}^{N-1} e^{2i \frac{np}{N}} \mathbf{u}_n.$$

Possiamo rendere la trasformazione unitaria aggiungendo un opportuno fattore di 'normalizzazione' :

$$\mathbf{x}_p = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{n=0}^{N-1} e^{2i \frac{np}{N}} \mathbf{u}_n \quad (\text{trasformazione a coordinate normali}).$$

Vogliamo dimostrare che in queste coordinate le equazioni del moto (formalismo newtoniano) si disaccoppiano, e diventano N equazioni di oscillatore armonico.

Scriviamo ora le equazioni del moto del sistema (equazioni di Newton) :

$$\mathbf{M} \frac{d^2 \mathbf{u}_n}{dt^2} = c_d (\mathbf{u}_{n+d} - \mathbf{u}_n)$$

Se introduciamo le ipotesi di interazione ai primi vicini i conti si semplificano :

$$\mathbf{M} \ddot{\mathbf{u}}_n = c_1 (\mathbf{u}_{n+1} - 2 \mathbf{u}_n + \mathbf{u}_{n-1}).$$

Trasformando infatti le equazioni di Newton in queste ipotesi si ha :

$$\frac{\mathbf{M}}{\sqrt{N}} \sum_{n=0}^{N-1} e^{2i \frac{np}{N}} \ddot{\mathbf{u}}_n = \frac{c_1}{\sqrt{N}} \sum_{n=0}^{N-1} e^{2i \frac{np}{N}} (\mathbf{u}_{n+1} - 2 \mathbf{u}_n + \mathbf{u}_{n-1})$$

$$\begin{aligned} \mathbf{M} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{n=0}^{N-1} e^{2i \frac{np}{N}} \mathbf{u}_n &= \\ &= \frac{c_1}{\sqrt{N}} \left(\sum_{n=0}^{N-1} e^{2i \frac{np}{N}} \mathbf{u}_{n+1} - 2 \sum_{n=0}^{N-1} e^{2i \frac{np}{N}} \mathbf{u}_n + \sum_{n=0}^{N-1} e^{2i \frac{np}{N}} \mathbf{u}_{n-1} \right). \end{aligned}$$

Facciamo ora un passaggio per 'aggiustare' gli esponenziali :

$$\begin{aligned}
 \mathbf{M} \ddot{\mathbf{x}}_p &= \\
 &= \frac{c_1}{\sqrt{N}} \left(\sum_{n=0}^{N-1} e^{\frac{2ip}{N}} e^{-\frac{2ip}{N}} e^{2i\frac{np}{N}} \mathbf{u}_{n+1} - 2 \sum_{n=0}^{N-1} e^{2i\frac{np}{N}} \mathbf{u}_n + \sum_{n=0}^{N-1} e^{\frac{2ip}{N}} e^{-\frac{2ip}{N}} e^{2i\frac{np}{N}} \mathbf{u}_{n-1} \right) \\
 \mathbf{M} \ddot{\mathbf{x}}_p &= \frac{c_1}{\sqrt{N}} \left(e^{-\frac{2ip}{N}} \sum_{n=0}^{N-1} e^{2i\frac{(n+1)p}{N}} \mathbf{u}_{n+1} - 2 \sum_{n=0}^{N-1} e^{2i\frac{np}{N}} \mathbf{u}_n + e^{\frac{2ip}{N}} \sum_{n=0}^{N-1} e^{2i\frac{(n-1)p}{N}} \mathbf{u}_{n-1} \right) \\
 \mathbf{M} \ddot{\mathbf{x}}_p &= \frac{c_1}{\sqrt{N}} \left(e^{-\frac{2ip}{N}} \sum_{n=1}^N e^{2i\frac{np}{N}} \mathbf{u}_n - 2 \sum_{n=0}^{N-1} e^{2i\frac{np}{N}} \mathbf{u}_n + e^{\frac{2ip}{N}} \sum_{n=-1}^{N-2} e^{2i\frac{np}{N}} \mathbf{u}_n \right)
 \end{aligned}$$

Ora vediamo che nelle sommatorie del primo e del terzo termine al secondo membro, il termine per $n=N$ è uguale al termine per $n=0$, e il termine per $n=-1$ è uguale al termine per $n=N-1$, cioè

$$e^{2i\frac{Np}{N}} \mathbf{u}_N = e^{2i\frac{0p}{N}} \mathbf{u}_0$$

e

$$e^{2i\frac{-1p}{N}} \mathbf{u}_{-1} = e^{2i\frac{(N-1)p}{N}} \mathbf{u}_{N-1}$$

Infatti, per le condizioni al contorno periodiche $\mathbf{u}_N = \mathbf{u}_0$ e $\mathbf{u}_{N-1} = \mathbf{u}_{-1}$, mentre per gli esponenziali, ricordando che p è un intero

$$e^{2i0p} = e^0 = 1 = e^{2ip}$$

e

$$e^{-\frac{2ip}{N}} = e^{-\frac{2ip}{N} + 2ip} = e^{-\frac{2ip}{N}} e^{2ip} = e^{-\frac{2ip}{N}} 1 = e^{-\frac{2ip}{N}}$$

In definitiva

$$\begin{aligned}
 \mathbf{M} \ddot{\mathbf{x}}_p &= \frac{c_1}{\sqrt{N}} \left(e^{-\frac{2ip}{N}} \sum_{n=0}^{N-1} e^{2i\frac{np}{N}} \mathbf{u}_n - 2 \sum_{n=0}^{N-1} e^{2i\frac{np}{N}} \mathbf{u}_n + e^{\frac{2ip}{N}} \sum_{n=0}^{N-1} e^{2i\frac{np}{N}} \mathbf{u}_n \right) \\
 \mathbf{M} \ddot{\mathbf{x}}_p &= \frac{c_1}{\sqrt{N}} \left(e^{-\frac{2ip}{N}} - 2 + e^{\frac{2ip}{N}} \right) \mathbf{x}_p
 \end{aligned}$$

$$\mathbf{M} \ddot{\mathbf{x}}_p = \frac{2 c_1}{\sqrt{N}} \left(\cos \frac{2 p}{N} - 1 \right) \mathbf{x}_p$$

$$\ddot{\mathbf{x}}_p = \frac{2 c_1}{M \sqrt{N}} \left(\cos \frac{2 p a}{N a} - 1 \right) \mathbf{x}_p.$$

A questo punto conviene fare la seguente posizione :

$$\mathbf{k}_p = \frac{2 p}{N a} \quad (\text{definizione di } \mathbf{k}_p)$$

(notiamo che questa posizione è coerente con le considerazioni iniziali).

Questa posizione, oltre a semplificare le formule, sarà importante nel seguito.

Con questa posizione possiamo scrivere

$$\ddot{\mathbf{x}}_p = \frac{2 c_1}{M \sqrt{N}} (\cos k_p a - 1) \mathbf{x}_p$$

$$\ddot{\mathbf{x}}_p = \left(\frac{2 c_1}{M \sqrt{N}} 2 \sin^2 \frac{k_p a}{2} \right) \mathbf{x}_p$$

$$\ddot{\mathbf{x}}_p = \left(\frac{4 c_1}{M \sqrt{N}} \sin^2 \frac{k_p a}{2} \right) \mathbf{x}_p.$$

Ma questa è una equazione del moto di oscillatore armonico

$$\ddot{\mathbf{x}}_p = - \omega_p^2 \mathbf{x}_p$$

dove la frequenza è

$$\omega_p = 2 \sqrt{\frac{c_1}{\sqrt{N} M}} \left| \sin \frac{k_p a}{2} \right| = 2 \sqrt{\frac{c_1}{\sqrt{N} M}} \left| \sin \frac{p}{N} \right|.$$

Notiamo che questa è la relazione di dispersione che abbiamo ottenuto in precedenza con l'approccio iniziale (più 'fisico').

C'è un solo intervallo finito di frequenze (a causa della funzione seno, che è limitata).

All'interno di questa banda, ci sono un numero di frequenze possibili, pari al numero di atomi N , e individuate dall'indice p .

Riassunto

Abbiamo applicato le trasformazioni

$$X_p = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{n=0}^{N-1} e^{2i \frac{np}{N}} u_n$$

alle equazioni del moto del sistema (formalismo newtoniano), in modo da separarle e risolverle facilmente. Detto in altri termini, applicando queste trasformazioni abbiamo ottenuto delle combinazioni lineari degli spostamenti degli atomi della catena. Queste combinazioni lineari (le X_p) soddisfano delle equazioni del moto di oscillatore armonico, ognuna con una certa frequenza p .

Questi sono i cosiddetti 'modi normali di oscillazione', e le frequenze di oscillazione sono le stesse che abbiamo ottenuto in precedenza con un altro approccio, che partiva dal teorema di Bloch.

Trasformazione inversa

Una proprietà notevole della trasformazione a coordinate normali che abbiamo trovato è che per essa è facile definire la trasformazione inversa.

Proposizione (sulla trasformazione inversa)

la trasformazione rappresentata dalla matrice i cui elementi sono :

$$\sum_{p=0}^{N-1} e^{2i \frac{np}{N}} X_p$$

(cioè i complessi coniugati degli esponenziali degli elementi della matrice della trasformazione a coordinate normali)

è la trasformazione inversa alla trasformazione a coordinate normali.

Dimostrazione

Lo dimostriamo facendo vedere che il prodotto riga per colonna delle due matrici che rappresentano le due trasformazioni dà la matrice identica :

$$\frac{1}{N} \sum_{p=0}^{N-1} e^{2i \frac{pm}{N}} e^{-2i \frac{pn}{N}} = \frac{1}{N} \sum_{p=0}^{N-1} e^{2i \frac{p(m-n)}{N}}$$

pongo

$$z = e^{2i \frac{(m-n)}{N}}$$

allora

$$\frac{1}{N} \sum_{p=0}^{N-1} z^p = \frac{1}{N} \left(\sum_{p=0}^{\infty} z^p - \sum_{p=N}^{\infty} z^p \right) = \frac{1}{N} \left(\sum_{p=0}^{\infty} z^p - \sum_{p=0}^{\infty} z^{p+N} \right) =$$

$$= \frac{1}{N} \left(\sum_{p=0}^{\infty} z^p - z^N \sum_{p=0}^{\infty} z^p \right)$$

a questo punto utilizziamo

$$\sum_{p=1}^{\infty} z^p = \frac{1}{1-z}$$

e quindi ((?)) ho un dubbio : la serie nostra parte da zero e non da uno)

$$\begin{aligned} &= \frac{1}{N} \left(\sum_{p=0}^{\infty} z^p - z^N \sum_{p=0}^{\infty} z^p \right) = \frac{1}{N} \left(\frac{1}{1-z} - z^N \frac{1}{1-z} \right) = \\ &= \frac{1}{N} \frac{1-z^N}{1-z} = \frac{1}{N} \frac{1-e^{2i(m-n)}}{1-e^{2i\frac{m-n}{N}}} \end{aligned}$$

ora, questa quantità, per $m = n$ fa zero, tenendo conto del fatto che m e n sono due interi :

$$= \frac{1}{N} \frac{1 - \frac{e^{2im}}{e^{2in}}}{1 - e^{2i\frac{m-n}{N}}} = \frac{1}{N} \frac{1-1}{1 - e^{2i\frac{m-n}{N}}}$$

mentre riguardo al denominatore, è una quantità non nulla. Infatti m e n vanno da 0 a N , e quindi la frazione che sta nell'argomento dell'esponenziale è minore di 1 e maggiore di 0.

Nel caso $m=n$, anche il denominatore si annulla, e quindi si ha una forma indeterminata.

E' possibile sciogliere questa forma indeterminata nel modo seguente :

$$\begin{aligned} &= \frac{1}{N} \frac{e^{i(m-n)} \left(e^{-i(m-n)} - e^{i(m-n)} \right)}{e^{i\frac{(m-n)}{N}} \left(e^{-i\frac{(m-n)}{N}} - e^{i\frac{(m-n)}{N}} \right)} = \frac{1}{N} \frac{-2 e^{i(m-n)} \sin \frac{(m-n)}{N}}{-2 e^{i\frac{(m-n)}{N}} \sin \frac{(m-n)}{N}} = \\ &= \frac{1}{N} \frac{e^0 \sin \frac{(m-n)}{N}}{e^0 \sin \frac{(m-n)}{N}} = \frac{1}{N} \frac{\sin \frac{(m-n)}{N}}{\sin \frac{(m-n)}{N}} \end{aligned}$$

ora, poiché stiamo considerando il limite in cui gli argomenti dei due seni si annullano, possiamo sostituire

l'argomento ai seni (ricorda il limite $\lim_{x \rightarrow 0} \frac{\sin x}{x} = 1$) :

$$= \frac{1}{N} \frac{m-n}{\frac{(m-n)}{N}} = \frac{N}{N} = 1.$$

In definitiva abbiamo dimostrato che

$$\frac{1}{N} \sum_{p=0}^{N-1} e^{2i \frac{pm}{N}} e^{-2i \frac{pn}{N}} = \delta_{mn}$$

cioè che il prodotto riga per colonna delle due matrici che definiscono le due trasformazioni è uguale alla matrice identica, e quindi le due trasformazioni sono l'una l'inversa dell'altra.

Inoltre la trasformazione è anche **unitaria**, perché la trasformazione inversa è anche la trasposta coniugata, e per definizione (vedi) una trasformazione è unitaria se moltiplicata con la sua trasposta (coniugata, se complessa) fornisce la matrice identica.

Dunque avendo trovato la trasformazione inversa sappiamo anche passare dalle coordinate normali (che descrivono i modi normali) alle \mathbf{u}_s che descrivono gli spostamenti :

$$\mathbf{u}_n = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{p=0}^{N-1} e^{-2i \frac{np}{N}} \mathbf{x}_p.$$

Questo ci permette di sapere quali sono gli spostamenti, cioè le leggi orarie di ogni atomo, in corrispondenza di ogni modo normale di oscillazione.

Infatti, basta scrivere la trasformazione 'da modi normali a spostamenti' (quella col segno meno) applicata ad un 'vettore di modi normali', in cui tutti i modi sono nulli, tranne quello che ci interessa.

Prima però ci dobbiamo procurare l'espressione dell'evoluzione nel tempo della coordinata normale che rappresenta il modo normale che ci interessa.

Ma questo è presto fatto se ci ricordiamo che le coordinate normali soddisfano a delle equazioni di oscillatore armonico :

$$\mathbf{x}_p(t) = \mathbf{x}_p(0) e^{i \omega_p t}$$

dove $\mathbf{x}_q(0)$ è il 'valore di equilibrio'.

Allora le oscillazioni corrispondenti a questo modo normale di oscillazione sono :

$$\mathbf{u}_n(t) = \frac{\mathbf{x}_q(0)}{\sqrt{N}} e^{i \left(\omega_q t - 2 \frac{nq}{N} \right)}$$

Se poi al secondo termine dell'argomento dell'esponenziale moltiplico e divido ω_q , faccio comparire k_q :

$$\mathbf{u}_n = \frac{\mathbf{x}_q(0)}{\sqrt{N}} e^{i \left(\omega_q t - k_q n a \right)}$$

Possiamo verificare che queste oscillazioni soddisfano la 'proprietà di Bloch', infatti

$$u_n = e^{i k_q a} u_{n-1}$$

e più in generale

$$u_n = e^{i k_q d} u_{n-d}.$$

Vediamo come il fattore di Bloch dipende dal modo di oscillazione normale in cui si trova il sistema.

Passaggio a coordinate normali reali

C'è però una (piccola) difficoltà.

Ricordiamo che le coordinate normali vengono fuori dall'esigenza di separare equazioni del moto, che sono accoppiate.

Poiché le u_n rappresentano gli spostamenti fisici, sono sicuramente delle quantità reali, e dunque per come le abbiamo definite, le x_p sono delle quantità complesse, a causa dell'esponenziale della trasformazione.

Dobbiamo dunque fare un'ulteriore trasformazione in modo da ottenere delle coordinate normali reali.

Scriviamo l'espressione della generica coordinata normale :

$$x_p = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{n=0}^{N-1} e^{2 i \frac{np}{N}} u_n$$

questa definizione ci mostra che, poiché le u_n sono reali, deve succedere che cambiando di segno l'indice della coordinata normale si passa alla complessa coniugata :

$$x_{-p} = x_p^*.$$

Esplicitiamo ora queste due quantità complesse in parte reale e parte immaginaria :

$$x_p = \frac{1}{\sqrt{2}} (A_p + i B_p)$$

$$x_{-p} = \frac{1}{\sqrt{2}} (A_p - i B_p).$$

Se scegliamo ora, anziché la rappresentazione in cui p va da 0 a $N-1$, quella in cui p va da $-N/2$ a $N/2$, possiamo stabilire di considerare solo i valori positivi di questo indice

$$0 \leq p \leq N/2$$

(dove l'uguale vale solo se N è pari) con la convenzione che poi ad ognuno di questi valori corrisponderanno due

coordinate normali, una coniugata dell'altra.

Ma, e questa è la trasformazione, possiamo considerare, anziché le due coordinate normali X_p e X_{-p} , le due quantità reali A_p e B_p , parte reale e parte immaginaria di queste.

Possiamo poi scrivere A_p e B_p in termini di X_p e X_{-p} :

$$A_p = \frac{2}{\sqrt{2}} (X_p + X_{-p})$$

$$B_p = \frac{2i}{\sqrt{2}} (X_p - X_{-p}).$$

Dunque le 'coordinate normali reali' sono A_p e B_p . Scriviamo dunque le u_n in termini di A_p e B_p , a partire dall'espressione delle u_n in termini delle X_p .

Scriviamo

$$u_n(t) = \frac{X_p(t_0)}{\sqrt{N}} e^{i p (t-t_0)} e^{-i 2 \frac{np}{N}}$$

$$u_n(t) = \frac{X_{-p}(t_0)}{\sqrt{N}} e^{i -p (t-t_0)} e^{i 2 \frac{np}{N}}$$

che rappresentano il moto del generico atomo del reticolo (o possiamo dire 'la distribuzione dei moti'), quando il sistema sta nel modo di oscillazione p o $-p$ rispettivamente.

Vediamo invece la distribuzione dei moti quando il modo di oscillazione del sistema è una combinazione lineare dei due modi normali X_p e X_{-p} . In particolare consideriamo le due combinazioni lineari che danno luogo a A_p e B_p ((?) non sono convinto che la strada sia veramente questa).

Poi, analogamente a quanto fatto per la trasformazione da u_n a A_p e B_p , prendiamo solo la parte reale o solo la parte immaginaria rispettivamente ((?) controllare se è veramente così):

$$\begin{cases} u_n(t) = \frac{1}{\sqrt{N}} e^{-2 i \frac{np}{N}} \frac{2}{\sqrt{2}} (X_p(t) + X_{-p}(t)) \\ u_n(t) = \frac{1}{\sqrt{N}} e^{-2 i \frac{np}{N}} \frac{2}{\sqrt{2}} (X_p(t) - X_{-p}(t)) \end{cases}$$

teniamo ora conto del fatto che se

$$X_p(t) = X_p(0) e^{i p t}$$

e

$$x_p = \frac{1}{\sqrt{2}} (A_p + iB_p)$$

deve essere

$$\begin{cases} x_p(t) = \frac{1}{\sqrt{2}} (A_p(t_0) \cos p(t-t_0) + i B_p(t_0) \sin p(t-t_0)) \\ x_{-p}(t) = \frac{1}{\sqrt{2}} (A_p(t_0) \cos p(t-t_0) - i B_p(t_0) \sin p(t-t_0)) \end{cases}$$

e quindi

$$\begin{cases} u_n(t) = \left(\frac{2}{N}\right)^{\frac{1}{2}} \left(\cos 2 \frac{np}{N} - i \sin 2 \frac{np}{N} \right) 2 A_p(t_0) \cos p(t-t_0) \\ u_n(t) = \left(\frac{2}{N}\right)^{\frac{1}{2}} \left(\cos 2 \frac{np}{N} - i \sin 2 \frac{np}{N} \right) 2 i B_p(t_0) \sin p(t-t_0) \end{cases}$$

$$\begin{cases} u_n(t) = \left(\frac{2}{N}\right)^{\frac{1}{2}} A_p(t_0) \cos 2 \frac{np}{N} \cos p(t-t_0) \\ u_n(t) = \left(\frac{2}{N}\right)^{\frac{1}{2}} B_p(t_0) \sin 2 \frac{np}{N} \sin p(t-t_0) \end{cases}$$

(?) qua c'ho un dubbio su dove sono andati a finire i fattori 2 davanti a A_p e B_p .

Possiamo poi far comparire k_p moltiplicando e dividendo per a :

$$\begin{cases} u_n(t) = \left(\frac{2}{N}\right)^{\frac{1}{2}} A_p(t_0) \cos k_p n a \cos p(t-t_0) \\ u_n(t) = \left(\frac{2}{N}\right)^{\frac{1}{2}} B_p(t_0) \sin k_p n a \sin p(t-t_0) \end{cases}$$

Se utilizziamo le coordinate A_p e B_p al posto di x_p e x_{-p} , si ottiene lo stesso la separazione delle variabili (con in più il vantaggio che le variabili normali sono reali).

Formalismo Hamiltoniano

Verifichiamo la separazione delle variabili utilizzando il formalismo hamiltoniano, anziché come abbiamo visto in precedenza, il formalismo newtoniano.

In realtà è un formalismo hamiltoniano 'improprio', in quanto usiamo la posizione al posto del momento cinetico.

- energia cinetica

Cominciamo col vedere l'energia cinetica :

$$T = \frac{M}{2} \sum_{n=0}^{N-1} \dot{u}_n^2$$

poiché

$$u_n = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mu=0}^{N-1} e^{-2i \frac{\mu n}{N}} \dot{x}_\mu$$

ma anche

$$u_n = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mu=0}^{N-1} e^{2i \frac{\mu n}{N}} \dot{x}_{-\mu}$$

si ha

$$T = \frac{M}{2} \sum_{n=0}^{N-1} \left(\frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mu=0}^{N-1} e^{-2i \frac{\mu n}{N}} \dot{x}_\mu \right) \left(\frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mu=0}^{N-1} e^{2i \frac{\mu n}{N}} \dot{x}_{-\mu} \right)$$

$$T = \frac{M}{2} \sum_{n=0}^{N-1} \left(\frac{1}{N} \sum_{\mu=0}^{N-1} e^{-2i \frac{\mu n}{N}} e^{2i \frac{\mu n}{N}} \dot{x}_\mu \dot{x}_{-\mu} \right)$$

a questo punto possiamo utilizzare l'unitarietà della trasformazione che abbiamo dimostrato in precedenza, e poiché in entrambi gli esponenziali compare n , il risultato della sommatoria nella parentesi è $\delta_{n, \mu}$, e quindi :

$$T = \frac{M}{2} \sum_{n=0}^{N-1} \dot{x}_n \dot{x}_{-n}$$

Osserviamo che se x_n e x_{-n} fossero reali, sarebbero uguali, perché sono complessi coniugati, e quindi il prodotto che compare sarebbe un semplice quadrato.

Vediamo dunque ad uno ad uno i termini della somma.

Ricordiamo che

$$\begin{cases} X_n = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{n=0}^{N-1} e^{2i \frac{np}{N}} u_p \\ X_{-n} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{n=0}^{N-1} e^{-2i \frac{np}{N}} u_p \end{cases}$$

quindi X_n e X_{-n} , per $n=0$ sono reali, perché gli esponenziali fanno 1.

Per lo stesso motivo lo sono per $n=N/2$. Notiamo che il termine per $n=N/2$ esiste solo se N è pari, perché n è un intero.

In tutti gli altri casi X_n e X_{-n} sono complessi coniugati, quindi il loro prodotto è pari alla somma dei quadrati della loro parte reale e della loro parte immaginaria.

Mettendo insieme tutto ciò possiamo scrivere

$$T = \frac{M}{2} \dot{x}_0^2 + \left[\frac{M}{2} \dot{x}_{N/2}^2 \right] + \sum_{n=1}^{[N/2]} (\dot{A}_n^2 + \dot{B}_n^2)$$

che è una quantità reale.

Le parentesi quadre significano rispettivamente che il secondo termine esiste solo se N è pari, e che la somma è estesa all'intero precedente a $N/2$.

- energia potenziale

Per l'energia potenziale

$$U = \frac{M}{2} \sum_{n=0}^{N-1} u_n^2$$

con passaggi analoghi si arriva alla forma reale

$$U = \frac{M}{2} u_{N/2}^2 + \frac{M}{2} \sum_{n=1}^{[N/2]} (A_n^2 + B_n^2).$$

Notiamo che il termine in 0 non c'è perché la frequenza ω_0 , che è la frequenza corrispondente a k_0 , per come è fatta la relazione di dispersione è nulla.

Dunque X_0 compare solo nell'energia cinetica, e rappresenta il moto del centro di massa, che è un moto a frequenza nulla (traslatorio?).

Infatti, se scriviamo l'Hamiltoniana del sistema in termini di A_n e B_n

$$H = \frac{M}{2} \dot{x}_0^2 + \left[\frac{M}{2} \dot{x}_{N/2}^2 \right] + \sum_{n=1}^{[N/2]} (\dot{A}_n^2 + \dot{B}_n^2) +$$

$$+ \frac{M}{2} \sum_{n=1}^{[N/2]} \left(\dot{A}_n^2 + \dot{B}_n^2 \right)$$

$$H = \frac{M}{2} \left(\dot{A}_0^2 + \dot{B}_0^2 \right) + \left[\frac{M}{2} \left(\dot{A}_{N/2}^2 + \dot{B}_{N/2}^2 \right) \right] + \sum_{n=1}^{[N/2]} \left(\dot{A}_n^2 + \dot{B}_n^2 \right) + \frac{M}{2} \sum_{n=1}^{[N/2]} \left(A_n^2 + B_n^2 \right)$$

si può separare in tante Hamiltoniane

$$H_n = \frac{M}{2} \dot{A}_n^2 + \frac{M}{2} A_n^2$$

e il termine per $n=0$ è

$$H_0 = \frac{M}{2} \dot{x}_0^2 = \frac{1}{N} \sum_{n=0}^{N-1} e^{4i \frac{n0}{N}} \dot{u}_n^2$$

che è un'Hamiltoniana di particella libera la cui posizione è la somma di tutte le posizioni degli atomi, fratto il numero degli atomi, e cioè per definizione proprio la posizione del CM.

Guardando invece agli altri termini, sono tutte Hamiltoniane di oscillatore armonico.

Quantizzazione

Ovviamente possiamo quantizzare queste Hamiltoniane.

In formalismo quantistico possiamo poi risolvere le equazioni di Schrödinger corrispondenti a queste Hamiltoniane disaccoppiate, e mettendo insieme queste soluzioni (autofunzioni) arriviamo alle autofunzioni dell'Hamiltoniana complessiva, che saranno descritte 'nella rappresentazione delle coordinate A_n e B_n '.

Queste autofunzioni sono dei 'quanti di vibrazione', che sono individuati dalla specifica del numero quantico per ciascuno dei valori di k (c'è n è uno per ogni sito del reticolo).

Questi quanti si chiamano *fononi* e descrivono le eccitazioni quantistiche del reticolo unidimensionale (catena).

(qui sulla cassetta puoi ascoltare degli accenni alla teoria dei gruppi e su come ad esempio ricondurre ad essa il teorema di Bloch)

(B273)

Cenni sui reticolo tridimensionali

Diamo qui dei cenni su come passare dal reticolo unidimensionale a reticoli tridimensionali.

Partiamo da tre vettori di traslazione elementari, che riproducono il reticolo (geometrico).

Poi accanto al reticolo diretto ne definisco un altro, detto reticolo reciproco, che definisce dei vettori \vec{k} .

Anche nel reticolo reciproco ci sono tre traslazioni elementari, che si ottengono due del reticolo diretto ed una terza. Questa terza si ottiene considerando la direzione perpendicolare alle prime due, ed in questa direzione usiamo un vettore di traslazione elementare che ha per modulo 2π fratto il modulo dell'omologo vettore di traslazione del

reticolo geometrico.

In questo modo definisco tre traslazioni elementari che generalizzano il vettore \vec{k} .

In questo modo quella che in una dimensione era la zona di Brillouin, diventa la cella di Brillouin, e diventa un poliedro, intersezione di piani.

Essa si costruisce considerando un atomo e i segmenti che lo congiungono a tutti i suoi primi vicini. Consideriamo poi i piani perpendicolari a questi segmenti e passanti per i punti medi.

Il minimo volume definito dall'intersezione di questi piani si definisce cella di Brillouin.

Il caso più semplice è il reticolo cubico, il cui reciproco è ancora cubico, con i lati più piccoli, perchè sono 2 diviso i lati del reticolo diretto.

Tutte le proprietà di \mathbf{k} che abbiamo enunciato sono reattive al reticolo reciproco.

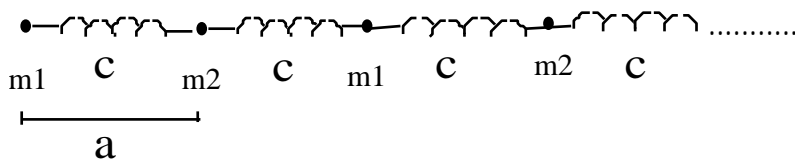
Il teorema di Bloch si definisce con i \mathbf{k} che appartengono al poliedro della prima zona di Brillouin, e la riempiono in maniera uniforme se imponiamo condizioni al contorno periodiche.

Le \mathbf{u} sono periodiche sia nel reticolo diretto che in quello reciproco.

La struttura a bande è periodica nel reticolo reciproco.

Esercizio : reticolo lineare con due atomi per cella

Consideriamo un sistema unidimensionale di tanti oscillatori che si ripetono indefinitamente, e la cui cella elementare, di lunghezza $2a$, è costituita da due oscillatori di massa diversa. Per semplicità supponiamo che la distanza sia sempre la stessa (cioè a), e che siano uguali anche le costanti elastiche :



Scriviamo due equazioni del moto, una per gli atomi di posto pari e l'altra per quelli di posto dispari, usando l'ipotesi di interazione ai primi vicini :

$$\begin{cases} m_1 u_{2s} = c (u_{2s+1} - 2u_{2s} + u_{2s-1}) \\ m_2 u_{2s+1} = c (u_{2s+2} - 2u_{2s+1} + u_{2s}) \end{cases}$$

Abbiamo numerato i posti dando al primo atomo l'indice zero, al secondo l'indice 1 e così via. In questo modo gli atomi di posto pari hanno massa m_1 , mentre gli atomi di posto dispari hanno massa m_2 .

Possiamo affrontare questo sistema di N equazioni usando il teorema di Bloch :

$$u_{2s} = u_1 e^{i(k 2s a - t)}$$

$$u_{2s+1} = u_2 e^{i[k (2s+1) a - t]}$$

Notiamo che abbiamo usato 'direttamente' il teorema di Bloch, e non abbiamo 'applicato' la trasformazione a

coordinate normali'.

In effetti abbiamo dimostrato che le due cose sono equivalenti, e dunque se scriviamo le soluzioni in questa forma 'sappiamo già' che stiamo scrivendo i modi normali.

Reticolo con più di due atomi per cella

Studiamo questo caso in tre dimensioni.

Vediamo che le bande di vibrazione sono tante quanti sono i gradi di libertà dell'oggetto la cui ripetizione nello spazio riproduce il reticolo.

Nel caso dello spettro elettronico le bande sono infinite.

Nel caso delle bande vibrazionali non può essere così, perché il numero dei modi normali di vibrazione deve essere pari al numero di gradi di libertà del sistema!

Dunque se ho un reticolo tridimensionale costituito da N atomi, il numero di gradi di libertà è $3N$ (caso di un solo atomo per cella).

In questo caso otteniamo tre distinte bande di frequenze di vibrazione permesse.

Infatti le onde elastiche possono essere sia longitudinali che trasversali.

Quelle longitudinali hanno una sola relazione di dispersione, con un'unica velocità di propagazione (velocità di gruppo).

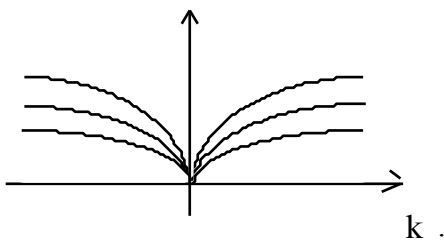
Invece quelle trasversali possono avere in linea di principio due velocità di propagazione diverse.

Ricordiamo infatti che la velocità di propagazione dipende dalle costanti elastiche (e , aggiunta mia, le onde trasversali possono essere polarizzate in due direzioni, e quindi essere legate adue costanti elastiche diverse).

Allora per un generico reticolo tridimensionale con un atomo per cella, le bande vibrazionali sono tre.

(seguono commenti miei)

Abbiamo cioè tre diverse relazioni di dispersione, di cui il seguente può essere un grafico della prima zona di Brillouin :



Queste tre relazioni di dispersione individuano tre intervalli (sovrapposti) di frequenze permesse, all'interno di ognuno dei quali, le condizioni al contorno periodiche individuano N frequenze, pari al numero di atomi del reticolo.

(fine commenti miei)

Le tre bande vibrazionali vanno, per $k \rightarrow 0$, alle tre onde elastiche, due trasverse e una longitudinale, con tre velocità di propagazione diverse.

Per vedere un esempio concreto, prendiamo un reticolo cubico, nel quale basta vedere cosa succede nel segmento, perché quello che succede nelle tre direzioni è uguale.

Se ho più di un atomo per cella, i gradi di libertà del sistema devono aumentare, e così i modi di vibrazione.

Se diciamo che in una cella ci sono R atomi, il numero di gradi di libertà complessivo è $3NR$, e dunque tante devono essere complessivamente le frequenze dei modi di vibrazione.

Calcoliamo quante frequenze in più ci sono rispetto al caso di un atomo per cella :

$$3NR = 3N + x$$

$$x = 3NR - 3N = 3N(R-1)$$

Dunque, poiché ciascuna banda vibrazionale ha al suo interno un numero di frequenze di vibrazione (e quindi di 'stati') pari al numero di oggetti che costituiscono il reticolo, e cioè N , devono essere 'comparse' $3(R-1)$ bande in più, quando siamo passati da un atomo per cella a R atomi per cella.

Le tre originarie vanno tutt'e tre a zero per $k \rightarrow 0$, e poi ce ne sono altre $3(R-1)$.

Dalla risoluzione dell'esercizio che segue vedremo che queste stanno 'al di sopra'.

Ripetiamo dunque che a differenza dello spettro elettronico, le bande dello spettro vibrazionale sono in numero finito. Inoltre il numero di frequenze permesse dal teorema di Bloch è pari al numero totale di gradi di libertà del reticolo, e cioè $3NR$.

Questo risultato ci servirà per lo studio dei calori specifici, e renderà ragione della legge di Dulong-Petit.

Modello alternativo per le bande elettroniche

(Metodo dell'elettrone fortemente legato)

Introduzione

Un'altra strada, cioè un'altra approssimazione per ottenere le bande elettroniche, è quella del metodo dell'elettrone fortemente legato.

Si tratta di ragionare in termini degli stati legati degli oggetti i quali avvicinati insieme costituiscono il reticolo cristallino.

Dunque abbiamo un sistema fisico che ha tanti stati localizzati su tanti atomi che all'inizio stanno a distanza infinita l'uno dall'altro.

Vogliamo studiare cosa succede se avviciniamo tali atomi.

Si tratta quindi di un'approssimazione che costruisce le bande a partire dagli stati legati.

Con l'altro metodo abbiamo invece usato un modello in cui avevamo degli elettroni liberi, su cui agiva come una perturbazione un potenziale periodico, ed eravamo arrivati a vedere che a qualunque energia si susseguivano bande permesse e gap.

Le prime bande che compaiono, invece di essere relative all'effetto della perturbazione sugli stati di elettrone libero (che hanno quindi un'energia molto più grande dei coefficienti dello sviluppo di Fourier del potenziale), abbiamo visto che la prima banda, mandando il periodo del potenziale (distanza tra le buche) all'infinito, si riduce allo stato legato della delta.

Vogliamo qui generalizzare questo modo di procedere, costruendo le bande elettroniche (almeno le prime) a partire

dagli stati legati dei vari atomi che compongono il reticolo.

Sebbene questo modo di procedere renda ragione solo delle bande più basse, esso è istruttivo e indicativo, perché lega la formazione delle bande alla formazione del legame tra gli atomi.

Ricordiamo che abbiamo già visto la formazione del legame tra due atomi di idrogeno partendo dai due atomi isolati ed avvicinandoli.

Mano a mano che si avvicinano, usando lo stato legante e lo stato antilegante e fecandone una combinazione lineare, posso realizzare stati in cui l'elettrone è localizzato solo sull'uno o sull'altro atomo.

Questo diventa ancora più istruttivo nella molecola ione idrogeno, quando ho un solo elettrone su due protoni; Anzi questo è un paragone più calzante, perché la struttura a bande la stiamo calcolando in approssimazione di singolo elettrone, cioè stiamo supponendo che gli elettroni si muovono in modo indipendente in un potenziale unico, avendo incluso in questo potenziale periodico pure l'effetto medio (repulsivo) degli altri elettroni.

Dallo studio della molecola ione idrogeno abbiamo ottenuto due stati, uno legante e uno antilegante. Nel limite in cui i due protoni vengono mandati all'infinito, questi due stati si riducono a due stati (fondamentali) di atomo di idrogeno, che quindi sono degeneri in energia (hanno la stessa energia di stato fondamentale di atomo di idrogeno).

In questa configurazione ho un unico stato due volte degenero : un elettrone sul primo protone e l'altro all'infinito, e viceversa.

Che succede se la distanza diminuisce? Succede che la degenerazione viene rimossa, e abbiamo due stati, uno con energia maggiore ed uno con energia minore.

Mano a mano che diminuisco la distanza, la differenza in energia tra i due stati aumenta.

Immaginiamo dunque di fare questo non con due soli protoni, ma con un numero N di protoni.

Inizialmente ho N protoni a distanza infinita ed un elettrone.

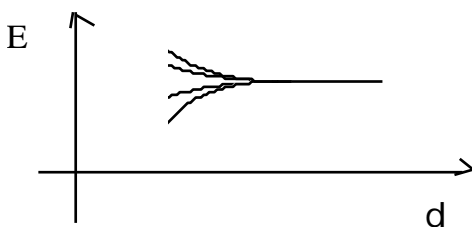
Ho N stati degeneri (con la stessa energia), che descrivono l'elettrone nello stato fondamentale di atomo di idrogeno centrato su ognuno degli N atomi.

Avvicinando tra loro questi protoni, c'è una probabilità finita che l'elettrone passi per effetto tunnel da un protone all'altro, e quindi abbassa la sua energia delocalizzandosi.

Questo rimuove la degenerazione, e ottengo N stati distinti, con diverse energie.

Inoltre, al diminuire della distanza tra i protoni, gli stati si allargano (cioè aumenta la loro differenza in energia), dando origine ad una banda. Questa, se vogliamo, è la ragione per cui una banda contiene tanti stati quanti sono gli atomi del cristallo che la costituisce : posso pensare che ogni stato è dovuto alla rimozione della degenerazione dei livelli atomici relativi a ciascun atomo.

Un grafico dell'energia dei livelli in funzione della distanza tra i protoni è chiarificatore :



Ripetiamo che questo approccio rende ragione solo delle bande a più bassa energia, tuttavia è interessante perché per queste bande si può istituire una corrispondenza tra bande e livelli atomici.

Caso unidimensionale

Nel caso unidimensionale le cose sono semplici, perché a ciascuno stato legato corrisponde una banda, mentre

vedremo che a tre dimensioni le cose si complicano, perchè le bande provenienti dai singoli livelli atomici si possono mischiare.

In altri termini, quella proprietà che abbiamo visto in una dimensione, per cui ogni banda è separata da gap, e la monotonia della relazione di dispersione $E(\mathbf{k})$ vengono meno, e dunque non si possono più individuare le bande con un indice.

In realtà lo si può ancora fare, perchè nello spazio delle \mathbf{k} (reticolo reciproco) gli insiemi per cui c'è degenerazione sono di misura nulla, e quindi si può usare il prolungamento analitico.

Esercizio : reticolo tridimensionale con R atomi per cella

(vedi Cohen, complemento F_{XI}, vol. II, pag 1156 e segg.)

Consideriamo un sistema costituito da N atomi, e supponiamo per semplicità che abbiano tutti soltanto uno stato legato.

Supponiamo che gli stati legati di tutti gli atomi sono degeneri in energia, cioè hanno lo stesso autovalore dell'energia.

Attorno a questi atomi c'è un unico elettrone.

Se gli atomi stanno a distanza infinita tra loro abbiamo N stati possibili, in cui l'elettrone è localizzato su ognuno degli N atomi.

Studiamo che succede se avviciniamo gli atomi tra loro.

Vogliamo usare un metodo affine all' L.C.A.O..

Infatti usiamo un metodo variazionale, e usiamo come funzione di prova una combinazione lineare degli stati legati degli atomi.

Il metodo variazionale ci fornirà gli autovalori dell'energia del sistema.

La funzione di prova che usiamo è dunque

$$\psi(\mathbf{x}) = \sum_{n=1}^N c_n \psi_n(\mathbf{x})$$

dove i c_n sono dei coefficienti e le ψ_n sono le funzioni d'onda dell'unico stato legato di ogni atomo.

Stiamo dunque trascurando gli altri stati atomici (legati + continuo).

Proseguendo col metodo variazionale, dobbiamo calcolare l'elemento di matrice dell'Hamiltoniana su questa funzione di prova.

Nella situazione in cui gli atomi sono infinitamente lontani, le funzioni d'onda degli stati legati di ogni atomo non si sovrappongono, e cioè sono ortogonali. Allora, almeno in un sottospazio, queste costituiscono una base ortogonale, e dunque l'Hamiltoniana (di cui sono autofunzioni) è ortogonale.

Inoltre, poiché abbiamo supposto che tutti gli stati legati atomici sono degeneri in energia, sulla diagonale comparirebbe lo stesso elemento, chiamiamolo E_0 .

Man mano che avviciniamo gli atomi, le funzioni d'onda cominciano a sovrapporsi, e dunque in linea di principio tutti gli elementi dell'Hamiltoniana sono non nulli.

Possiamo però per semplicità adottare un'approssimazione di interazione ai primi vicini, e dunque supporre che la matrice dell'Hamiltoniana è 'bidiagonale' :

$$\mathbf{H} = \begin{pmatrix} \ddots & & & & \\ & \mathbf{E}_0 & -\mathbf{A} & 0 & 0 \\ & -\mathbf{A} & \mathbf{E}_0 & -\mathbf{A} & 0 \\ & 0 & -\mathbf{A} & \mathbf{E}_0 & -\mathbf{A} \\ & 0 & 0 & -\mathbf{A} & \mathbf{E}_0 \\ & & & & \ddots \end{pmatrix}$$

ossia

$$\langle \mathbf{v}_n | \mathbf{H} | \mathbf{v}_n \rangle = \mathbf{E}_0$$

$$\langle \mathbf{v}_n | \mathbf{H} | \mathbf{v}_{n+1} \rangle = -\mathbf{A}$$

e tutti gli altri elementi nulli.

Poichè il sistema lo vogliamo invariante per traslazione, deve essere

$$\mathbf{v}_n(\mathbf{x}) = \mathbf{v}_0(\mathbf{x} - n\mathbf{a})$$

che rappresenta il fatto che ogni funzione d'onda degli stati legati è uguale alle altre, ma è centrata su un diverso sito del reticolo, di passo \mathbf{a} .

Il significato di \mathbf{A} è lo stesso del cosiddetto 'integrale di sovrapposizione' che abbiamo incontrato studiando le molecole biatomiche, e che era fatto come l'elemento di matrice del potenziale prodotto da un protone, e calcolato sulla funzione d'onda centrata sull'altro protone.

Dunque usiamo una funzione di prova che è definita nel sottospazio generato dagli stati legati di singolo atomo centrati sui vari atomi.

Quindi stiamo cercando una soluzione al problema variazionale, all'interno di questo sottospazio.

Infatti, come visto anche in precedenza (adesso non mi ricordo dove...) la procedura 'standard' del metodo variazionale (minimizzare l'elemento di matrice rispetto ai coefficienti della funzione di prova) è equivalente a diagonalizzare l'Hamiltoniana nel sottospazio generato dalla funzione di prova (vedi).

Scriviamo dunque l'equazione di Schrödinger, cioè l'equazione agli autovalori dell'Hamiltoniana, in questo sottospazio :

$$\mathbf{H} \psi(\mathbf{x}) = \mathbf{E} \psi(\mathbf{x})$$

$$\mathbf{H} \left| \sum_{n=1}^N c_n \mathbf{v}_n(\mathbf{x}) \right\rangle = \mathbf{E} \left| \sum_{n=1}^N c_n \mathbf{v}_n(\mathbf{x}) \right\rangle$$

e proiettiamola a sinistra sulla stessa $\psi(\mathbf{x})$:

$$\left\langle \sum_{n=1}^N c_n v_n(x) \middle| H \middle| \sum_{n=1}^N c_n v_n(x) \right\rangle = \left\langle \sum_{n=1}^N c_n v_n(x) \middle| E \middle| \sum_{n=1}^N c_n v_n(x) \right\rangle$$

[...]

$$-A c_{n-1} + (E_0 - E) c_n - A c_{n+1} = 0$$

e cioè otteniamo un sistema di equazioni per i coefficienti C_n .

Se non impongo nessun condizione al contorno sul reticolo, sono N equazioni, ma se impongo condizioni al contorno periodiche (o di Born - Von Karman), diventano solo N equazioni :

$$(E_0 - E) c_0 - A c_1 = 0$$

$$-A c_0 + (E_0 - E) c_1 - A c_2 = 0$$

...

$$-A c_{N-1} + (E_0 - E) c_0 = 0$$

dove $C_N = C_0$.

Tuttavia si tratta di equazioni accoppiate.

Come visto altre volte, l'introduzione dell'ipotesi di Bloch disaccoppia le equazioni.

Poniamo cioè

$$c_n = c_0 e^{i k n a}.$$

Infatti, sostituendo questa forma si ha che tutte le N equazioni del sistema diventano uguali, semplificandosi la dipendenza dall'indice n :

$$-A c_0 e^{i k (n-1) a} + (E_0 - E) c_0 e^{i k n a} - A c_0 e^{i k (n+1) a} = 0$$

$$-A c_0 e^{i k n a} e^{-i k a} + (E_0 - E) c_0 e^{i k n a} - A c_0 e^{i k n a} e^{i k a} = 0$$

e, semplificando il fattore comune

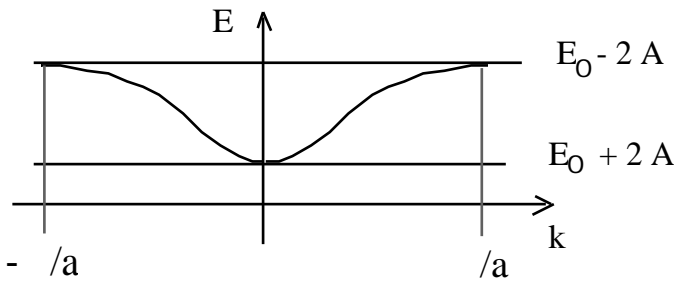
$$-A e^{-i k a} + (E_0 - E) - A e^{i k a} = 0$$

$$E(k) = E_0 - 2 A \cos k a \quad (\text{relazione di dispersione elettronica}).$$

Abbiamo dunque trovato la relazione di dispersione.

Anche in questo caso questa relazione di dispersione, essendo espressa da una funzione limitata, definisce una sola

banda :



dove A è una quantità negativa pari all'elemento di matrice del potenziale d'interazione tra due atomi contigui (attraente quindi negativa) calcolato sulle due funzioni d'onda dei due stati legati dei due atomi.

Utilizziamo il fatto che la $V_n(x)$ è la stessa funzione per ogni atomo, ma centrata in punti diversi :

$$A = \int v(x) W(x) v(x+a) dx.$$

Condizioni al contorno periodiche

All'interno di questa banda, se si impongono le condizioni al contorno periodiche, ci sono poi N frequenze permesse.

Infatti, dalle condizioni al contorno periodiche

$$c_N = c_0$$

si ha

$$c_N = e^{i k N a} c_0 = c_0 \quad e^{i k N a} = 1 \quad k N a = 2 n \quad k = \frac{2 n}{N a}$$

con n che va da 0 a $N-1$.