

Capitolo 4.

Fononi

4.1 Reticoli cristallini

Cominciamo ora a familiarizzare con le teorie quantistiche della materia solida sviluppando una trattazione per i moti oscillatori di un reticolo cristallino. In questo modo avremo un esempio di quello che in teoria dei campi viene detto un **campo libero** bosonico. Un

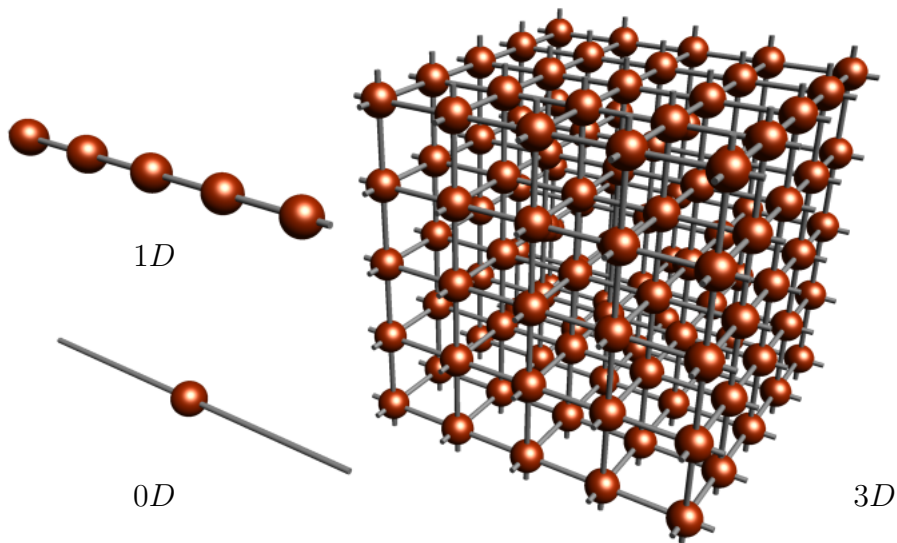


Figura 4.1: Cristalli zero, uno, e tri-dimensionali.

campo libero bosonico infatti non è altro che un insieme di oscillatori armonici accoppiati ed in particolare, fino a quando il sistema è lineare, i modi di oscillazione possono essere sempre decomposti in una combinazione lineare di modi normali indipendenti. Ogni modo normale non è altro che un semplice oscillatore armonico, che fornisce il mattone di base per una teoria di campo bosonica. Un esempio di sistema di oscillatori armonici

accoppiati è dato dagli atomi di un solido cristallino. I legami interatomici che mantengono la struttura solida (fig. 4.1) possono essere considerati in prima approssimazione come un insieme di accoppiamenti elastici che danno luogo a vibrazioni degli atomi attorno alla loro posizione di equilibrio stabile. La trattazione quantistica porta ad una quantizzazione dei modi di vibrazione del solido.

La manifestazione fisica principale delle vibrazioni atomiche è rappresentata dal suono e dalla sua propagazione, per cui i quanti di vibrazione sono detti *fononi* in analogia con il termine *fotoni* derivanti dalla quantizzazione del campo elettromagnetico. (in effetti in entrambi i casi abbiamo a che fare con oscillazioni, in un caso della materia, nell'altro dei campi elettrici e magnetici, con trasporto di energia, quantità di moto, ecc.). Nel passaggio dal microscopico al macroscopico la "granulosità" atomica dei materiali scompare, la materia viene vista come un mezzo continuo e le oscillazioni vengono descritte da un "campo" continuo, in perfetta analogia con i campi elettrici e magnetici. Come i fotoni, anche i fononi possono essere visti come particelle che viaggiano all'interno del solido, con la velocità del suono, e possono interagire con l'ambiente circostante.

Inizieremo la trattazione ricordando le caratteristiche principali dei materiali solidi, in particolare dei solidi cristallini in cui è più semplice lo studio delle oscillazioni. Successivamente considereremo un sistema di oscillatori accoppiati con lo scopo di modellizzare la struttura di un cristallo e delle sue oscillazioni. Malgrado la semplicità del modello teorico di base, la sua validità risulta confermata molto bene da un punto di vista sperimentale.

I materiali solidi possono essere classificati in base a molti criteri. Tra i criteri più significativi da un punto di vista fisico possiamo considerare la distinzione tra solidi cristallini e solidi amorfi. La differenza tra i due tipi di solido è dovuta al grado di ordinamento della loro struttura atomica che si riflette anche nell'aspetto esteriore.



Figura 4.2: un cristallo di quarzo.



Un solido amorfo esibisce un notevole grado di regolarità e ordine a livello di piccole distanze per quanto riguarda la disposizione e i legami tra atomi primi vicini (da cui deriva la struttura solida), ma tale ordine si perde a grandi distanze. Questo si riflette nell'aspetto esteriore, privo appunto di caratteristiche morfologiche particolari (da cui il termine amorfo). Esempi di solidi amorfi sono le materie plastiche polimerizzate casualmente senza particolari accorgimenti, il carbone, le forme allotropiche di certi elementi come il selenio e l'antimonio, e i vetri. Un vetro può anche essere pensato anche come un liquido super-raffreddato la cui viscosità è talmente elevata da impedire una aggregazione dei suoi atomi in una struttura ordinata. Un solido cristallino è invece caratterizzato dal mantenimento dell'ordine e regolarità su grandi distanze, possiamo dire a livello macroscopico, spesso con conseguenze sull'aspetto esteriore che può rivelare tali regolarità. Esempi di solidi cristallini, riconoscibili per le loro caratteristiche morfologiche, sono noti fin dall'antichità: il quarzo (SiO_2 , figura 4.2), il salgemma ($NaCl$, figura 4.3), le pietre preziose quali il rubino (Al_2O_3) e il diamante (C , figura 4.4). Coloro che non frequentano i dipartimenti o i musei di mineralogia sono spesso sorpresi nell'apprendere che i metalli, al pari di molti altri solidi, sono dei cristalli¹. Infatti si associa normalmente la parola cristallo alle caratteristiche del quarzo (Figura 4.2) o del diamante (Figura 4.4) in cui si osservano delle superfici perfettamente piane che formano angoli ben definiti l'un l'altra e che invece sono assenti nei metalli incontrati normalmente nella vita quotidiana. Comunque i metalli, quando sono rinvenuti in natura nello stato nativo, hanno effettivamente una forma cristallina che risulta in seguito completamente nascosta nei prodotti lavorati a causa della loro elevata malleabilità (una caratteristica tipica dei metalli che li differenzia dagli altri materiali solidi).

Poichè il grado di orientamento interno degli atomi e l'aspetto esteriore di un solido amorfo dipendono moltissimo dalle condizioni della sua preparazione, possiamo in un certo senso affermare che il loro studio ha contribuito maggiormente alle arti figurative

¹Note tratte da Ashcroft e Mermin[24].

piuttosto che alle scienze. La comunità dei fisici moderni dello stato solido ha sostanzialmente studiato principalmente i solidi cristallini trascurando i solidi amorfi, meno facili da trattare. Solamente a partire dagli anni '60 si sono eseguiti studi estesi sui solidi vetrosi come il silicio amorfo (di interesse per le sue proprietà elettroniche) e si è iniziato a creare le basi quantitative per interpretare le proprietà elettroniche e strutturali dei materiali amorfi, non cristallini.

La parola *cristallo* deriva dal greco “*Krystallos*” che significa ghiaccio ed inizialmente veniva riferito solamente al minerale del quarzo. La vera prova di cristallinità non è data dall'aspetto superficiale di un campione macroscopico, ma dalla struttura microscopica degli ioni che devono essere disposti in una struttura periodica. Un cristallo è un solido in cui i costituenti, atomi, molecole o ioni, hanno una disposizione geometrica regolare che si ripete con periodicità nello spazio (tridimensionale in generale). Spesso un campione di materiale cristallino è formato da molti piccoli granuli, ognuno dei quali è grande su scala microscopica e contiene un numero elevato di atomi disposti in una struttura regolare e periodica. I granuli sono però disposti irregolarmente tra loro senza alcun ordinamento relativo, nascondendo le regolarità a livello macroscopico, visivo. Questo stato “*policristallino*” è incontrato molto più frequentemente di un singolo cristallo macroscopico, in cui la periodicità è perfetta e si estende a tutto il campione. Quando si confrontano tra loro due singoli cristalli dello stesso materiale si verifica normalmente che le dimensioni delle facce piane non sono nelle stesse proporzioni (l'aspetto varia da cristallo a cristallo, anche se dello stesso materiale), ma gli angoli formati dalle varie superfici sono sempre gli stessi per un dato materiale. Questo è stato notato fin dal sedicesimo secolo ed ha costituito la base della cristallografia per i successivi tre secoli. La regolarità a livello microscopico dei materiali cristallini è stata a lungo solamente ipotizzata come naturale per spiegare la semplice regolarità geometrica dei cristalli macroscopici. Tale ipotesi ha ricevuto una conferma sperimentale diretta nel 1913 con il lavoro

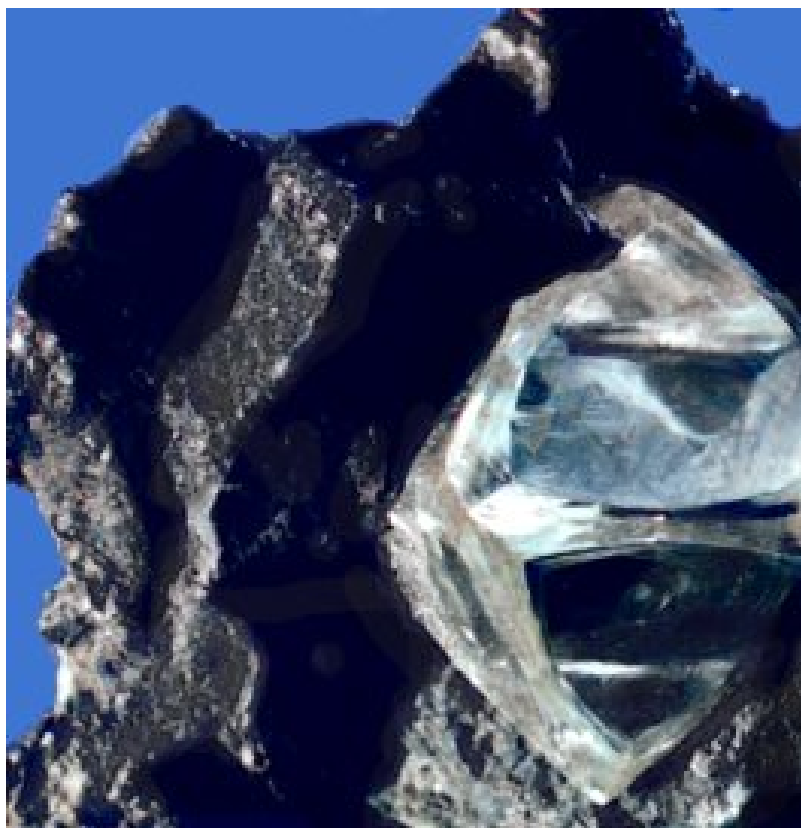


Figura 4.4: Diamante nativo.

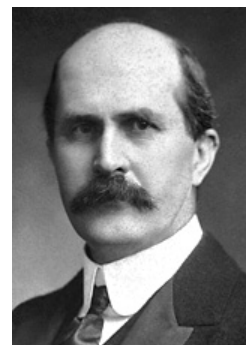
di W. H. Bragg² e W. L. Bragg³, fondatori della cristallografia a raggi X, che iniziarono l'analisi della disposizione di atomi in un solido. Attualmente la struttura periodica degli atomi può essere resa direttamente visibile con la microscopia ad emissione di campo (field-emission).

Nello sviluppo di una teoria dello stato solido, è pratica comune iniziare con modelli di un singolo cristallo puro contraddistinto da una perfetta regolarità e dimensioni infinite. Gli effetti delle impurità, difetti, superfici, bordi, sono in prima approssimazione trascurati per comprendere le caratteristiche fisiche principali e come queste sono influenzate dalla periodicità caratteristica dei cristalli. Anche sperimentalmente risulta molto più conveniente condurre osservazioni e misure su grossi cristalli singoli quando questi sono disponibili, siano essi di origine naturale oppure sintetizzati in laboratorio. Ci focalizzeremo quindi sulla struttura periodica e sulle simmetrie che presenta un cristallo ideale sviluppando il formalismo matematico adatto alla sua trattazione.

4.1.1 Legami interatomici

Il meccanismo alla base dei legami tra gli atomi di un solido è di natura elettrica, con un bilanciamento tra attrazione e repulsione. Le intensità e tipo di legame dipendono dalla particolare struttura elettronica degli atomi coinvolti. L'esistenza di una disposizione di legami stabili (in una coppia di atomi, o all'interno di un materiale cristallino) comporta

²Sir William Henry Bragg (Wigton, Inghilterra, 2 luglio 1862 – Londra, Inghilterra, 12 marzo 1942) fu un fisico inglese insignito nel 1915 del premio Nobel per la Fisica assieme al figlio Lawrence, per i loro studi sugli spettri e la diffrazione dei raggi X. Henry Bragg, in seguito alla scoperta della legge di diffrazione da parte del figlio Lawrence, ideò e realizzò lo spettroscopio a raggi X. Quando il figlio, all'età di 5 anni, appena iniziata la scuola, cadde dal triciclo e si ruppe un braccio, il padre, al tempo Professore di Matematica e Fisica all'Università di Adelaide in Australia, conoscendo i recenti esperimenti compiuti in Europa da Röntgen sui raggi X, li usò per esaminare il braccio del figlio. Questo costituì il primo utilizzo medico dei raggi X, compiuto in Australia.



³Sir William Lawrence Bragg (North Adelaide, Australia, 31 marzo 1890 – Ipswich, Inghilterra, 1 luglio 1971) fu un fisico australiano insignito nel 1915 (a soli 25 anni) del premio Nobel per la Fisica assieme al padre Henry. Era direttore del Cavendish Laboratory in Inghilterra nel 1953 quando ebbe un ruolo importante nella scoperta della struttura del DNA, fornendo supporto alle ricerche di Francis Crick e James D. Watson, insigniti, per questo, del premio Nobel per la Medicina. Fin da bambino Lawrence Bragg mostrò un interesse particolare per la scienza e la matematica. Fu uno studente prodigo e molto bravo, iniziò l'università a 14 anni per studiare matematica, chimica e fisica, e si laureò nel 1908. Lawrence Bragg è famoso per la sua legge sulla diffrazione dei raggi X da parte dei cristalli tramite la quale è possibile calcolare le posizioni degli atomi. Fece questa scoperta nel 1912 e ne discusse con il padre il quale inventò lo spettroscopio a raggi X. La collaborazione tra padre e figlio portò molta gente a pensare che fosse il padre l'autore iniziale delle ricerche, con grande disappunto del figlio.



che una particolare configurazione spaziale degli ioni e degli elettroni (in particolari orbitali) è stabile ed ha una energia inferiore rispetto a qualsiasi altra configurazione, inclusa quella di atomi separati a distanza infinita. Il deficit energetico della configurazione stabile rispetto a quella dei singoli atomi isolati è detta **energia di coesione**, e può variare da circa 0.1 eV/atomo a 7 eV/atomo o più. I principali tipi di legame presenti in un solido sono: il legame di Van Der Waals⁴, il legame covalente, il legame ionico, il legame a ponte di idrogeno, ed il legame metallico.

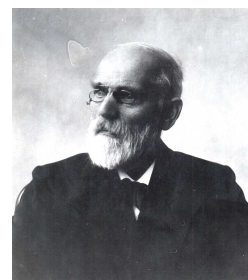
Legame di Van der Waals

Il **legame di Van der Waals** è sempre presente tra atomi e molecole vicine, ma è importante quando non si verificano le condizioni per un legame più forte. È un legame molto debole, con una tipica intensità di circa 0.2 eV/atomo . L'origine è riconducibile a fluttuazioni quantistiche del momento di dipolo elettrico (anche con atomi e molecole neutre, prive di momento di dipolo permanente) che provocano una debole attrazione dipolo-dipolo che a piccole distanze è sovrastata dalla repulsione elettrica dovuta alla sovrapposizione degli orbitali dei due atomi o molecole. Non ci sono restrizioni direzionali nella interazione per cui i legami tendono a formare strutture in cui ogni atomo ha il numero massimo possibile di primi vicini ("close-packed"), e la debolezza del legame rende praticamente trascurabili il legame con i secondi vicini. Tipici esempi di solidi che sono legati solo con forze di Van Der Waals sono quelli formati dai gas inerti, in quanto le loro configurazioni elettroniche a shell chiusa eliminano la possibilità di altri tipi di legame.

Legame covalente

Il **legame covalente**, a volte detto anche di **valenza** o **omopolare**, è dovuto ad una coppia di elettroni condivisi tra due atomi. La densità elettronica è cioè elevata nella regione compresa tra i due atomi. L'energia di legame è dell'ordine di 2 o 3 eV/atomo , sufficiente a tenere uniti gli atomi formando un legame molecolare. Un tipico esempio è dato dalla molecola di idrogeno H_2 . Il numero di legami covalenti che un atomo può formare è limitato e dipende dal numero di elettroni nella shell più esterna. Inoltre vi sono delle condizioni restrittive sulle angolazioni relative tra le direzioni dei vari legami. I solidi basati su legami di valenza possono cristallizzare in molte strutture differenti con quasi la medesima energia di coesione ed il passaggio da una forma all'altra può avvenire

⁴Johannes Diderik van der Waals (Leida, 23 novembre 1837 - Amsterdam, 8 marzo 1923) è stato un fisico e matematico olandese. È famoso per il suo lavoro sull'equazione di stato per i gas e i liquidi, che gli valse il Premio Nobel per la fisica nel 1910. Van der Waals fu il primo a realizzare la necessità di tenere in considerazione il volume delle molecole e le forze intermolecolari (Forze di van der Waals, come vengono generalmente chiamate oggi) nello stabilire la relazione tra pressione, volume e temperatura dei gas e dei liquidi.



variando la temperatura o la pressione. Questa caratteristica prende il nome di **allotropia** o **polimorfismo**. Un esempio tipico è dato dallo stagno che, sotto i $17^\circ C$, cristallizza in una struttura a diamante con quattro legami tetraedrici ($\alpha - Sn$), di colore grigio e proprietà di un quasi-metallo, mentre a temperature superiori (o mediante applicazione di una pressione) si converte in una forma più densa, con proprietà metalliche, di colore bianco ($\beta - Sn$), con una struttura cristallina tetragonale in cui ogni atomo ha sei primi vicini.

Legame ionico

Il legame ionico si forma quando un atomo cede uno o più elettroni ad un altro, i due atomi si ionizzano (diventando l'uno un **catione** – positivo – e l'altro un **anione** – negativo) e si legano per attrazione Coulombiana con una energia di legame di vari $eV/atomo$. Questo tipo di legame avviene quando un atomo con un basso potenziale di ionizzazione (un metallo alcalino ad esempio) si combina con un atomo con una forte elettroaffinità – la capacità di attrarre elettroni. Un tipico esempio è dato dal cloruro di sodio $NaCl$, il normale sale da cucina, il cui il sodio si ionizza positivamente e il cloro negativamente. La struttura cristallina preferita con tali legami è generalmente cubica e ogni ione ha come primi vicini sei ioni di segno opposto.

Un legame puramente ionico richiede la presenza di un componente fortemente elettropositivo ed uno fortemente elettronegativo in modo da avere un completo trasferimento di carica dall'uno all'altro. L'elettrone coinvolto viene ad occupare l'orbitale atomico dell'atomo elettronegativo, mentre l'orbitale dell'atomo elettropositivo risulta vuoto. Questa è una situazione che possiamo dire ideale, il trasferimento non è in realtà mai completo (anche se per alcuni sali di fluoro risulta ben verificato), e l'elettrone è in parte condiviso tra i due atomi. Si ha un mixing tra legame covalente e legame ionico con una predominanza dell'uno o dell'altro a seconda dei casi. L'orbitale dell'elettrone coinvolto nel legame può essere visto come una combinazione lineare di un orbitale atomico (che rappresenta lo stato puramente ionizzato) e di un orbitale molecolare (che rappresenta il legame covalente). Il peso relativo dei coefficienti della combinazione lineare determina il grado di ionicità del legame. Un legame covalente puro avviene solo tra atomi uguali, mentre con atomi diversi possiamo sempre ipotizzare un certo grado di mixing tra legame ionico e legame covalente.

Ponte di idrogeno

Un atomo di idrogeno, avendo un solo elettrone, può essere legato ad un solo atomo formando un legame covalente con un certo grado di ionicità. Malgrado ciò, l'atomo di idrogeno può essere coinvolto in un legame elettrostatico con un secondo atomo con una forte elettronegatività, come il fluoro, l'ossigeno ed in una certa misura l'azoto. Questo secondo legame viene detto a **ponte di idrogeno** o, più semplicemente a **idrogeno** e contribuisce all'energia di coesione c_0 di $0.1 - 0.5 eV$. Come tipico esempio possiamo considerare il ghiaccio in cui l'idrogeno fornisce un "ponte" tra gli atomi di ossigeno. Vari legami a

idrogeno persistono anche nell'acqua liquida e sono responsabili dell'elevata temperatura di ebollizione, inusuale per composti leggeri come l'acqua (peso atomico 18). Il legame a idrogeno è anche responsabile delle particolari proprietà dielettriche dell'acqua e del ghiaccio. In risposta a un segnale elettrico a bassa frequenza le molecole d'acqua possono ruotare e questo comporta (specie nel ghiaccio) una ridistribuzione dei legami a idrogeno. Questa rotazione molecolare avviene prontamente nell'acqua (liquida), dando luogo a una costante dielettrica $k \sim 80$ volte superiore al vuoto, mentre nel ghiaccio risulta inferiore e fortemente dipendente dalla temperatura.

Legame metallico

In un metallo la natura del legame elettronico risulta una generalizzazione estrema del legame covalente. Gli elettroni di valenza dei vari atomi sono condivisi tra tutti gli atomi del metallo formando un "gas" elettronico che avvolge gli ioni positivi. Questa natura del **legame metallico** è responsabile delle proprietà particolari di conducibilità elettrica e termica dei metalli. La struttura cristallina risulta abbastanza "vuota" con grandi distanze internucleari e sono preferite strutture in cui ogni atomo ha molti primi vicini. Notiamo inoltre che gli elettroni che partecipano al legame non hanno tutti la stessa energia e il carattere legante deriva dal fatto che l'energia media (per elettrone) risulta inferiore di quella degli atomi isolati.

4.2 Reticoli di Bravais

Un cristallo singolo, ideale e perfetto, consiste nella ripetizione infinita (lungo tutte le dimensioni spaziali) di blocchi di atomi identici e con la medesima orientazione. Ogni blocco costituente, detta **base**, può essere un singolo atomo, una molecola, o un gruppo di atomi o molecole. La struttura di un cristallo ideale rappresenta uno stato di equilibrio stabile del corrispondente materiale (idealmente a temperatura nulla). Assumendo l'unicità dello stato fondamentale, questo significa che, fissata la posizione di un atomo (assunto come origine del sistema), siamo in grado di prevedere la posizione di tutti gli altri atomi del sistema. L'invarianza traslazionale delle equazioni microscopiche impone che la struttura di base venga ripetuta, tassellando tutto lo spazio, a distanze regolari, con periodicità.

Per descrivere la struttura periodica regolare secondo la quale si ripetono le unità di base si introduce un concetto fondamentale, quello di **reticolo di Bravais**.⁵ Il reticolo di Bravais sintetizza solo la geometria della periodicità, indipendentemente da quali possano essere gli effettivi componenti di base che si ripetono nello spazio. Si possono dare due definizioni equivalenti di reticolo di Bravais:

- (a) Un reticolo di Bravais è un insieme infinito di punti discreti (isolati) dello spazio la cui disposizione ed orientazione relativa ad uno dei punti stessi appare esattamente la stessa, qualsiasi sia il punto scelto come riferimento.
- (b) Un reticolo di Bravais (tridimensionale) è costituito da tutti i punti i cui vettori posizione \vec{R} sono della forma:

$$\mathbf{R} = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3, \quad (4.1)$$

dove \mathbf{a}_1 , \mathbf{a}_2 , \mathbf{a}_3 , sono opportuni vettori linearmente indipendenti dello spazio, detti anche **vettori primitivi** e n_1 , n_2 , n_3 sono numeri interi (negativi, positivi o nulli) arbitrari.

Ovviamente la seconda definizione implica la prima in quanto scelto uno dei punti come origine le posizioni di tutti gli altri punti rispetto all'origine sono sempre specificati mediante coordinate intere arbitrarie nella base dei vettori \mathbf{a}_1 , \mathbf{a}_2 , \mathbf{a}_3 . La disposizione appare sempre la stessa. La prima definizione implica invece necessariamente l'esistenza dei vettori di base \mathbf{a}_1 , \mathbf{a}_2 , \mathbf{a}_3 e la validità della (4.1). Infatti, scelto un punto iniziale come

⁵Auguste Bravais (1811 – 1863) era un fisico francese che nel 1845 classificò tutte le possibili strutture cristalline solide secondo 14 schemi noti appunto come reticoli di Bravais. Bravais si occupò inoltre di magnetismo, meteorologia, geografia botanica, astronomia, idrografia.



origine, una delle posizioni tra i punti primi vicini, ad esempio il più vicino, definisce il vettore primitivo \mathbf{a}_1 . La definizione allora impone che tutti (e soli) i punti multipli interi di \mathbf{a}_1 facciano parte del reticolo. Fra i primi vicini dell'origine non appartenenti a tale retta operiamo una scelta di un nuovo vettore \mathbf{a}_2 . I vettori \mathbf{a}_1 e \mathbf{a}_2 , linearmente indipendenti, generano un piano in cui i punti a coordinate intere sono tutti (e soli) punti del reticolo per le medesime ragioni. Tra i punti primi vicini dell'origine e non compresi nel piano operiamo la scelta finale del vettore \mathbf{a}_3 ottenendo la validità della relazione (4.1), cioè la seconda definizione.

La definizione, originalmente data solo nello spazio tridimensionale, viene facilmente generalizzata a D dimensioni. In particolare, in due dimensioni, si parla più propriamente di *rete di Bravais*. In una dimensione si parla di *catena lineare*.

I vettori \mathbf{a}_i che appaiono nella (4.1) sono detti **vettori primitivi** e generano (mediante coefficienti interi) tutto il reticolo. Nella figura 4.1 si visualizza una porzione di un semplice reticolo cubico tridimensionale con i vettori primitivi mutuamente perpendicolari e di uguale lunghezza. La scelta dei vettori non è certamente unica, alcune scelte sono più logiche e intuitive, altre possono essere meno utili, ma la trattazione e i risultati non dipendono da tale scelta che è puramente geometrica.

La definizione di reticolo di Bravais data sopra fa riferimento ad un insieme di punti, ma può essere ovviamente usata per indicare un insieme di vettori che congiungono uno di questi punti a tutti gli altri (in base alla prima definizione data di reticolo di Bravais, questo insieme di vettori non dipende dal punto scelto come origine). Come insieme vettoriale possiamo anche definire un reticolo di Bravais come un insieme discreto di vettori che risulta chiuso algebricamente rispetto alle operazioni di somma e sottrazione (la somma e la differenza tra vettori dell'insieme appartengono ancora all'insieme stesso).

La struttura cristallina viene completamente specificata fornendo la struttura del corrispondente reticolo di Bravais e la base da associare ad ogni punto del reticolo. La morfologia macroscopica del cristallo (gli angoli tra le varie facce) è determinata dalla struttura del reticolo di Bravais, ma la simmetria della base rispetto a operazioni di riflessione o rotazione non può essere separata dalle simmetrie (sempre rispetto a operazioni di riflessione e rotazione) del reticolo di Bravais.

4.2.1 Cella unitaria

Gli atomi che costituiscono la base si ripetono per ogni punto del reticolo di Bravais riempiendo tutto lo spazio, per cui possiamo pensare di associare ad ogni punto del reticolo un certo volume di spazio che contiene la materia di una base. Una regione dello spazio tale che, quando viene traslata mediante tutti i vettori posizione di un reticolo di Bravais, riempie tutto lo spazio senza sovrapporsi con se stessa e senza lasciare spazi vuoti, è detta una **cella primitiva** o **cella unitaria primitiva** (la traslazione di una cella primitiva può dar luogo a punti in comune sulla superficie, vogliamo che non vi sia sovrapposizione in regioni con un volume finito, non nullo).

La forma di tale volume non è unica ma viene scelta in modo che, ripetendola per ogni punto del reticolo, venga tassellato tutto lo spazio. La prima definizione di reticolo di

Bravais comporta che, una volta scelta una forma opportuna, questa possa essere ripetuta per ogni punto del reticolo. Ogni cella primitiva è associata ad un unico punto del reticolo di Bravais, e il volume v della cella primitiva è unico, indipendente dalla forma. Se n è la densità spaziale dei punti del reticolo, il volume v della cella primitiva è dato da $v = 1/n$, oppure, utilizzando i vettori \mathbf{a}_i :

$$v = (\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2) \cdot \mathbf{a}_3 \quad (4.2)$$

(non dipende dalla scelta dei vettori di base).

È naturale associare ad una scelta dei vettori primitivi \mathbf{a}_1 , \mathbf{a}_2 , \mathbf{a}_3 , la cella primitiva formata da tutti i punti \mathbf{r} della forma:

$$\mathbf{r} = x_1 \mathbf{a}_1 + x_2 \mathbf{a}_2 + x_3 \mathbf{a}_3, \quad (4.3)$$

con i parametri x_i variabili con continuità nell'intervallo $[0, 1]$ (oppure tra $-1/2$ e $+1/2$, formando un parallelepipedo (obliquo in generale) di spigoli \mathbf{a}_i). Questa scelta può essere utile in molti casi ma ha lo svantaggio di nascondere la simmetria completa del corrispondente reticolo di Bravais.

Fra le possibili forme che può assumere una cella primitiva, possiamo selezionare una forma che esibisca le stesse proprietà di simmetria del reticolo stesso di Bravais. La scelta più comune è data dalla **cella di Wigner⁶-Seitz⁷** attorno ad un punto del reticolo, definita come la regione di spazio i cui punti sono più vicini a tale punto che ad ogni altro punto del reticolo.

Notiamo che la definizione di cella di Wigner-Seitz può essere valida per qualsiasi insieme discreto di punti nello spazio (o nel piano), ma la definizione di reticolo di Bravais comporta che le celle di Wigner-Seitz associate ai differenti punti del reticolo sono tutte uguali e fra una cella e l'altra non vi siano spazi vuoti o sovrapposizioni, a parte le superfici comuni (ogni punto dello spazio appartiene alla cella associata al punto reticolare più vicino). La cella di Wigner-Seitz costituisce quindi una cella unitaria primitiva, con la proprietà ulteriore di avere la stesse proprietà di simmetria del corrispondente reticolo di Bravais rispetto a operazioni di rotazione e riflessione.

⁶Pál Jenő Wigner – anglizzato in Eugene Paul Wigner – (Budapest, 17 novembre 1902 – Princeton, 1 gennaio 1995) è stato un influente fisico e matematico ungherese naturalizzato statunitense, vincitore del Premio Nobel per la fisica nel 1963. Wigner ha proposto e risolto alcune delle questioni più profonde della fisica del XX secolo. Ha posto le fondamenta della teoria delle simmetrie in meccanica quantistica, mentre sul finire degli anni trenta ha esteso le sue ricerche al nucleo atomico, ricerche per le quali vinse il Premio Nobel.



⁷Frederick Seitz (San Francisco, California, 4 luglio 1911) è uno scienziato americano. Seitz è stato un allievo di Eugene Wigner all'università di Princeton. Assieme svilupparono il concetto di cella unitaria di Wigner-Seitz, importatante negli studi dello stato solido. Seitz ha commentato il ruolo della curiosità nella scoperta scientifica:

“Su tempi lunghi, le cose che la gente impara per pura curiosità possono avere un effetto rivoluzionario sugli affari umani.”

Lo spazio può essere tassellato anche con celle unitarie non primitive, ma che sono sempre caratterizzate da una forma con le stesse proprietà di simmetria del reticolo di Bravais, note come **celle unitarie** o **celle unitarie convenzionali**. Sono regioni di spazio che tassellano tutto lo spazio, senza lasciare spazi vuoti e senza sovrapposizioni, quando vengono traslate tramite un **sottoinsieme** di vettori del reticolo di Bravais. La cella convenzionale viene generalmente scelta più grande della cella primitiva ma con una forma più semplice ed adatta per descrivere meglio le proprietà della struttura cristallina, in particolare per mettere in evidenza le proprietà di simmetria del reticolo.

4.2.2 Il reticolo reciproco

Il concetto di **reticolo reciproco** gioca un ruolo fondamentale negli studi analitici di strutture periodiche. Si giunge ad esso seguendo strade diverse tra loro, come la teoria della diffrazione da un cristallo, lo studio delle funzioni con la periodicità del reticolo di Bravais, oppure nello studio di quello che rimane della legge di conservazione dell'impulso quando la completa simmetria traslazionale continua dello spazio viene diminuita, e risulta valida solo per valori discreti del parametro di traslazione.

Consideriamo l'approccio delle funzioni periodiche. Se abbiamo una struttura cristallina ideale, in una configurazione di equilibrio, ci possiamo aspettare che molte proprietà fisiche locali (cioè associabili ad ogni punto dello spazio) siano espresse da funzioni periodiche con la stessa periodicità del reticolo di Bravais caratteristico del cristallo. Un esempio può essere la densità di massa, concentrata sostanzialmente nelle posizioni dei nuclei atomici, oppure il potenziale elettrico sentito dagli elettroni e dovuto agli ioni del reticolo cristallino. La matematica ci garantisce che una funzione periodica può essere espressa (sotto condizioni abbastanza generali) tramite uno sviluppo in serie di Fourier di onde piane del tipo $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$ (oppure tramite coseni e seni, se si preferisce evidenziare la parte reale ed immaginaria della funzione). È però necessario che tali onde abbiano la medesima periodicità del reticolo di Bravais. Con un generico \mathbf{k} , tale onda non avrà in generale la periodicità richiesta, ma per certe scelte del vettore d'onda \mathbf{k} la richiesta viene esaudita. L'insieme dei vettori d'onda \mathbf{K} per i quali le onde piane $e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}}$ hanno la periodicità del reticolo di Bravais assegnato costituisce il suo **reticolo reciproco**. Analiticamente dobbiamo avere:

$$e^{i\mathbf{K}\cdot(\mathbf{r}+\mathbf{R})} = e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}}$$

valida per ogni \mathbf{r} e per tutti i vettori \mathbf{R} che definiscono il reticolo di Bravais. Possiamo allora dire che i vettori \mathbf{K} del reticolo reciproco sono i vettori che soddisfano la condizione:

$$e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{R}} = 1 \tag{4.4}$$

per tutti i vettori \mathbf{R} del reticolo. Il reticolo di Bravais che determina un dato reticolo reciproco viene indicato con il nome **reticolo diretto**.

La condizione (4.4) è equivalente ad affermare che $\mathbf{K}\cdot\mathbf{R}$ deve essere un multiplo intero di 2π per ogni vettore \mathbf{R} , ed essendo \mathbf{R} espresso tramite i vettori \mathbf{a}_i con coefficienti interi, i vettori \mathbf{K} devono essere tali che $\mathbf{K}\cdot\mathbf{a}_i$ risulti multiplo intero di 2π . I vettori \mathbf{K} individuano

dei punti su famiglie di piani paralleli, equidistanti tra loro e perpendicolari ai vettori \mathbf{a}_i , con $i = 1, 2, 3$. Risulta conveniente ricercare una base di vettori $\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2, \mathbf{b}_3$ che individua tali piani e usarla per espandere i vettori \mathbf{K} . Imponendo ai vettori di base \mathbf{b}_i di soddisfare le condizioni:

$$\mathbf{b}_i \cdot \mathbf{a}_j = 2\pi \delta_{ij} \quad (4.5)$$

dove δ_{jk} è la cosiddetta delta di Kronecker⁸

$$\delta_{jk} = \begin{cases} 1, & j = k \\ 0, & j \neq k \end{cases} \quad (4.6)$$

il reticolo reciproco risulta univocamente determinato dalle combinazioni lineari:

$$\mathbf{K} = k_1 \mathbf{b}_1 + k_2 \mathbf{b}_2 + k_3 \mathbf{b}_3, \quad (4.7)$$

con coefficienti k_i interi.

Notiamo che il reticolo reciproco risulta a sua volta un reticolo di Bravais e la simmetria delle equazioni rispetto allo scambio di \mathbf{K} con \mathbf{R} dovrebbe essere sufficiente per intuire che il reciproco del reciproco torna ad essere il reticolo diretto nello spazio reale.

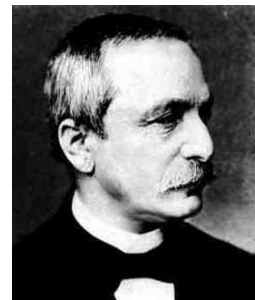
Una scelta operata quasi sempre per i vettori primitivi \mathbf{b}_i del reticolo reciproco è data da:

$$\begin{aligned} \mathbf{b}_1 &= 2\pi \frac{\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3}{\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)}, \\ \mathbf{b}_2 &= 2\pi \frac{\mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1}{\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)}, \\ \mathbf{b}_3 &= 2\pi \frac{\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2}{\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)}. \end{aligned} \quad (4.8)$$

Poichè il reticolo reciproco è a sua volta un reticolo di Bravais, anche per esso possiamo considerare celle unitarie e celle primitive. Il volume di una cella primitiva nel reticolo reciproco risulta inversamente proporzionale al volume di una cella primitiva nel reticolo diretto. Precisamente, se v è il volume della cella primitiva nel reticolo diretto, nel reticolo reciproco il volume di una cella primitiva risulta $(2\pi)^3/v$ (in tre dimensioni spaziali).

$$\mathbf{b}_1 \cdot (\mathbf{b}_2 \times \mathbf{b}_3) = \frac{(2\pi)^3}{\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)}. \quad (4.9)$$

⁸Leopold Kronecker (7 dicembre 1823, Liegnitz, Prussia, ora Legnica, Polonia - 29 dicembre 1891, Berlino), matematico e logico tedesco, noto per la sua convinzione che l'analisi potesse essere interamente fondata sui numeri interi, convinzione che viene bene rappresentata dal suo noto aforisma: "Dio fece i numeri naturali; tutto il resto è opera dell'uomo". Questo atteggiamento pose Kronecker in conflitto con alcune delle estensioni della nozione di numero e della matematica introdotte da George Cantor. Il finitismo di Kronecker per quanto riguarda i fondamenti della matematica fa di lui un precursore dell'intuizionismo. Al suo nome viene associata universalmente la nozione di delta di Kronecker.



La cella primitiva di Wigner-Seitz del reticolo reciproco è nota come **prima zona di Brillouin**⁹. Sebbene i termini “cella di Wigner-Seitz” e “prima zona di Brillouin” si riferiscano alla medesima costruzione geometrica, in pratica il secondo termine viene applicato solo nello spazio dei vettori d’onda \mathbf{k} . Per prima zona di Brillouin di un reticolo di Bravais nello spazio reale si intende sempre la cella primitiva di Wigner-Seitz del reticolo duale.

⁹Leon Brillouin, (Sèvres, Seine-et-Oise, Francia 7 agosto 1889 - New York, USA, 1969). Fisico francese, si specializzò nella meccanica quantistica sviluppando il metodo di approssimazione BKW. Scopri le famose “zone di Brillouin” della fisica dello stato solido, cosidette appunto in suo onore. Fu professore alla Sorbona nel 1928 e al College de France dal 1932 al 1949. Durante la Seconda Guerra Mondiale si trasferisce negli Stati Uniti ed insegna all’ Università del Wisconsin (1941) e Harvard (1946). Direttore dell’IBM, nel 1949 diviene cittadino statunitense e nel 1953 viene eletto membro dell’ Accademia Nazionale di Scienze. Dal 1953 fino alla sua morte è stato professore alla Columbia University di New York.



4.3 La catena lineare armonica

La struttura regolare di un cristallo implica che gli atomi che lo costituiscono si trovano in una configurazione di equilibrio stabile, cioè in un minimo della loro energia potenziale. Se allontaniamo un atomo dalla sua posizione, cercando di deformare il solido, dobbiamo pagare un costo energetico. Per piccole deformazioni è lecito assumere che l'energia sia una funzione quadratica dello spostamento (sperimentalmente un solido risponde elasticamente a piccole deformazioni). Sappiamo dalla meccanica quantistica che anche a temperatura nulla il moto non cessa di esistere (altrimenti si violerebbe il principio di indeterminazione di Heisenberg) e sono presenti fluttuazioni quantistiche. L'esempio di base per questo effetto è costituito dal problema dell'oscillatore armonico, una particella di massa m soggetta ad un potenziale $V(x) = m\omega^2 x^2/2$, con ω frequenza (o pulsazione) dell'oscillazione. In meccanica classica lo stato di energia più bassa ha energia nulla, e l'ampiezza A del moto è nulla. In meccanica quantistica lo stato fondamentale ha una energia finita $\hbar\omega/2$ e quindi l'oscillatore non è staticamente in equilibrio ma fluttua con una ampiezza $A \approx \hbar/m\omega$ (per $\hbar \rightarrow 0$ ritroviamo la soluzione statica classica). Pertanto, per comprendere il comportamento dei solidi a temperature molto basse dobbiamo prendere in considerazione l'energia di oscillazione dei vari atomi attorno alle loro posizioni di equilibrio. Possiamo pensare una particella puntiforme ideale nella sua configurazione di minima energia (attorno ad un minimo dell'energia potenziale) come un cristallo senza estensioni spaziali, cioè a zero dimensioni, e vogliamo estendere la discussione da zero dimensioni a dimensioni più alte. Concettualmente il salto qualitativo maggiore si ha nel passaggio da zero ad una dimensione, dimensioni più alte sono trattate sostanzialmente nello stesso modo, anche se possono dar luogo a risultati fisici più ricchi.

Costruiamo allora un modello semplificato di solido cristallino unidimensionale come una catena lineare di atomi identici che si possono muovere solo longitudinalmente (in direzione x) ed interagenti mediante forze puramente elastiche tra primi vicini. I legami interatomici descritti in precedenza hanno sempre la caratteristica di rispondere in maniera elastica a piccoli spostamenti dalla posizione di equilibrio. Assumendo tra un atomo e l'altro delle molle uguali con lunghezza a riposo a (il passo reticolare), abbiamo una situazione di equilibrio (classica) quando tutti gli atomi sono equidistanti tra loro con distanza interatomica a . Considerando una catena lineare di $N + 1$ atomi (e N molle tra essi) con lunghezza totale a riposo $L = Na$, possiamo individuare la posizione x_j dell'atomo j -esimo tramite il discostamento q_j da una posizione di riferimento con atomi equidistanti (che risulta una configurazione di equilibrio):

$$x_j = R_j + q_j, \quad R_j = ja, \quad j = 0, 1, 2, \dots, N. \quad (4.10)$$

L'energia potenziale del sistema risulta quindi:

$$V = \frac{1}{2} m\omega^2 \sum_{j=0}^{N-1} (q_{j+1} - q_j)^2. \quad (4.11)$$

Per definire matematicamente il problema è necessario specificare delle opportune condizioni al contorno, anche se ci aspettiamo che, nel limite $N \rightarrow \infty$, queste non giochino

alcun ruolo e le proprietà di “bulk” del sistema non dipendano dalle condizioni scelte. Generalmente si considerano due possibili condizioni ai bordi:

- Condizioni periodiche (PBC): $q_N = q_0$.
- Condizioni fisse (FBC): $q_N = q_0 = 0$.

Altre scelte meno usate sono le condizioni aperte (OBC) in cui non si fissa alcuna condizione ai bordi (lasciando una indeterminazione più difficile da trattare) e condizioni antiperiodiche (ABC): $q_N = -q_0$, che trovano utilità in particolari situazioni fisiche.

Per una trattazione agevole del problema conviene assumere condizioni periodiche al contorno, che possiamo estendere a valori interi arbitrari:

$$q_{j+N} = q_j. \quad (4.12)$$

Possiamo allora descrivere il sistema di atomi con una hamiltoniana di un sistema di N oscillatori accoppiati:

$$H = \sum_{j=0}^{N-1} \left\{ \frac{p_j^2}{2m} + \frac{m\omega^2}{2} (q_{j+1} - q_j)^2 \right\}, \quad (4.13)$$

dove p_j è l'operatore impulso coniugato alla posizione q_j :

$$[q_j, p_k] = i \hbar \delta_{jk}, \quad (4.14)$$

ω la pulsazione (o frequenza) comune delle molle ed m la massa dei singoli atomi.

Estendendo le condizioni di periodicità anche agli impulsi:

$$p_{j+N} = p_j. \quad (4.15)$$

otteniamo che l'hamiltoniana risulta invariante rispetto a traslazioni (discrete):

$$p_j \longrightarrow p_{j+1}, \quad q_j \longrightarrow q_{j+1}, \quad (4.16)$$

e nel limite del passo reticolare a tendente a zero, questa simmetria diventa una simmetria continua traslazionale. Il generatore della simmetria discreta (4.16) è l'operatore impulso cristallino, che commuta con l'hamiltoniana. Questo suggerisce di eseguire una trasformazione discreta di Fourier rispetto alla coordinata reticolare $R_j = j a$. In pratica si utilizzano le “onde piane” (autostati dell'impulso cristallino):

$$u_j^k = u^k(R_j) = \frac{1}{\sqrt{N}} e^{i k R_j} = \frac{1}{\sqrt{N}} e^{i k a j}. \quad (4.17)$$

per esprimere le variabili dinamiche del sistema. Le condizioni periodiche, applicate alle onde piane (4.17) impongono la quantizzazione dell'impulso cristallino k :

$$k L = 2\pi n, \quad k = \frac{2\pi}{L} n, \quad n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \quad (4.18)$$

e, la periodicità:

$$u_j^{k+2\pi/a} = u_j^k \quad (4.19)$$

ci permette di restringere i valori di k (per avere onde piane linearmente indipendenti) ad un intervallo di ampiezza $2\pi/a$, detta **prima zona di Brillouin** (le scelte principali sono $0 \leq k < 2\pi/a$ oppure $-\pi/a < k \leq \pi/a$). Notiamo che in presenza di una struttura reticolare periodica l'impulso cristallino è sempre definito modulo un vettore del reticolo reciproco, che in questo caso risulta $2\pi/a$, e la quantizzazione (4.18) seleziona N valori entro la zona di Brillouin. Le onde piane (4.17) formano una base ortonormale di \mathbb{C}^N :

$$\begin{aligned} \sum_j \overline{u_j^k} u_j^{k'} &= \frac{1}{N} \sum_j e^{i(k' - k) R_j} = \delta_{k,k'} \\ \sum_k \overline{u_j^k} u_{j'}^k &= \frac{1}{N} \sum_k e^{i k (R_{j'} - R_j)} = \delta_{j,j'} \end{aligned} \quad (4.20)$$

Operiamo quindi una trasformazione di Fourier discreta per le posizioni e gli impulsi:

$$\begin{cases} q_j = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_k e^{i k R_j} q(k) \\ p_j = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_k e^{-i k R_j} p(k) \end{cases} \quad (4.21)$$

che sono facilmente invertibili grazie alle relazioni di ortogonalità (4.20):

$$\begin{cases} q(k) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_j e^{-i k R_j} q_j \\ p(k) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_j e^{i k R_j} p_j \end{cases} \quad (4.22)$$

(usiamo le stesse notazioni – q, p – per gli operatori posizione e impulso sia nel reticolo diretto – spazio reale – che nel reticolo reciproco – spazio degli impulsi cristallini – in quanto risulterà chiaro dal contesto quali operatori stiamo considerando). Notiamo che $q(k)$ e $p(k)$ sono le versioni quantistiche delle “coordinate normali” che descrivono i modi “normali” di oscillazione del sistema di oscillatori. Come funzioni dell'impulso cristallino k , $q(k)$ e $p(k)$ sono funzioni periodiche:

$$q(k + 2\pi/a) = q(k), \quad p(k + 2\pi/a) = p(k) \quad (4.23)$$

ed essendo q_j e p_j operatori hermitiani, è semplice verificare che:

$$q(k)^\dagger = q(-k), \quad p(k)^\dagger = p(-k) \quad (4.24)$$

(a prima vista potrebbe sembrare che le trasformazioni (4.21), essendo complesse, rad-doppino i gradi di libertà reali – hermitiani – ma le relazioni precedenti ci fanno vedere

che in realtà il numero di gradi di libertà rimane inalterato. In particolare abbiamo che per $k = 0$ e $k = \pi/a$ i nuovi operatori sono autoaggiunti e negli altri casi solo metà degli operatori, non autoaggiunti, sono indipendenti).

Le trasformazioni (4.21) e (4.22) sono *canoniche*, cioè preservano le regole di commutazione, identificando come variabili coniugate tra loro $q(k)$ e $p(k)$. Sono trasformazioni canoniche anche per la meccanica classica, preservando le parentesi fondamentali di Poisson¹⁰ (la dimostrazione è esattamente uguale a quella quantistica, in quanto le regole algebriche dei commutatori tra operatori lineari sono le stesse delle parentesi di Poisson).

$$\begin{aligned} [q(k), p(k')] &= \frac{1}{N} \sum_{jj'} e^{-ikR_j + ik'R_{j'}} [q_j, p_{j'}] \\ &= \frac{i\hbar}{N} \sum_j e^{-i(k-k')R_j} \\ &= i\hbar\delta_{kk'}, \end{aligned} \quad (4.25)$$

ed ovviamente, in quanto gli operatori coordinate (e impulsi) generalizzate commutano tra loro:

$$[q(k), q(k')] = [p(k), p(k')] = 0. \quad (4.26)$$

Utilizzando le (4.21) possiamo riscrivere l'Hamiltoniana del sistema:

$$H = \sum_{j=0}^{N-1} \left\{ \frac{p_j^2}{2m} + \frac{m\omega^2}{2} (q_{j+1} - q_j)^2 \right\}$$

¹⁰Siméon-Denis Poisson (Pithiviers, 21 giugno 1781 – Parigi, 25 aprile 1840) è stato un matematico, fisico, astronomo e statistico francese. Di origini modeste, venne incoraggiato agli studi ed entrò nel 1798 nell'Ecole polytechnique di Parigi. Divenne docente di questa scuola anche grazie al sostegno di Laplace e nel 1806 succede a Fourier. Nel 1816 ottiene una cattedra di meccanica alla Sorbona e viene eletto all'Accademia delle Scienze di Parigi. Tra i suoi contributi, possiamo notare che ha esteso la teoria della meccanica utilizzando la meccanica analitica. Ha inoltre applicato la matematica all'elettricità ed al magnetismo, formulando l'estensione dell'equazione di Laplace, la ben nota equazione di Poisson. Nel 1819, durante una discussione sull'articolo di Fresnel sulla diffrazione presso l'Accademia francese delle scienze, sostenne che, come conseguenza di tale teoria, il centro dell'ombra di un disco diffrattivo doveva essere illuminato: questo effetto inatteso venne successivamente osservato, verificando così la teoria di Fresnel. Ha anche contribuito allo sviluppo della statistica con la distribuzione di Poisson vista come distribuzione limite della distribuzione di Pascal ($P(x) = p(1-p)^x$) e della distribuzione binomiale. In realtà la poissoniana come approssimazione della binomiale era già stata introdotta nel 1718 da Abraham de Moivre in *Doctrine des chances*.



$$\begin{aligned}
&= \sum_{j=0}^{N-1} \left\{ \frac{p_j^2}{2m} + \frac{m\omega^2}{2} (q_{j+1}^2 + q_j^2 - q_{j+1}q_j - q_jq_{j+1}) \right\} \\
&= \sum_{j=0}^{N-1} \left\{ \frac{p_j^2}{2m} + \frac{m\omega^2}{2} (q_j^2 + q_j^2 - q_jq_{j-1} - q_jq_{j+1}) \right\} \\
&= \sum_{j=0}^{N-1} \left\{ \frac{p_j^2}{2m} + \frac{m\omega^2}{2} q_j (2q_j - q_{j-1} - q_{j+1}) \right\} \\
&= \frac{1}{N} \sum_{j=0}^{N-1} \sum_{k, k'} \left\{ \frac{1}{2m} e^{-i(k' + k)} R_j p(k') p(k) \right. \\
&\quad \left. + \frac{m\omega^2}{2} e^{i(k' + k)} R_j (2 - e^{-i k a} - e^{i k a}) q(k') q(k) \right\} \\
&= \sum_k \left\{ \frac{1}{2m} p(-k) p(k) + \frac{m\omega^2}{2} (2 - 2 \cos(k a)) q(-k) q(k) \right\} \\
&= \sum_k \left\{ \frac{1}{2m} p(-k) p(k) + \frac{m\omega^2}{2} 4 \sin^2(k a/2) q(-k) q(k) \right\}
\end{aligned}$$

Otteniamo l'Hamiltoniana decomposta nei modi normali, indipendenti, con la stessa forma della Hamiltoniana classica (questo non sorprende perchè abbiamo operato la medesima trasformazione, facendo attenzione a mantenere l'ordine degli operatori nelle moltiplicazioni):

$$H = \sum_k \left\{ \frac{1}{2m} p(-k) p(k) + \frac{m\omega^2(k)}{2} q(-k) q(k) \right\}, \quad (4.27)$$

con:

$$\omega^2(k) = 4\omega^2 \sin^2(k a/2). \quad (4.28)$$

Sostanzialmente il problema è stato ridotto ad un sistema di singoli oscillatori disaccoppiati (uno per ogni valore dell'impulso cristallino).

Il passo successivo ripete sostanzialmente quanto fatto per un singolo oscillatore armonico. Definiamo un insieme di operatori di creazione e distruzione coniugati tra loro:

$$\begin{cases} a_k = \sqrt{\frac{m\omega(k)}{2\hbar}} \left(q(k) + \frac{i}{m\omega(k)} p(-k) \right) \\ a_k^\dagger = \sqrt{\frac{m\omega(k)}{2\hbar}} \left(q(-k) - \frac{i}{m\omega(k)} p(k) \right) \end{cases} \quad (4.29)$$

Notiamo che l'espressione di a_k^\dagger esprime proprio l'operatore aggiunto di a_k . Questi soddisfano le regole di commutazione canoniche:

$$\begin{aligned} [a_k, a_{k'}] &= \frac{i}{2\hbar} ([p(-k), q(k')] + [q(k), p(-k')]) \\ &= \frac{i}{2} (-i\delta_{-k,k'} + i\delta_{k,-k'}) = 0, \\ [a_k^\dagger, a_{k'}^\dagger] &= -\frac{i}{2\hbar} ([p(k), q(-k')] + [q(-k), p(k')]) \\ &= \frac{i}{2} (i\delta_{k,-k'} - i\delta_{-k,k'}) = 0, \\ [a_k, a_{k'}^\dagger] &= \frac{i}{2\hbar} ([p(-k), q(-k')] - [q(k), p(k')]) \\ &= \frac{i}{2} (-i\delta_{-k,-k'} - i\delta_{k,k'}) = \delta_{kk'}. \end{aligned}$$

Le definizioni (4.29) sono facilmente invertibili:

$$\begin{cases} q(k) = \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega(k)}} (a_k + a_{-k}^\dagger) \\ p(k) = -i\sqrt{\frac{m\hbar\omega(k)}{2}} (a_{-k} - a_k^\dagger), \end{cases} \quad (4.30)$$

e possiamo riscrivere l'Hamiltoniana (4.27):

$$\begin{aligned} H &= \sum_k \frac{\hbar\omega(k)}{4} \left\{ - (a_k - a_{-k}^\dagger) (a_{-k} - a_k^\dagger) + (a_{-k} + a_k^\dagger) (a_k + a_{-k}^\dagger) \right\} \\ &= \sum_k \frac{\hbar\omega(k)}{2} (a_k a_k^\dagger + a_k^\dagger a_k) \\ &= \sum_k \hbar\omega(k) \left(a_k^\dagger a_k + \frac{1}{2} \right). \end{aligned} \quad (4.31)$$

La relazione di dispersione:

$$\omega(k) = 2\omega |\sin(ka/2)| \quad (4.32)$$

descrive lo spettro delle eccitazioni elementari della catena (Fig. 4.5, parte sinistra). Poichè queste eccitazioni rappresentano classicamente i modi normali di vibrazione della catena, lo spettro viene detto **acustico** (in particolare lo spettro acustico vero e proprio è dato dalla parte lineare – a bassa energia – dello spettro) e le eccitazioni quantizzate sono considerate come particelle (più propriamente **quasi-particelle**) dette **fononi** (in analogia con i fotoni che descrivono le eccitazioni elementari del campo elettromagnetico – i quanti

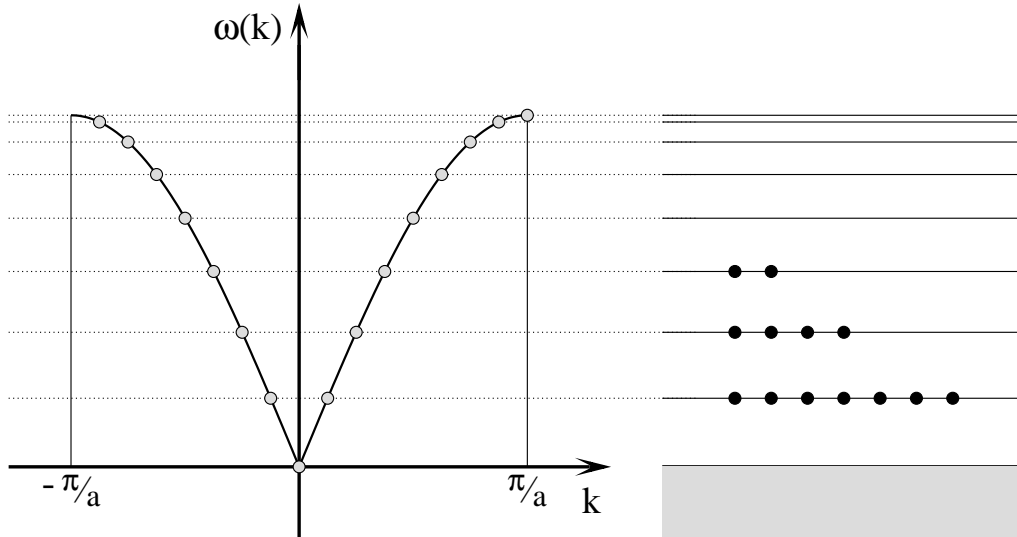


Figura 4.5: Spettro di eccitazioni di una catena lineare di oscillatori accoppiati (lunghezza $L = 16a$).

di luce). Nel limite $k \rightarrow 0$ (grandi lunghezze d'onda) vediamo che $\omega(k) \rightarrow 0$; eccitazioni con questa proprietà sono dette prive di massa ("massless" o "gapless").

Gli operatori a_k^\dagger creano i fononi (con impulso k ed energia $\hbar\omega(k)$) a partire dallo stato "vuoto" $|0\rangle$, definito come lo stato annichilato da tutti gli operatori di distruzione a_k :

$$a_k |0\rangle = 0. \quad (4.33)$$

Possiamo identificare gli operatori:

$$n_k = a_k^\dagger a_k \quad (4.34)$$

con gli operatori numero che contano i quanti (fononi) con impulso k . L'Hamiltoniana risulta una somma di Hamiltoniane di oscillatori armonici indipendenti (ognuno con frequenza caratteristica $\omega(k)$), commuta con gli operatori numero n_k , e un generico stato del sistema (autostato dell'Hamiltoniana totale) può essere espresso come autostato dei numeri di occupazione (con autovalori interi non negativi):

$$|\Psi\rangle = |n_{k_1}, n_{k_2}, \dots, n_{k_N}\rangle = \left[\prod_k \frac{(a_k^\dagger)^{n_k}}{\sqrt{n_k!}} \right] |0\rangle. \quad (4.35)$$

In questo stato i numeri di occupazione n_k sono diagonali (per cui non distinguiamo nelle notazioni tra operatori ed autovalori), e l'energia risulta:

$$E = E_0 + \sum_k n_k \hbar \omega(k), \quad (4.36)$$

dove E_0 rappresenta la cosiddetta **energia di punto zero**:

$$E_0 = \frac{1}{2} \sum_k \hbar \omega(k). \quad (4.37)$$

Gli stati eccitati (4.35) sono interpretati come stati a molte quasi-particelle (i numeri di occupazione rappresentano i numeri di quasi-particelle presenti nel sistema – Fig. 4.5, a destra). Il numero di quasi-particelle nello stato (4.35) è dato dalla somma dei numeri di occupazione:

$$N_B = \sum_k n_k. \quad (4.38)$$

Fisicamente, le quasi-particelle della catena armonica sono identificate con i modi vibrazionali (**modi fononici**). Un paragone con gli spettri fononici sperimentali mostra che a bassi impulsi, $\omega(k) \sim k$, in accordo con il nostro modello semplificato (malgrado il fatto che le misure sperimentali siano eseguite su solidi tridimensionali con celle unitarie non banali – siamo in presenza di una proprietà di universalità).

Come nel caso dell'oscillatore armonico singolo, possiamo passare ad una rappresentazione di Heisenberg, trasferendo la dipendenza temporale dagli stati agli operatori:

$$\begin{aligned} a_k(t) &= e^{-i\omega(k)t} a_k, \\ a_k^\dagger(t) &= e^{i\omega(k)t} a_k^\dagger, \end{aligned} \quad (4.39)$$

ed espandere i *campi locali* $q_j(t)$ in termini di fononi:

$$\begin{aligned} q_j(t) &= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_k \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega(k)}} \left(a_k(t) + a_{-k}^\dagger(t) \right) e^{ikR_j}, \\ &= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_k \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega(k)}} \left[a_k e^{i(kR_j - \omega(k)t)} + a_{-k}^\dagger e^{i(kR_j + \omega(k)t)} \right]. \end{aligned} \quad (4.40)$$

Possiamo includere gli spostamenti laterali degli atomi lungo la catena semplicemente upgradando le variabili dinamiche q_j e p_j a quantità vettoriali. Considerando sempre delle molle che legano tra loro gli atomi della catena, le energie potenziali associate a spostamenti laterali non sono necessariamente le stesse di quelle associate a spostamenti longitudinali in quanto la rigidità laterale dipende sicuramente dalla tensione della catena. L'Hamiltoniana del sistema ha una forma identica per i moti longitudinali e trasversali,

a patto di inserire delle costanti elastiche diverse per i modi laterali. Introducendo un indice vettoriale di polarizzazione $\lambda = 1, 2, 3$, l'Hamiltoniana risulta semplicemente una somma sulle polarizzazioni longitudinali e trasversali:

$$H = \sum_{\lambda=1}^3 \sum_{j=0}^{N-1} \left\{ \frac{p_{j\lambda}^2}{2m} + \frac{m\omega_\lambda^2}{2} (q_{j+1\lambda} - q_{j\lambda})^2 \right\}. \quad (4.41)$$

Applicando lo stesso procedimento precedente di quantizzazione per tutti i tre modi di polarizzazione, possiamo scrivere una Hamiltoniana completamente separata nei modi di vibrazione:

$$H = \sum_{\lambda=1}^3 \sum_{k\lambda} \hbar\omega_\lambda(k) \left(a_{k\lambda}^\dagger a_{k\lambda} + \frac{1}{2} \right), \quad (4.42)$$

con

$$\omega_\lambda(k) = 2\omega_\lambda |\sin(ka/2)|. \quad (4.43)$$

4.3.1 Esercizio (catena lineare biatomica)

Trovare i modi normali di vibrazione e le coordinate normali per una catena unidimensionale con atomi alternati di massa diversa e legati elasticamente tra loro con molle di costante elastica γ .

Soluzione. Assumiamo una catena formata da $2N$ atomi (N "celle elementari" con due atomi ognuna) con posizioni di riferimento a distanza a e condizioni periodiche al contorno. L'hamiltoniana del sistema è simile alla (4.13), ma con masse diverse per i siti reticolari:

$$H = \sum_{j=0}^{2N-1} \left\{ \frac{p_j^2}{2m_j} + \frac{\gamma}{2} (q_{j+1} - q_j)^2 \right\}, \quad (4.44)$$

$$m_{2j} = m_A, \quad m_{2j+1} = m_B.$$

L'hamiltoniana non è più invariante per traslazioni di un sito reticolare ma per traslazioni di due siti reticolari. Evidenziando i termini relativi ai siti di ordine pari e quelli di ordine dispari, possiamo scrivere:

$$\begin{aligned} H &= \sum_{j=0}^{2N-1} \left\{ \frac{p_{2j}^2}{2m_A} + \frac{p_{2j+1}^2}{2m_B} + \frac{\gamma}{2} [(q_{2j+1} - q_{2j})^2 + (q_{2j+2} - q_{2j+1})^2] \right\} \\ &= \sum_{j=0}^{2N-1} \left\{ \frac{p_{2j}^2}{2m_A} + \frac{p_{2j+1}^2}{2m_B} + \frac{\gamma}{2} [q_{2j+1}^2 + q_{2j}^2 - q_{2j+1}q_{2j} - q_{2j}q_{2j+1} \right. \\ &\quad \left. + q_{2j+2}^2 + q_{2j+1}^2 - q_{2j+2}q_{2j+1} - q_{2j+1}q_{2j+2}] \right\} \\ &= \sum_{j=0}^{2N-1} \left\{ \frac{p_{2j}^2}{2m_A} + \frac{p_{2j+1}^2}{2m_B} + \frac{\gamma}{2} [2q_{2j}^2 - q_{2j}q_{2j+1} - q_{2j}q_{2j-1} \right. \end{aligned}$$

$$+2q_{2j+1}^2 - q_{2j+1}q_{2j} - q_{2j+1}q_{2j+2}] \}$$

Considerando l'invarianza per traslazione di due siti reticolari, possiamo operare una trasformazione di Fourier discreta che "separa" tra loro le singole celle elementari:

$$\left\{ \begin{array}{l} q_{2j} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_k e^{i k 2ja} q_A(k) \\ q_{2j+1} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_k e^{i k 2ja} q_B(k) \\ p_{2j} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_k e^{-i k 2ja} p_A(k) \\ p_{2j+1} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_k e^{-i k 2ja} p_B(k) \end{array} \right. \quad (4.45)$$

con k variabile nella prima zona di Brillouin:

$$k = \frac{2\pi}{L} n = \frac{2\pi}{2Na} n, \quad -\frac{\pi}{2a} < k \leq \frac{\pi}{2a}. \quad (4.46)$$

L'ampiezza della zona di Brillouin risulta dimezzata in ampiezza rispetto alla catena con atomi uguali, come conseguenza del raddoppio del passo reticolare effettivo tra celle elementari.

Otteniamo:

$$\begin{aligned} H &= \frac{1}{N} \sum_{j=0}^{2N-1} \sum_{k',k} \left\{ e^{-i(k'+k)2ja} \left[\frac{1}{2m_A} p_A(k') p_A(k) + \frac{1}{2m_B} p_B(k') p_B(k) \right] \right. \\ &\quad + e^{i(k'+k)2ja} \frac{\gamma}{2} \left[2q_A(k') q_B(k) - q_A(k') q_B(k) (1 + e^{i k 2a}) \right. \\ &\quad \left. \left. - q_B(k') q_A(k) (1 + e^{-i k 2a}) + 2q_B(k') q_B(k) \right] \right\} \\ &= \sum_k \left\{ \frac{1}{2m_A} p_A(-k) p_A(k) + \frac{1}{2m_B} p_B(-k) p_B(k) \right. \\ &\quad + \frac{\gamma}{2} \left[2q_A(-k) q_B(k) - q_A(-k) q_B(k) (1 + e^{-i k 2a}) \right. \\ &\quad \left. \left. - q_B(-k) q_A(k) (1 + e^{i k 2a}) + 2q_B(-k) q_B(k) \right] \right\} \end{aligned}$$

Possiamo esprimere l'hamiltoniana in una forma compatta:

$$\begin{aligned}
 H &= \sum_k \sum_{\alpha, \beta=A, B} \left\{ \frac{1}{2} p_\alpha(-k) M_{\alpha\beta}^{-1} p_\beta(k) + \frac{1}{2} q_\alpha(-k) V_{\alpha\beta}(k) q_\beta(k) \right\} \\
 &= \sum_k \left\{ \frac{1}{2} p(k)^\dagger M^{-1} p(k) + \frac{1}{2} q(k)^\dagger V(k) q(k) \right\}
 \end{aligned} \tag{4.47}$$

con M^{-1} e $V(k)$ matrici hermitiane 2×2 :

$$\begin{aligned}
 M^{-1} &= \begin{pmatrix} \frac{1}{m_A} & 0 \\ 0 & \frac{1}{m_B} \end{pmatrix}, \\
 V(k) &= \begin{pmatrix} 2\gamma & -\gamma(1 + e^{-ik2a}) \\ -\gamma(1 + e^{ik2a}) & 2\gamma \end{pmatrix},
 \end{aligned} \tag{4.48}$$

e i vettori:

$$\begin{aligned}
 p(k) &= \begin{pmatrix} p_A(k) \\ p_B(k) \end{pmatrix}, & p(k)^\dagger &= (p_A(-k), p_B(-k)) = (p_A(k)^\dagger, p_B(k)^\dagger), \\
 q(k) &= \begin{pmatrix} q_A(k) \\ q_B(k) \end{pmatrix}, & q(k)^\dagger &= (q_A(-k), q_B(-k)) = (q_A(k)^\dagger, q_B(k)^\dagger).
 \end{aligned} \tag{4.49}$$

Notiamo che la matrice delle masse M risulta reale, simmetrica (anche diagonale, ma questo non è importante) e definita positiva (strettamente), e la matrice del potenziale quadratico risulta hermitiana e definita positiva (non necessariamente strettamente) per avere un minimo in $q(k) = 0$:

$$\begin{aligned}
 M &= M^\dagger, & M &> 0, & M &= \overline{M} \\
 V(k) &= V(k)^\dagger, & V(k) &\geq 0, & V(-k) &= \overline{V(k)}.
 \end{aligned} \tag{4.50}$$

Possiamo disaccoppiare i gradi di libertà A e B con una opportuna trasformazione canonica. Essendo M strettamente definita positiva, possiamo scrivere:

$$H = \sum_k \left\{ \frac{1}{2} p(k)^\dagger M^{-1} p(k) + \frac{1}{2} \left(M^{\frac{1}{2}} q(k) \right)^\dagger M^{-\frac{1}{2}} V(k) M^{-\frac{1}{2}} \left(M^{\frac{1}{2}} q(k) \right) \right\}.$$

La matrice $M^{-\frac{1}{2}} V(k) M^{-\frac{1}{2}}$ può essere diagonalizzata mediante una trasformazione unitaria:

$$M^{-\frac{1}{2}} V(k) M^{-\frac{1}{2}} \tilde{U}(k) = \tilde{U}(k) \Omega^2(k), \quad \tilde{U}(k)^\dagger \tilde{U}(k) = \tilde{U}(k) \tilde{U}(k)^\dagger = 1$$

con $\Omega^2(k)$ diagonale con elementi $\omega_\alpha^2(k)$ non negativi. Equivalentemente possiamo richiedere una trasformazione non singolare:

$$U(k) = M^{-\frac{1}{2}} \tilde{U}(k)$$

tale che:

$$V(k) U(k) = M U(k) \Omega^2(k), \quad (4.51)$$

con le condizioni di normalizzazione:

$$U(k)^\dagger M U(k) = 1, \quad U(k) U(k)^\dagger = M^{-1} \quad (4.52)$$

e, tenendo conto delle proprietà (4.50):

$$U(-k) = \overline{U(k)}, \quad \Omega^2(-k) = \Omega^2(k) \geq 0. \quad (4.53)$$

Possiamo operare le trasformazioni:

$$\begin{aligned} q(k) &= U(k) \tilde{q}(k), \\ \tilde{q}(k) &= U(k)^{-1} q(k) = U(k)^\dagger M q(k), \\ p(k) &= (U(k)^{-1})^t \tilde{p}(k) = M U(-k) \tilde{p}(k), \\ \tilde{p}(k) &= U(k)^t p(k), \end{aligned} \quad (4.54)$$

($U(k)^t$ denota la matrice trasposta) che risultano canoniche:

$$\begin{aligned} [\tilde{q}_\alpha(k), \tilde{p}_\beta(k')] &= \sum_{\alpha'\beta'} U(k)_{\alpha\alpha'}^{-1} U(k')_{\beta'\beta} [q_{\alpha'}(k), p_{\beta'}(k')] \\ &= i \hbar \sum_{\alpha'\beta'} U(k)_{\alpha\alpha'}^{-1} U(k')_{\beta'\beta} \delta_{kk'} \delta_{\alpha'\beta'} \\ &= i \hbar \sum_{\alpha'} U(k)_{\alpha\alpha'}^{-1} U(k)_{\alpha'\beta} \delta_{kk'} = i \hbar (U(k)^{-1} U(k))_{\alpha\beta} \\ &= i \hbar \delta_{kk'} \delta_{\alpha\beta}, \end{aligned}$$

(analogamente si mantengono invariate, da un punto di vista classico, le parentesi di Poisson fondamentali) ed abbiamo:

$$\begin{aligned}
H &= \sum_k \left\{ \frac{1}{2} \left((U(k)^{-1})^t \tilde{p}(k) \right)^\dagger M^{-1} \left((U(k)^{-1})^t \tilde{p}(k) \right) \right. \\
&\quad \left. + \frac{1}{2} (U(k) \tilde{q}(k))^\dagger V(k) (U(k) \tilde{q}(k)) \right\} \\
&= \sum_k \left\{ \frac{1}{2} \tilde{p}(k)^\dagger \left((U(k)^{-1})^t \right)^\dagger M^{-1} (U(k)^{-1})^t \tilde{p}(k) \right. \\
&\quad \left. + \frac{1}{2} \tilde{q}(k)^\dagger U(k)^\dagger V(k) U(k) \tilde{q}(k) \right\} \\
&= \sum_k \left\{ \frac{1}{2} \tilde{p}(k)^\dagger \left((U(k)^\dagger)^t \right)^{-1} M^{-1} (U(k)^t)^{-1} \tilde{p}(k) \right. \\
&\quad \left. + \frac{1}{2} \tilde{q}(k)^\dagger U(k)^\dagger M U(k) \Omega^2(k) \tilde{q}(k) \right\} \\
&= \sum_k \left\{ \frac{1}{2} \tilde{p}(k)^\dagger \left(U(k)^t M (U(k)^\dagger)^t \right)^{-1} \tilde{p}(k) + \frac{1}{2} \tilde{q}(k)^\dagger \Omega^2(k) \tilde{q}(k) \right\} \\
&= \sum_k \left\{ \frac{1}{2} \tilde{p}(k)^\dagger \left((U(k)^\dagger M U(k))^t \right)^{-1} \tilde{p}(k) + \frac{1}{2} \tilde{q}(k)^\dagger \Omega^2(k) \tilde{q}(k) \right\}.
\end{aligned}$$

Cioè:

$$\begin{aligned}
H &= \sum_k \left\{ \frac{1}{2} \tilde{p}(k)^\dagger \tilde{p}(k) + \frac{1}{2} \tilde{q}(k)^\dagger \Omega^2(k) \tilde{q}(k) \right\} \\
&= \sum_{k_\alpha} \left\{ \frac{1}{2} \tilde{p}_\alpha(-k) \tilde{p}_\alpha(k) + \frac{1}{2} \omega^2(k) \tilde{q}_\alpha(-k) \tilde{q}_\alpha(k) \right\},
\end{aligned} \tag{4.55}$$

separando completamente in modi normali di vibrazione. Lo spettro è determinato dalle equazioni agli autovalori (4.51) per i vettori colonna di $U(k)$:

$$\begin{cases} (2\gamma - m_A \omega^2) u_A - \gamma (1 + e^{-ik} 2a) u_B = 0, \\ -\gamma (1 + e^{ik} 2a) u_A + (2\gamma - m_B \omega^2) u_B = 0, \end{cases} \tag{4.56}$$

con la condizione di normalizzazione:

$$m_A |u_A|^2 + m_B |u_B|^2 = 1. \quad (4.57)$$

e ω^2 soluzione dell'equazione secolare:

$$m_A m_B \omega^4 - 2\gamma(m_A + m_B) \omega^2 + 4\gamma^2 \sin^2(ka) = 0, \quad (4.58)$$

cioè:

$$\omega_{\pm}^2(k) = \left(\frac{\gamma}{m_A} + \frac{\gamma}{m_B} \right) \left\{ 1 \pm \sqrt{1 - \frac{4m_A m_B}{(m_A + m_B)^2} \sin^2(ka)} \right\}. \quad (4.59)$$

Notiamo che:

$$\frac{4m_A m_B}{(m_A + m_B)^2} \leq 1$$

per cui possiamo definire un angolo $\theta(k)$ dalla relazione:

$$\sin \theta(k) = \frac{2\sqrt{m_A m_B}}{m_A + m_B} \sin(ka) \quad -\frac{\pi}{2} < \theta(k) \leq \frac{\pi}{2}. \quad (4.60)$$

Abbiamo quindi:

$$\begin{cases} \omega_-^2(k) = 2\gamma \left(\frac{1}{m_A} + \frac{1}{m_B} \right) \sin^2 \left(\frac{\theta(k)}{2} \right) \\ \omega_+^2(k) = 2\gamma \left(\frac{1}{m_A} + \frac{1}{m_B} \right) \cos^2 \left(\frac{\theta(k)}{2} \right) \end{cases} \quad (4.61)$$

Ponendo:

$$\theta_-(k) = \theta(k), \quad \theta_+(k) = \pi - \theta(k), \quad \omega_0 = \sqrt{\frac{\gamma}{2} \left(\frac{1}{m_A} + \frac{1}{m_B} \right)}, \quad (4.62)$$

otteniamo quindi lo spettro dei modi normali di vibrazione diviso in due bande (vedi figura (4.6)):

$$\omega_{\pm}(k) = 2\omega_0 \left| \sin \left(\frac{\theta_{\pm}(k)}{2} \right) \right| \quad (4.63)$$

separate da un gap:

$$\Delta = \omega_+ \left(\frac{\pi}{2a} \right) - \omega_- \left(\frac{\pi}{2a} \right) = \left| \sqrt{\frac{2\gamma}{m_A}} - \sqrt{\frac{2\gamma}{m_B}} \right|. \quad (4.64)$$

Quando le due masse sono uguali $m_A = m_B$ abbiamo $\theta(k) = ka$, il gap si chiude e ritroviamo lo spettro della catena lineare (con $\frac{\pi}{a} < k \leq \frac{\pi}{a}$) “ripiegato” nella zona di Brillouin della catena biatomica ($\frac{\pi}{2a} < k \leq \frac{\pi}{2a}$).

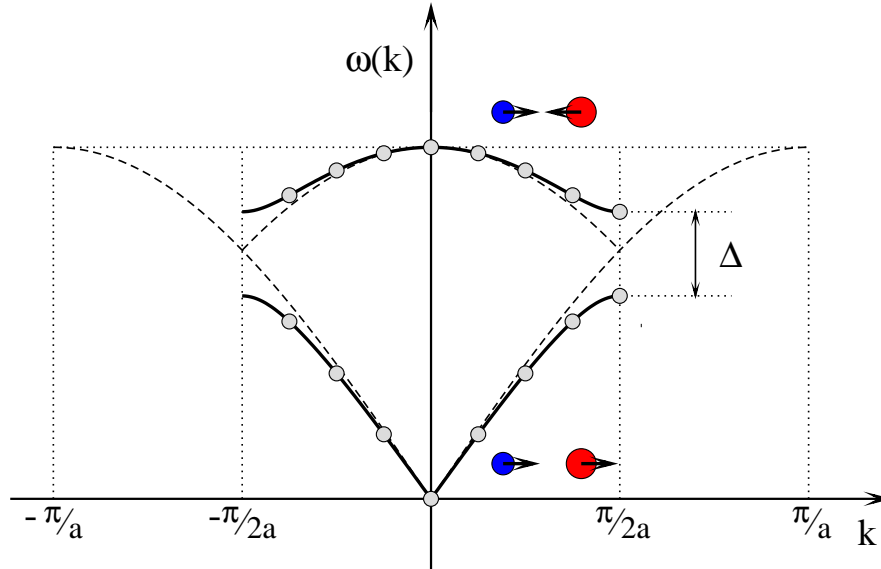


Figura 4.6: Spettro di eccitazioni di una catena lineare biatomica (lunghezza $L = 16a$). Lo spettro con $m_A \neq m_B$ (linea continua - in particolare $m_B = 2m_A$) è confrontato con lo spettro di una catena con masse uguali (linea tratteggiata - la massa comune è scelta in modo da avere lo stesso valore di ω_0).

Per $k = \frac{\pi}{2a}$ le due masse sono disaccoppiate (M e V sono diagonali) e i modi vibrazionali con frequenze:

$$\omega_A = \sqrt{\frac{2\gamma}{m_A}}, \quad \omega_B = \sqrt{\frac{2\gamma}{m_B}} \quad (4.65)$$

hanno dei nodi in corrispondenza delle masse m_B ($u_B = 0$) e m_A ($u_A = 0$) rispettivamente.

Per $|k| < \frac{\pi}{2a}$ le ampiezze u_A e u_B sono legate dalla relazione (vedi (4.56)):

$$(2\gamma - m_A \omega_{\pm}^2(k)) e^{i ka} u_A = 2\gamma \cos(ka) u_B.$$

Abbiamo:

$$2\gamma - m_A \omega_{\pm}^2(k) = \frac{\gamma}{m_B} [(m_B + m_A) \cos \theta_{\pm}(k) + (m_B - m_A)],$$

$$u_B = \frac{(m_B + m_A) \cos \theta_{\pm}(k) + (m_B - m_A)}{2m_B \cos(ka)} e^{i ka} u_A. \quad (4.66)$$

Notiamo che:

$$\begin{aligned}
 (m_A + m_B)^2 \cos^2 \theta(k) &= (m_A + m_B)^2 (1 - \sin^2 \theta(k)) \\
 &= (m_A + m_B)^2 - 4 m_A m_B \sin^2(ka) \\
 &= (m_A - m_B)^2 + 4 m_A m_B \cos^2(ka) \\
 &\geq (m_A - m_B)^2
 \end{aligned}$$

$$(m_A + m_B) |\cos \theta_{\pm}(k)| \geq |m_B - m_A|,$$

per cui possiamo dire che la banda inferiore dello spettro ($\cos \theta_-(k) = \cos \theta(k) > 0$) corrisponde a modi vibrazionali in cui le due masse si muovono in maniera concorde, cioè in fase tra loro (a parte il fattore di fase e^{ika} dovuto alla distanza ed alla forma d'onda), mentre la parte alta dello spettro ($\cos \theta_+(k) = -\cos \theta(k) < 0$) corrisponde a modi in cui le due masse adiacenti si muovono in versi opposti, in opposizione di fase.

La banda inferiore dello spettro viene detta **banda acustica** per la caratteristica di essere lineare (a piccoli k):

$$\omega_-(k) = \omega_0 \frac{\sqrt{m_A m_B}}{m_A + m_B} |ka| + O(k^3),$$

mentre la banda superiore viene detta per contrasto **banda ottica**, con un comportamento quadratico (fononi massivi) a piccoli impulsi:

$$\omega_+(k) = \omega_0 \left\{ 1 - \frac{1}{2} \frac{m_A m_B}{(m_A + m_B)^2} (ka)^2 + O(k^4) \right\}.$$

4.4 Il cristallo armonico

Possiamo ora discutere rapidamente il comportamento di un cristallo reale in 3 dimensioni per il quale sia valida una approssimazione con un potenziale armonico per le interazioni tra gli atomi costituenti. Come abbiamo visto un cristallo è caratterizzato da una struttura periodica descritta dai vettori \mathbf{R} di un reticolo di Bravais. Inoltre, in generale, ad ogni punto del reticolo di Bravais è associata una base costituita da un gruppo di atomi (non necessariamente uguali) che si ripetono per ogni punto del reticolo. Possiamo allora individuare ogni atomo tramite la sua posizione di equilibrio $\mathbf{R} + \mathbf{R}_\alpha$, con \mathbf{R}_α che individua la posizione dell' α -esimo atomo della cella primitiva unitaria rispetto al punto del reticolo \mathbf{R} , con $\alpha = 1, 2, \dots, M$, se M è il numero di atomi della cella primitiva. Se ammettiamo che gli atomi possono discostarsi dalla loro posizione di equilibrio, la posizione istantanea di un atomo sarà data da:

$$\mathbf{r}_\alpha(\mathbf{R}) = \mathbf{R} + \mathbf{R}_\alpha + \mathbf{q}_\alpha(\mathbf{R}), \quad (4.67)$$

con $\mathbf{q}_\alpha(\mathbf{R})$ vettore spostamento dell'atomo α della cella \mathbf{R} . I vettori spostamento dall'equilibrio sono le variabili dinamiche del sistema, le coordinate generalizzate, che dobbiamo considerare da un punto di vista quantistico. Ad ogni atomo possiamo associare un vettore impulso $\mathbf{p}_\alpha(\mathbf{R})$, che rappresenta le variabili coniugate alle posizioni (impulsi generalizzati). Quantisticamente la coniugazione tra queste quantità è espresso dalle regole di commutazione canoniche:

$$[q_{\alpha,\mu}(\mathbf{R}), p_{\beta,\nu}(\mathbf{R}')] = i \hbar \delta_{\mu,\nu} \delta_{\alpha,\beta} \delta_{\mathbf{R},\mathbf{R}'}, \quad (4.68)$$

dove $\mu, \nu = x, y, z$ individuano le componenti dei vettori (posizione e impulso) lungo le tre direzioni spaziali.

Volendo costruire l'hamiltoniana (quantistica) del sistema, abbiamo che l'energia cinetica è data semplicemente dall'espressione quadratica (strettamente definita positiva):

$$T = \sum_{\mathbf{R},\alpha} \frac{\mathbf{p}_\alpha(\mathbf{R})^2}{2 m_\alpha}, \quad (4.69)$$

con m_α massa di ogni atomo.

Poichè i vari atomi si discostano poco dalle corrispondenti posizioni di equilibrio l'energia potenziale armonica associata con gli spostamenti dall'equilibrio avrà la forma generica:

$$U = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{R},\mathbf{R}'} \sum_{\alpha,\beta} \sum_{\mu,\nu} q_{\alpha,\mu}(\mathbf{R}) \mathcal{K}_{\alpha\mu,\beta\nu}(\mathbf{R} - \mathbf{R}') q_{\beta,\nu}(\mathbf{R}'), \quad (4.70)$$

con $\mathcal{K}_{\alpha\mu,\beta\nu}$ matrice di costanti elastiche che ci dicono come varia l'energia quando l'atomo α della cella \mathbf{R} viene spostato in direzione μ , relativamente ad un altro atomo β della cella \mathbf{R}' , in direzione ν . È importante osservare che l'invarianza per traslazioni del reticolo di Bravais impone che questa matrice dipenda solo dalla posizione relativa $\mathbf{R} - \mathbf{R}'$ delle celle interagenti (in generale dipende dalla posizione relativa degli atomi). Questa

costituisce una prima importante proprietà di simmetria che sfrutteremo operando una trasformazione discreta di Fourier sui punti del reticolo di Bravais.

Notiamo che l'espressione per l'energia potenziale è completamente generale ed esprime il concetto che le posizioni di equilibrio degli atomi individuano un minimo (assoluto) dell'energia potenziale. In un intorno del minimo (se non ci sono discontinuità patologiche) essa è approssimabile con una forma quadratica nelle variabili dinamiche, definita positiva, per dar luogo a forze di richiamo elastiche.

Essendo il potenziale una forma quadratica, possiamo supporre che questa sia espressa tramite una matrice reale e simmetrica (hermitiana), rispetto allo scambio dei super-indici $(\mathbf{R}, \alpha, \mu) \leftrightarrow (\mathbf{R}', \beta, \nu)$:

$$\mathcal{K}_{\alpha\mu,\beta\nu}(\mathbf{R} - \mathbf{R}') = \mathcal{K}_{\beta\nu,\alpha\mu}(\mathbf{R}' - \mathbf{R}) \quad (4.71)$$

Un'altra importante proprietà deriva dalla proprietà comune a qualsiasi reticolo di Bravais di essere identico a se stesso per una inversione delle coordinate $\mathbf{R} \leftrightarrow -\mathbf{R}$. Questa proprietà diventa per il potenziale:

$$\mathcal{K}_{\alpha\mu,\beta\nu}(\mathbf{R} - \mathbf{R}') = \mathcal{K}_{\alpha\mu,\beta\nu}(\mathbf{R}' - \mathbf{R}) \quad (4.72)$$

Fisicamente questo equivale a dire che una configurazione $\mathbf{q}_\alpha(\mathbf{R})$ ha la stessa energia della configurazione $-\mathbf{q}_\alpha(-\mathbf{R})$.

Un'ultima proprietà di simmetria deriva dal fatto che l'equilibrio del cristallo è indifferente rispetto a spostamenti globali di tutti gli atomi in una direzione arbitraria \mathbf{d} . Cioè se poniamo tutti i vettori spostamento uguali: $\mathbf{q}_\alpha = \mathbf{d}$, le posizioni relative dei vari atomi sono invariate e l'energia rimane in un minimo (equilibrio indifferente, abbiamo semplicemente spostato il baricentro del corpo, le cui parti sono ancora in equilibrio relativo a energia minima nulla). Pertanto dobbiamo avere:

$$\begin{aligned} 0 &= \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{R}, \mathbf{R}'} \sum_{\alpha, \beta} d_\mu \mathcal{K}_{\alpha\mu,\beta\nu}(\mathbf{R} - \mathbf{R}') d_\nu \\ &= \frac{1}{2} \sum_{\mu, \nu} d_\mu d_\nu \sum_{\mathbf{R}, \mathbf{R}'} \sum_{\alpha, \beta} \mathcal{K}_{\alpha\mu,\beta\nu}(\mathbf{R} - \mathbf{R}') \\ &= \frac{N}{2} \sum_{\mu, \nu} d_\mu d_\nu \sum_{\mathbf{R}} \sum_{\alpha, \beta} \mathcal{K}_{\alpha\mu,\beta\nu}(\mathbf{R}) \end{aligned}$$

dove N è il numero di punti del reticolo di Bravais. Essendo il vettore \mathbf{d} arbitrario (e la matrice reale e simmetrica, quindi diagonalizzabile), dobbiamo avere:

$$\sum_{\mathbf{R}} \sum_{\alpha, \beta} \mathcal{K}_{\alpha\mu,\beta\nu}(\mathbf{R}) = 0 \quad (4.73)$$

Armati di queste proprietà possiamo procedere in analogia con i casi unidimensionali studiati (senza entrare troppo nei dettagli). Come nel caso unidimensionale assu-

miamo condizioni periodiche al contorno (dette di Born-von Karman¹¹), che indichiamo genericamente con:

$$\mathbf{q}_\alpha(\mathbf{R} + \mathbf{L}_i) = \mathbf{q}_\alpha(\mathbf{R}), \quad (4.74)$$

con $i = 1, 2, 3$ e \mathbf{L}_i dimensione totale del cristallo nella direzione del vettore primitivo \mathbf{a}_i : $\mathbf{L}_i = N_i \mathbf{a}_i$. Analoghe proprietà valgono per gli impulsi $\mathbf{p}_\alpha(\mathbf{R})$.

Poichè \mathcal{K} dipende solo dalle distanze relative tra i punti del reticolo di Bravais, possiamo operare una trasformazione di Fourier sui punti reticolari:

$$\begin{cases} \mathbf{q}_\alpha(\mathbf{R}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k}} \mathbf{q}_\alpha(\mathbf{k}) e^{i \mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} \\ \mathbf{p}_\alpha(\mathbf{R}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k}} \mathbf{p}_\alpha(\mathbf{k}) e^{-i \mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} \end{cases} \quad (4.75)$$

dove i valori di \mathbf{k} , per le condizioni di periodicità di Born-von Karman, sono discretizzati e indicizzati da indici interi n_i :

$$\mathbf{k} = \frac{n_1}{N_1} \mathbf{b}_1 + \frac{n_2}{N_2} \mathbf{b}_2 + \frac{n_3}{N_3} \mathbf{b}_3 \quad (4.76)$$

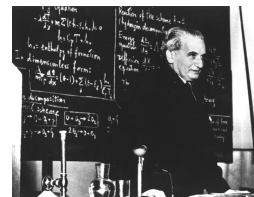
con i vettori \mathbf{b}_i assi primitivi del reticolo reciproco. Possiamo inoltre restringere i valori di \mathbf{k} nella prima zona di Brillouin. Operando tale trasformazione, l'energia potenziale risulta:

$$\begin{aligned} U &= \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\alpha, \beta} \sum_{\mu, \nu} q_{\alpha\mu}(-\mathbf{k}) D_{\alpha\mu, \beta\nu}(\mathbf{k}) q_{\beta\nu}(\mathbf{k}) \\ &= \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}} q(-\mathbf{k}) \cdot D(\mathbf{k}) q(\mathbf{k}) \end{aligned} \quad (4.77)$$

dove $q(\mathbf{k})$ è un vettore di dimensione $3M$ (tralasciamo il grassetto per non fare confusione con i vettori ordinari dello spazio tridimensionale), e la matrice $D(\mathbf{k})$, di dimensioni $3M \times 3M$, nota come **matrice dinamica** è data da:

$$D(\mathbf{k}) = \sum_{\mathbf{R}} \mathcal{K}(\mathbf{R}) e^{-i \mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} \quad (4.78)$$

¹¹Theodore von Kármán (Budapest, 11 maggio 1881 – Aquisgrana, 6 maggio 1963) è stato un ingegnere e fisico ungherese naturalizzato statunitense. Si occupò soprattutto di aeronautica e astronautica. È stato il fautore di molti progressi chiave in aerodinamica e prezioso fu il suo lavoro sulla caratterizzazione di flussi supersonici e ipersonici.



Il termine di energia cinetica ammette anch'esso una espressione semplice utilizzando i nuovi momenti coniugati $\mathbf{p}_\alpha(\mathbf{k})$:

$$\begin{aligned} T &= \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\alpha, \mu} \frac{p_{\alpha\mu}(-\mathbf{k}) p_{\alpha\mu}(\mathbf{k})}{m_\alpha} \\ &= \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}} p(-\mathbf{k}) \cdot M^{-1} p(\mathbf{k}) \end{aligned} \quad (4.79)$$

con M matrice delle masse.

Abbiamo quindi una hamiltoniana del sistema perfettamente analoga a quella della catena lineare biatomica della sezione precedente, cambiano solo le dimensioni dei vettori q , p e dei “numeri d'onda” \mathbf{k} che indicano la direzione spaziale di propagazione delle onde:

$$H = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}} p(-\mathbf{k}) \cdot M^{-1} p(\mathbf{k}) + \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}} q(-\mathbf{k}) \cdot D(\mathbf{k}) q(\mathbf{k}) \quad (4.80)$$

Procedendo in maniera analoga possiamo operare una trasformazione che diagonalizzi l'hamiltoniana risolvendo il problema agli autovalori

$$D(\mathbf{k}) U(\mathbf{k}) = M U(\mathbf{k}) \Omega^2(\mathbf{k}) \quad (4.81)$$

con $\Omega^2(\mathbf{k})$ diagonale con i valori diagonali $\omega_s^2(\mathbf{k}) \geq 0$ che forniscono le frequenze di eccitazione fononica del sistema.

Se M è il numero di atomi della base ci aspettiamo per ogni valore di \mathbf{k} , $3M$ valori di $\omega_s(\mathbf{k})$, non necessariamente distinti tra loro. Ci troviamo quindi con $3M$ “bande” energetiche, in quanto la quantizzazione ci dice che:

$$H = \sum_{\mathbf{k}, s} \hbar \omega_s(\mathbf{k}) \left(a_s(\mathbf{k})^\dagger a_s(\mathbf{k}) + \frac{1}{2} \right) \quad (4.82)$$

e gli autovalori sono espressi tramite i numeri dei “fononi” $n_s(\mathbf{k})$ presenti nel cristallo:

$$E = \sum_{\mathbf{k}, s} \hbar \omega_s(\mathbf{k}) \left(n_s(\mathbf{k}) + \frac{1}{2} \right). \quad (4.83)$$

Le proprietà di simmetria viste in precedenza ci forniscono ulteriori informazioni sullo spettro di frequenze. La simmetria per inversione $\mathcal{K}(\mathbf{R}) = \mathcal{K}(-\mathbf{R})$ impone che la matrice dinamica $D(\mathbf{k})$ sia una funzione pari di \mathbf{k} , e questo si può tradurre in una simmetria di parità per le frequenze:

$$\omega_s(\mathbf{k}) = \omega_s(-\mathbf{k}) \quad (4.84)$$

ed è sufficiente esaminare metà della zona di Brillouin.

La simmetria dovuta alla indifferenza dell'equilibrio per traslazioni uniformi di tutti gli atomi ci fornisce invece informazioni importanti nell'origine $\mathbf{k} = 0$ e nel suo intorno.

Essa infatti comporta che per $\mathbf{k} = 0$ almeno 3 frequenze $\omega_s(\mathbf{k})$ si annullino e che il comportamento in prossimità dell'origine sia lineare in k :

$$\omega_s(\mathbf{k}) \simeq c_s(\hat{\mathbf{k}}) k \quad (4.85)$$

Ritroviamo in generale lo spettro acustico con tre bande e tre velocità del suono (che possono essere coincidenti) $c_s(\hat{\mathbf{k}})$ in generale dipendenti dalla direzione $\hat{\mathbf{k}} = \mathbf{k}/k$ di propagazione. Ci aspettiamo che solo tre frequenze si annullano per $\mathbf{k} = 0$ (l'equilibrio sia indifferente solo rispetto a traslazioni uniformi in tre direzioni spaziali indipendenti) e tutte le rimanenti frequenze siano non nulle formando delle bande ottiche.

4.6 Richiami di termodinamica statistica

Richiamiamo ora brevemente i concetti fondamentali di meccanica statistica, senza entrare troppo nei dettagli, ma con lo scopo operativo di fissare le notazioni e il contesto¹³.

Seguendo l'approccio di Gibbs¹⁴, nella meccanica statistica dell'equilibrio riveste un ruolo centrale il concetto di **ensemble** statistico (su cui operare le medie statistiche) e della corrispondente **funzione di partizione**. Considerando l'ensemble canonico, la funzione di partizione (**canonica**) Z risulta:

$$Z = \sum_s e^{-\beta E_s}, \quad (4.105)$$

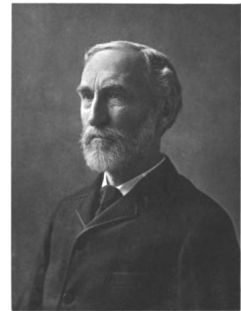
dove la temperatura di equilibrio, T , è data da $1/k_B \beta$, con k_B costante di Boltzmann. E_s sono gli autovalori dell'hamiltoniana (quantistica) del sistema e la somma è estesa a tutti gli stati fisici. Data la funzione di partizione canonica, le proprietà macroscopiche sono deducibili dall'espressione dell'energia libera di Helmholtz¹⁵:

$$F = -\frac{1}{\beta} \ln Z \quad (4.106)$$

Per garantirci che il sistema sia in equilibrio ad una data temperatura T , dobbiamo assicurarci che la scala dei tempi di osservazione sia molto maggiore di tutte le scale dei tempi di evoluzione dinamica del sistema, ed in alcuni casi non è chiaro se possiamo

¹³Note tratte da Nayak [25]

¹⁴Josiah Willard Gibbs (New Haven, 11 febbraio 1839 – 28 aprile 1903) è stato un ingegnere, chimico e fisico statunitense. Contribuì allo sviluppo dei fondamenti teorici della termodinamica e fu uno dei fondatori dell'analisi vettoriale.



J. Willard Gibbs

¹⁵Hermann von Helmholtz (Potsdam, 31 agosto 1821 – Berlino-Charlottenburg, 8 settembre 1894) è stato un fisico e fisiologo tedesco. Un vero homo universalis, fu uno dei scienziati più poliedrici del suo tempo e venne soprannominato Cancelliere della fisica.



assumere questa condizione. Il concetto di equilibrio non è un assoluto, ma relativo ai tempi di osservazione. Una montagna è stabile, in equilibrio, se osservata per giorni, mesi od anche anni, ma su una scala di tempi di millenni, si hanno dei cambiamenti (erosione, crolli, ecc.) dovuti a meccanismi che consideriamo normalmente trascurabili.

In alternativa alla descrizione tramite la funzione di partizione canonica, possiamo seguire le idee di Boltzmann, secondo cui si considera l'energia come variabile guida (invece della temperatura), definendo l'entropia, S , mediante il volume a disposizione, accessibile durante l'evoluzione temporale del sistema, nello spazio delle fasi, $\Gamma(E)$, in cui l'energia E è fissata:

$$S = k_B \ln \Gamma(E). \quad (4.107)$$

Ma ci troviamo di fronte al problema di determinare $\Gamma(E)$. Dobbiamo sostanzialmente conoscere la dinamica del sistema per determinare lo spazio delle fasi accessibili (durante la sua evoluzione) ad una data energia (totale) E , sempre richiedendo condizioni di equilibrio. Nella formulazione dell'ensemble canonico, il calcolo della funzione di partizione è invece sostanzialmente un problema di conteggio degli stati (che può essere formidabile) per ogni energia possibile.

La formula di Boltzmann può essere conciliata con l'approccio di Gibbs. Dobbiamo determinare $\Gamma(E)$, e questo è in generale impossibile senza calcolare l'evoluzione dinamica del sistema. Il problema è evitato se si assume che $\Gamma(E)$ sia l'intero volume dello spazio delle fasi permesso dalle leggi di conservazione (tra cui l'energia). Per quanto il moto del sistema possa essere complesso, si assume che nel corso del tempo sia "visitato" ogni punto dello spazio delle fasi, per cui dobbiamo calcolare la misura dello spazio totale corrispondente alle quantità conservate. In accordo con la meccanica quantistica, ogni "punto" corrisponde con uno stato quantistico. Pertanto dobbiamo contare il numero di stati:

$$\Gamma(E) = \sum_s \delta(E_s - E). \quad (4.108)$$

Le equazioni (4.107) e (4.108) definiscono l'ensemble microcanonico di Gibbs. Notiamo però che, nel derivarlo, non abbiamo affatto usato il concetto di ensemble.

Possiamo spingere ulteriormente l'analogia tra i due approcci se rimpiazziamo la formula precedente con una diversa funzione $\Gamma(E)$:

$$\Gamma'(E) = \sum_s e^{-\beta(E_s - E)}, \quad (4.109)$$

dove β , per il momento, è un parametro positivo ignoto. Si può dimostrare che l'entropia definita tramite $\Gamma'(E)$ porta alla stessa termodinamica di quella definita tramite $\Gamma(E)$, a patto che $\beta = 1/k_B T$, almeno nel limite termodinamico in cui si considerano sistemi macroscopici con un grande numero di componenti elementari. Questo fornisce sostanzialmente un legame tra l'ensemble microcanonico e l'ensemble canonico. Notiamo che nella (4.108) sommiamo sugli stati con una prefissata energia E , mentre nella (4.109) sommiamo su tutti gli stati e E è un semplice parametro (identificabile con l'energia media statistica nell'ensemble canonico, l'energia interna termodinamica). La ragione del

legame risiede nella natura estensiva di E e S . Esse sono proporzionali al numero N ($\sim 10^{23}$) di costituenti elementari. Di conseguenza, le somme sono estremamente piccate attorno ai valori medi e tutto il peso statistico è concentrato attorno al valore medio E .

Sebbene l'approccio tramite ensemble sia abbastanza elegante e conveniente, un uso acritico può portare ad errori. Supponiamo di avere una hamiltoniana con due interazioni e corrispondenti scale temporali ampiamente separate, una molto rapida ed una molto lenta. Se il tempo di osservazione è grande rispetto alla scala dei tempi di evoluzione rapidi, ma molto inferiore alla scala temporale dell'evoluzione lenta, i gradi di libertà lenti sono come congelati e possono essere considerati delle costanti del moto. Non possono "muoversi" molto nello spazio delle fasi. Nel calcolare il volume rilevante degli stati accessibili dello spazio delle fasi dobbiamo ignorare i gradi di libertà lenti, altrimenti non troviamo un accordo con i risultati sperimentali.

Un semplice esempio di due differenti scale temporali è costituito dal problema dell'orto- e para-idrogeno. Gli spin dei nuclei della molecola di idrogeno possono combinarsi tra loro formando uno stato di tripletto (spin totale 1, orto-idrogeno), oppure uno stato di singoletto (spin totale nullo, para-idrogeno). Il rapporto naturale di equilibrio è di 3 : 1 a temperature e pressioni ordinarie, ma il para-idrogeno predomina a basse temperature (99% a 20K). L'interazione tra i nuclei è praticamente trascurabile, come pure quella tra i nuclei e gli spin elettronici che si trovano in uno stato di singoletto. Pertanto la conversione orto-para richiede parecchio tempo, dell'ordine di giorni, mentre gli impulsi e le energie cinetiche delle molecole si equilibrano, tramite gli urti, in una scala di tempi microscopici. Quindi, il numero di molecole con i nuclei nello stato di singoletto ed il numero di molecole con i nuclei accoppiati a tripletto sono separatamente costanti del moto per la scala dei tempi tipici di una osservazione di laboratorio, e le energie libere di questi due sottosistemi devono essere sommate tra loro piuttosto che sommare su configurazioni varie nella funzione di partizione. L'osservazione sperimentale conferma in effetti questo fatto.

Quando abbiamo poche scale temporali ampiamente separate, è relativamente facile applicare le formule, e possiamo individuare le regioni rilevanti dello spazio delle fasi da un punto di vista dinamico. Ci possono essere casi invece in cui le scale dei tempi di evoluzione dinamiche variano quasi con continuità da tempi microscopici a tempi molto grandi anche macroscopicamente. I materiali amorfi comuni, come i vetri delle finestre, ricadono in questa categoria. Se dobbiamo descrivere il vetro tramite una hamiltoniana, non è sufficiente conoscere tutti gli stati e sommare su di essi, ma dobbiamo esaminare in dettaglio la dinamica del sistema. In effetti il vetro è caratterizzato da proprietà termiche anomale, incluso ad esempio un calore specifico dipendente dal tempo. Possiamo usare la formula di Boltzmann per l'entropia, ma non possiamo assumere che $\Gamma(E)$ sia il volume totale permesso dalle leggi di conservazione, e dobbiamo valutare dinamicamente il volume dello spazio delle fasi accessibile compatibilmente con i tempi di osservazione effettivi. Ricordiamo che tutte queste formule statistiche sono assunte come postulato, non essendo deducibili da altre leggi note della fisica, ed occorre delimitare il loro ambito di validità.

Cerchiamo ora di capire cosa intendiamo per media statistica su un ensemble e come questa sia connessa alle osservazioni sperimentali. La media statistica di un osservabile (quantistico) \mathcal{O} è definita da:

$$\langle \mathcal{O} \rangle = \text{Tr} \hat{\rho} \mathcal{O}, \quad (4.110)$$

dove la matrice densità $\hat{\rho}$ è data da:

$$\hat{\rho} = \sum_s w_s |s\rangle\langle s| = \frac{1}{Z} \sum_s e^{-\beta E_s} |s\rangle\langle s|. \quad (4.111)$$

con $|s\rangle$ autostato dell'hamiltoniana. Notiamo che la funzione di partizione gioca il ruolo di fattore di normalizzazione per il fattore di probabilità statistico di Boltzmann w_s , e possiamo scrivere in generale (senza invocare gli autostati dell'hamiltoniana \hat{H}):

$$Z = \text{Tr} e^{-\beta \hat{H}} \quad (4.112)$$

Il valore medio statistico $\langle \mathcal{O} \rangle$ rappresenta il valore di aspettazione teorico di una misura sperimentale di \mathcal{O} , e generalmente rappresenta anche il valore più probabile. Comunque, la distribuzione statistica dei valori, per sistemi macroscopici con un grande numero N di costituenti elementari, è talmente piccata attorno al valore medio che una misura fornisce praticamente il valore medio. Le fluttuazioni sono insignificanti, in particolare nel limite termodinamico ($N \rightarrow \infty$, $V \rightarrow \infty$ con la densità di materia N/V finita). Questo è garantito dal fatto che la fluttuazione statistica risulta:

$$\sqrt{\frac{\langle \mathcal{O}^2 \rangle - \langle \mathcal{O} \rangle^2}{\langle \mathcal{O} \rangle^2}} \sim O\left(\frac{1}{\sqrt{N}}\right), \quad (4.113)$$

che diventa insignificante per grandi $N \sim 10^{23}$.

Un'altra funzione di partizione molto usata è la **funzione di partizione gran canonica**, Z_G , associata all'**ensemble gran canonico**, definita come:

$$Z_G = \text{Tr} e^{-\beta (H - \mu N)}. \quad (4.114)$$

In questo ensemble il numero di particelle N non è fissato, ed il sistema è assunto in contatto con un "bagno" di particelle oltre ad un "bagno" di calore. Questo significa che nel calcolo della traccia sono compresi anche stati con un numero di particelle diversi. Il numero medio di particelle viene determinato dal potenziale chimico μ (come l'energia media è determinata da β). Possiamo pensare il potenziale chimico come ad una "forza" e il numero di particelle come una "coordinata", in maniera del tutto simile ad un sistema meccanico in cui una forza (costante) determina la corrispondente coordinata (posizione lungo la direzione della forza) di equilibrio. Come in un sistema meccanico in cui all'equilibrio tutte le forze si devono bilanciare, in un equilibrio statistico i potenziali chimici di tutte le componenti si devono bilanciare, devono essere cioè uguali. Nell'insieme canonico possiamo considerare la temperatura come la "forza" che determina la corrispondente

“coordinata” di equilibrio espressa dall’entropia. Per l’ensemble gran canonico possiamo definire il **granpotenziale** Ω :

$$\Omega = -\frac{1}{\beta} \ln Z_G = F - \mu N, \quad (4.115)$$

da cui dedurre tutte le quantità termodinamiche.

In realtà possiamo andare oltre, definire ulteriori ensemble statistici con le corrispondenti funzioni di partizione. Possiamo aggiungere all’esponente della funzione di partizione un termine pV , dove la pressione p gioca il ruolo della “forza” lungo la “coordinata” volume V e l’ensemble statistico non ha un volume fissato a priori e si somma anche sugli stati fisici con differenti volumi (il sistema è pensato in un “bagno” volumetrico e l’equilibrio con l’esterno è determinato dalla pressione).

La connessione con le proprietà termodinamiche avviene tramite le energie libere, o, più in generale i potenziali termodinamici, tutti legati tra loro tramite trasformazioni di Legendre¹⁶. Abbiamo ad esempio:

$$F = E - TS \quad (4.116)$$

e (dal primo principio della termodinamica di conservazione dell’energia):

$$dE = T dS - p dV + \mu dN, \quad (4.117)$$

da cui:

$$dF = -S dT - p dV + \mu dN. \quad (4.118)$$

Pertanto:

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V,N}, \quad (4.119)$$

$$p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T,N}, \quad (4.120)$$

$$\mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{T,V}. \quad (4.121)$$

¹⁶Adrien-Marie Legendre (Parigi, 18 settembre 1752 – Parigi, 10 gennaio 1833) è stato un matematico francese. Discepolo di Eulero e Lagrange, ha dato significativi contributi nelle equazioni differenziali, nel calcolo, nella teoria funzionale, in teoria dei numeri e nella matematica applicata. Ha anche ridotto gli integrali ellittici in tre forme standard, ma la loro inversione diretta, dovuta ad Abel e a Jacobi ha reso inutile il suo lavoro. Ha anche inventato i polinomi di Legendre nel 1784 mentre studiava l’attrazione degli sferoidi. Nella teoria dei numeri, ha dimostrato l’insolubilità dell’ultimo teorema di Fermat nel caso $n = 5$ e dimostrato l’irrazionalità di π^2 .



Analogamente, dal granpotenziale Ω abbiamo le relazioni:

$$S = - \left(\frac{\partial \Omega}{\partial T} \right)_{V, \mu}, \quad (4.122)$$

$$p = - \left(\frac{\partial \Omega}{\partial V} \right)_{T, \mu}, \quad (4.123)$$

$$N = - \left(\frac{\partial \Omega}{\partial \mu} \right)_{T, V}. \quad (4.124)$$

4.7 Calori specifici nei cristalli

Lo studio dello spettro quantistico di un cristallo armonico ha messo in evidenza come lo stato fondamentale abbia una “energia di punto zero” non nulla, e questo ci dice che anche a temperatura nulla sono presenti vibrazioni reticolari sotto forma di fluttuazioni quantistiche attorno al punto di equilibrio classico (con energia classica nulla). Per spiegare il comportamento a temperatura (assoluta) finita è necessario considerare le eccitazioni al di sopra dello stato fondamentale il cui spettro è individuato da un set di numeri interi $n_s(\mathbf{k})$:

$$E(\{n_s(\mathbf{k})\}) = \sum_{\mathbf{k},s} \hbar\omega_s(\mathbf{k}) \left(n_s(\mathbf{k}) + \frac{1}{2} \right) \quad (4.125)$$

con $s = 1, 2, \dots, 3M$ se il cristallo ha una base di M atomi.

Notiamo ancora una volta che l'espressione sopra porta ad una doppia nomenclatura per descrivere le eccitazioni. Secondo una interpretazione quasi classica col linguaggio dei modi normali di vibrazione il termine della somma indica che il modo della banda s con vettore d'onda \mathbf{k} è nell' $n_s(\mathbf{k})$ -esimo stato eccitato. Una interpretazione corpuscolare equivalente dice invece che tale energia è dovuta alla presenza di $n_s(\mathbf{k})$ fononi di tipo $\mathbf{k}s$.

Per uno studio termodinamico del sistema possiamo considerare la funzione di partizione canonica:

$$Z = \text{Tr} e^{-\beta H} = \sum_n e^{-\beta E_n} \quad (4.126)$$

che nel nostro caso diviene:

$$\begin{aligned} Z &= \sum_{\{n_s(\mathbf{k})\}} e^{-\beta E(\{n_s(\mathbf{k})\})} \\ &= \sum_{\{n_s(\mathbf{k})\}} e^{-\beta \sum_{\mathbf{k},s} \hbar\omega_s(\mathbf{k}) \left(n_s(\mathbf{k}) + \frac{1}{2} \right)} \\ &= \prod_{\mathbf{k},s} \left(e^{-\beta \hbar\omega_s(\mathbf{k})/2} \sum_{n_s(\mathbf{k})=0}^{\infty} e^{-\beta \hbar\omega_s(\mathbf{k}) n_s(\mathbf{k})} \right) \\ &= \prod_{\mathbf{k},s} \frac{e^{-\beta \hbar\omega_s(\mathbf{k})/2}}{1 - e^{-\beta \hbar\omega_s(\mathbf{k})}} \end{aligned}$$

Nell'ultima espressione abbiamo sommato una semplice serie geometrica, per cui:

$$Z = \prod_{\mathbf{k},s} \frac{e^{\beta \hbar\omega_s(\mathbf{k})/2}}{e^{\beta \hbar\omega_s(\mathbf{k})} - 1} = \prod_{\mathbf{k},s} \frac{1}{2 \sinh(\beta \hbar\omega_s(\mathbf{k})/2)} \quad (4.127)$$

Conoscendo formalmente la funzione di partizione siamo ora in grado di ricavare le proprietà termodinamiche. L'energia interna (da non confondere con le energie microscopiche) risulta espressa come:

$$E = -\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} \quad (4.128)$$

da cui, operando la derivata:

$$E = \sum_{\mathbf{k},s} \hbar \omega_s(\mathbf{k}) \left(\frac{1}{e^{\beta \hbar \omega_s(\mathbf{k})} - 1} + \frac{1}{2} \right) = \sum_{\mathbf{k},s} \hbar \omega_s(\mathbf{k}) \left(\bar{n}_s(\mathbf{k}) + \frac{1}{2} \right) \quad (4.129)$$

dove, da un confronto con l'espressione dei livelli energetici abbiamo posto:

$$\bar{n}_s(\mathbf{k}) = \frac{1}{e^{\beta \hbar \omega_s(\mathbf{k})} - 1} \quad (4.130)$$

che possiamo interpretare come il numero medio di fononi di tipo $\mathbf{k}s$ presenti nel cristallo e in equilibrio termico alla temperatura $T = 1/k_B \beta$. Coloro che sono familiari con il gas ideale di Bose possono riconoscere in tale espressione un caso speciale della statistica di Bose-Einstein, ed identificare $\bar{n}_s(\mathbf{k})$ con il numero di bosoni con energia $\hbar \omega_s(\mathbf{k})$ in equilibrio termico alla temperatura T , con il potenziale chimico μ nullo. La mancanza del potenziale chimico nella distribuzione riflette sostanzialmente il fatto che il numero totale di bosoni non è fissato e non è una variabile termodinamica indipendente, ma risulta determinata dalla temperatura.

Dall'espressione dell'energia siamo ora in grado di valutare la **capacità termica** a volume costante del cristallo C_V , detta anche **calore specifico** se riferita all'unità di massa o di volume o di mole:

$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V = \frac{\partial}{\partial T} \sum_{\mathbf{k},s} \frac{\hbar \omega_s(\mathbf{k})}{e^{\beta \hbar \omega_s(\mathbf{k})} - 1} \quad (4.131)$$

che dipende dallo spettro di frequenze presenti nel cristallo. Alcune caratteristiche comuni a tutti i cristalli sono deducibili nei casi limite di alte e basse temperature.

4.7.1 Calore specifico ad alte temperature

Quando $k_B T$ è molto grande in confronto con le energie $\hbar \omega_s(\mathbf{k})$ per tutte le frequenze possibili allora l'argomento dell'esponenziale è piccolo e possiamo sfruttare lo sviluppo in serie:

$$\frac{1}{e^x - 1} = \frac{1}{x} \left(1 - \frac{x}{2} + \frac{x^2}{12} + O(x^3) \right)$$

$$x = \frac{\hbar \omega_s(\mathbf{k})}{k_B T} \ll 1$$

da cui:

$$C_V = \frac{\partial}{\partial T} \sum_{\mathbf{k},s} \left(k_B T - \frac{\hbar}{2} \omega_s(\mathbf{k}) + \frac{\hbar^2}{12 k_B T} \omega_s(\mathbf{k})^2 + \dots \right)$$

$$C_V \simeq 3 N_{at} k_B - \frac{\hbar^2}{12 k_B T^2} \sum_{\mathbf{k},s} \omega_s(\mathbf{k})^2. \quad (4.132)$$

Ricordando che $N_{at} = M N$ rappresenta il numero totale di atomi presenti nel cristallo, ritroviamo quindi la legge di Dulong¹⁷ e Petit¹⁸ (nel primo termine) che prevede un calore specifico di circa $6 \text{ cal/mole } K \simeq 25 \text{ J/mole } K$, con una correzione quantistica per alte temperature. Tale correzione va presa con le dovute precauzioni, in quanto a temperature alte le oscillazioni degli atomi sono ampie e può non essere più valida una approssimazione armonica, oppure più semplicemente il cristallo fonde.

4.7.2 Calore specifico a basse temperature

Per discuter più in generale il calore specifico notiamo che nel limite di un cristallo macroscopico, grande, la discretizzazione dei vettori d'onda \mathbf{k} diventa talmente fitta da poter essere approssimata con un continuo e la somma diviene sostanzialmente un integrale sulla prima zona di Brillouin nel reticolo reciproco. La regola generale che possiamo invocare è la seguente (ricordando che lungo una direzione primitiva del cristallo $\Delta k = 2\pi/L$):

$$\sum_{\mathbf{k}} \{ \dots \} = \frac{V}{(2\pi)^3} \sum_{\mathbf{k}} \Delta^3 \mathbf{k} \{ \dots \} \longrightarrow V \int \frac{d^3 \mathbf{k}}{(2\pi)^3} \{ \dots \}$$

Possiamo allora scrivere per la capacità termica (che è una quantità estensiva):

$$C_V = V \frac{\partial}{\partial T} \sum_s \int \frac{d^3 \mathbf{k}}{(2\pi)^3} \frac{\hbar \omega_s(\mathbf{k})}{e^{\beta \hbar \omega_s(\mathbf{k})} - 1} \quad (4.133)$$

¹⁷Pierre Louis Dulong (Rouen, Francia, 12 Febbraio 1785 – 19 Luglio 1838) era un fisico e chimico francese. Ha lavorato sui calori specifici e sulla espansione e l'indice di rifrazione dei gas. Scoprì la pericolosità del tricloride di azoto nel 1812, perdendo due dita e un occhio durante il processo chimico.



¹⁸Alexis Thérèse Petit (Vesoul, Francia, 2 Ottobre 1791 – Parigi, 21 Giugno 1820) era un fisico francese, noto per il suo lavoro sull'efficienza dei motori a vapore e aria. Le sue discussioni con Carnot hanno stimolato quest'ultimo a sviluppare una teoria generale dell'efficienza termodinamica delle macchine termiche. Assieme a Dulong è noto per la legge dei calori specifici nei solidi.

dove l'integrale è esteso alla prima zona di Brillouin del reticolo reciproco.

Se ci troviamo a temperature molto basse, i modi con $\hbar\omega_s(\mathbf{k}) \gg k_B T$ sono trascurabili in quanto il loro contributo decresce esponenzialmente. Dobbiamo invece tener conto che le tre bande acustiche hanno frequenze tendenti a zero per grandi lunghezze d'onda ($\mathbf{k} \rightarrow 0$) e daranno quindi contributo all'integrale. Possiamo però operare delle semplificazioni, sempre più valide nel limite di temperature tendenti a zero.

- Anche in presenza di una base poliatomica, possiamo ignorare i modi ottici (che sono sempre limitati inferiormente) e la somma su s è limitata ai modi acustici.
- Possiamo rimpiazzare la relazione di dispersione dei modi acustici con una relazione non dispersiva:

$$\omega_s(\mathbf{k}) \simeq c_s(\hat{\mathbf{k}}) k.$$

Questo sarà valido se $k_B T$ è sostanzialmente inferiore alle energie $\hbar\omega$ che non seguono una relazione lineare (lunghezze d'onda non molto lunghe).

- Possiamo rimpiazzare l'integrazione sulla prima zona di Brillouin con una integrazione su tutto lo spazio dei \mathbf{k} . Questo in quanto, mantenendo una relazione di dispersione lineare, l'integrando è trascurabile al di fuori della prima zona di Brillouin.

Allora possiamo scrivere per temperature molto basse:

$$C_V = V \frac{\partial}{\partial T} \sum_s \int_{\mathbb{R}^3} \frac{d^3\mathbf{k}}{(2\pi)^3} \frac{\hbar c_s(\hat{\mathbf{k}}) k}{e^{\beta \hbar c_s(\hat{\mathbf{k}}) k} - 1} \quad (4.134)$$

Passando in coordinate polari, $d^3\mathbf{k} = k^2 dk d\Omega$, ed operando il cambio di variabile $\beta \hbar c_s(\hat{\mathbf{k}}) k = x$, abbiamo:

$$C_V = V \frac{\partial}{\partial T} \sum_s \int \frac{d\Omega}{4\pi} \frac{(k_B T)^4}{(\hbar c_s(\hat{\mathbf{k}}))^3} \int_0^\infty \frac{dx}{2\pi^2} \frac{x^3}{e^x - 1}$$

Sapendo che:

$$\int_0^\infty \frac{x^3 dx}{e^x - 1} = \frac{\pi^4}{15} \quad (4.135)$$

e valutando una velocità del suono media su tutte le direzioni definita da:

$$\frac{1}{c^3} = \frac{1}{3} \sum_s \int \frac{d\Omega}{4\pi} \frac{1}{c_s(\hat{\mathbf{k}})^3} \quad (4.136)$$

otteniamo la capacità termica a basse temperature (molto basse):

$$C_V \simeq V \frac{2\pi^2}{5} k_B \left(\frac{k_B T}{\hbar c} \right)^3. \quad (4.137)$$

Questa relazione può essere verificata sperimentalmente confrontando le misure di calore specifico a basse temperature con le costanti elastiche del materiale che sono direttamente legate alla velocità del suono. L'accordo è generalmnte molto buono.

La validità di tale relazione è limitata a temperature sufficientemente basse in modo che non siano coinvolti vettori \mathbf{k} vicino ai bordi della zona di Brillouin. Questo cessa di valere a temperature molto inferiori alla temperatura ambiente, dove è noto che anche la legge di Dulong e Petit fallisce. Rimane quindi un'ampia regione di temperature in cui occorre tener conto della forma generale (4.133).

4.7.3 Modelli di Debye e Einstein

Le prime teorie sul calore specifico dei cristalli, dovute ad Einstein e Debye¹⁹ non usavano lo spettro fononico nella forma generale che abbiamo dedotto, ma assumevano una relazione di dispersione molto semplice, basata su approssimazioni molto brutali, ma sono ancora usate per interpolare l'andamento dei calori specifici nella regione di temperature intermedie. Vediamo come le loro idee si possono conciliare con la struttura dello spettro fononico di eccitazioni.

Il modello di Debye sostituisce tutte le branche dello spettro fononico con solo tre branche, con la medesima relazione di dispersione puramente ottica:

$$\omega = ck \quad (4.138)$$

Inoltre, l'integrale (4.133) sulla prima zona di Brillouin viene sostituito da un integrale su una sfera di raggio opportuno k_D , tale da contenere tutti i modi normali di oscillazione del sistema. L'allargamento della zona di integrazione compensa l'aver trascurato le frequenze ottiche, il comportamento lineare della relazione di dispersione nelle zone di Brillouin limitrofe costituisce un'approssimazione per le bande acustiche. Se $N_{at} = NM$ atomi sono contenuti in un volume V del cristallo (N celle primitive con M atomi di base in ogni cella), il volume nello spazio- k di pertinenza di ogni vettore d'onda \mathbf{k} risulta $(2\pi)^3/V$, per cui:

$$\begin{aligned} \frac{(2\pi)^3}{V} N_{at} &= \frac{4}{3}\pi k_D^3 \\ n &= \frac{N_{at}}{V} = \frac{k_D^3}{6\pi^2} \end{aligned} \quad (4.139)$$

e quindi la capacità termica:

$$C_V = V \frac{\partial}{\partial T} \frac{3\hbar c}{2\pi^2} \int_0^{k_D} \frac{k^3}{e^{\beta\hbar ck} - 1} \quad (4.140)$$

¹⁹Peter Debye (Maastricht, 24 marzo 1884 – 2 novembre 1966) è stato un chimico e fisico olandese, vincitore del Premio Nobel per la chimica nel 1936 per “per i suoi contributi alla conoscenza della struttura molecolare, attraverso lo studio dei dipoli elettrici e della diffrazione dei raggi X e degli elettroni nei gas”. È stato uno dei pionieri nell'indagine della struttura delle molecole e dei cristalli.



Introducendo una frequenza di Debye:

$$\omega_D = k_D c \quad (4.141)$$

ed una temperatura di Debye Θ_D , definita da:

$$k_B \Theta_D = \hbar \omega_D = \hbar k_D c, \quad (4.142)$$

possiamo considerare scrivere (dopo avere fatto un cambio di variabile adimensionale $\beta \hbar c k = x$):

$$C_V = 9N_{at}k_B \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3 \int_0^{\Theta_D/T} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx \quad (4.143)$$

Questa formula esprime il calore specifico a tutte le temperature mediante un singolo parametro empirico Θ_D .

Notiamo che per basse temperature $T \ll \Theta_D$, il limite superiore dell'integrale risulta praticamente infinito (con un errore esponenzialmente piccolo), il suo valore è noto ($4\pi^4/15$) e ritroviamo il corretto andamento (proporzionale a T^3):

$$C_V \simeq \frac{12\pi^4}{5} N_{at}k_B \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3, \quad T \ll \Theta_D, \quad (4.144)$$

che coincide (usando la velocità del suono media c al posto di Θ_D) con quanto trovato sopra.

Per alte temperature, $T \gg \Theta_D$, la regione di integrazione è prossima all'origine, l'integrando può essere sostituito con il primo termine del suo sviluppo in serie e ritroviamo la legge di Dulong-Petit:

$$C_V \simeq 3N_{at}k_B, \quad T \gg \Theta_D. \quad (4.145)$$

Possiamo così dire che la formula di Debye (4.143) interpola tra il comportamento a bassa temperatura e quello ad alta temperatura. Il parametro Θ_D può essere determinato tramite un fit a basse temperature e gioca un ruolo di temperatura di separazione tra il regime a basse temperature dove gli effetti quantistici sono importanti per la statistica, e quello ad alte temperature, dove è valida la statistica classica. L'accordo con i risultati sperimentali è generalmente discreto, tenendo conto che tale formula è grossolanamente interpolativa e dipende da un solo parametro. Purtroppo molti si dimenticano di ciò assegnando alla relazione di Debye un significato più generale, permettendo a Θ_D di dipendere dalla temperatura per adattarsi meglio ai dati sperimentali. Non esiste una ragione fisica plausibile per tale assunzione.

Il modello di Einstein costituisce una alternativa basata su una assunzione completamente diversa. Nel modello di Debye applicato ad un cristallo con una base di M atomi, le bande ottiche dello spettro sono sostanzialmente rappresentate dai valori di k esterni alla prima zona di Brillouin. L'approssimazione di Einstein consiste nel rimpiazzare le frequenze ottiche (in origine anche quelle acustiche) con un'unica frequenza media ω_E , indipendente da \mathbf{k} . Allora abbiamo che tutti i termini della somma (4.131) sono uguali a:

$$\frac{\hbar \omega_E}{e^{\hbar \omega / k_B T} - 1} \quad (4.146)$$

con una capacità termica per M bande ottiche:

$$C_V^E = 3M N k_B \left(\frac{\hbar\omega_E}{k_B T} \right)^2 \frac{e^{\hbar\omega/k_B T}}{(e^{\hbar\omega/k_B T} - 1)^2}. \quad (4.147)$$

Per temperature molto alte, ben al di sopra della **temperatura di Einstein** Θ_E definita da:

$$k_B \Theta_E = \hbar\omega_E \quad (4.148)$$

si riottiene la legge di Dulong-Petit, ma per temperature molto basse il calore specifico si annulla troppo rapidamente, in maniera esponenziale, riflettendo il fatto che a basse temperature risulta molto difficile eccitare le frequenze ottiche.

Possiamo combinare le idee di Einstein e di Debye considerando l'approssimazione di Debye valida per le frequenze acustiche (come se il cristallo fosse monoatomico) e quella di Einstein valida per le frequenze ottiche ($M - 1$ al posto di M nella relazione sopra):

$$C_V = C_V^{ac} + C_V^{opt} \quad (4.149)$$

con:

$$C_V^{ac} = 9N k_B \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3 \int_0^{\Theta_D/T} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx \quad (4.150)$$

$$C_V^{opt} = 3(M - 1) N k_B \left(\frac{\Theta_E}{T} \right)^2 \frac{e^{\Theta_E/T}}{(e^{\Theta_E/T} - 1)^2}. \quad (4.151)$$

Ottenendo una formula interpolativa dipendente da due parametri con un significato fisico abbastanza chiaro (notiamo che N rappresenta il numero di celle primitive del reticolo e M il numero di atomi della base).

4.8 Limite termodinamico

Nelle sezioni precedenti abbiamo considerato un sistema di oscillatori accoppiati tra loro e disposti su un reticolo finito (nel caso unidimensionale di lunghezza $L = Na$). Questo impone delle restrizioni sulla massima lunghezza d'onda delle vibrazioni e quindi, di conseguenza, anche nello spettro delle eccitazioni. Questa restrizione è nota come "cut-off" infrarosso. Considerando il limite $L \rightarrow \infty$, i valori permessi dell'impulso reticolare diventano sempre più fitti, ed abbiamo un continuo di valori nello spazio dei momenti. Notiamo che nel fare questo limite per $L \rightarrow \infty$ manteniamo costante il passo reticolare a , quindi operiamo in contemporanea il limite $N \rightarrow \infty$. Il rapporto $N/L = 1/a$, o equivalentemente, la densità di massa m/a , viene mantenuta costante. Questa caratteristica definisce il *limite termodinamico*.

Vediamo quindi cosa succede alle varie somme sui momenti nelle espressioni trovate in precedenza. Quando i momenti permessi diventano arbitrariamente fitti, le somme discrete devono essere rimpiazzate da opportuni integrali. Per ogni dimensione, la spaziatura tra i momenti cristallini risulta:

$$\Delta k = \frac{2\pi}{L}, \quad L \frac{\Delta k}{2\pi} = 1. \quad (4.152)$$

Pertanto, in una dimensione, una somma sui valori discreti di k può essere scritta come:

$$\sum_k \{\dots\} = L \sum_k \frac{\Delta k}{2\pi} \{\dots\}. \quad (4.153)$$

Prendendo il limite $L \rightarrow \infty$, k diviene una variabile continua nell'intervallo $[-\frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a}]$, e la somma diviene un integrale:

$$\sum_k \{\dots\} \longrightarrow L \int_{-\pi/a}^{\pi/a} \frac{dk}{2\pi} \{\dots\}. \quad (4.154)$$

Analogamente, in D dimensioni, possiamo considerare una somma sugli impulsi cristallini come una somma su ipercubi nello spazio dei momenti, di volume:

$$\Delta^D k = \frac{(2\pi)^D}{L^D}, \quad L^D \frac{\Delta^D k}{(2\pi)^D} = 1, \quad (4.155)$$

e quindi, nel limite $L \rightarrow \infty$:

$$\sum_k \{\dots\} = L^D \sum_k \frac{\Delta^D k}{(2\pi)^D} \{\dots\} \longrightarrow L^D \int_{-\frac{\pi}{a} < k_i < \frac{\pi}{a}} \frac{d^D k}{(2\pi)^D} \{\dots\}. \quad (4.156)$$

Notiamo inoltre che una volta che le somme sui momenti diventano continue (e quindi degli integrali), occorre fare attenzione alla normalizzazione degli stati, in particolare occorre fare attenzione alla normalizzazione delle onde piane:

$$e^{i \vec{k} \cdot \vec{x}}. \quad (4.157)$$

In un volume finito, un ipercubo di lato L e volume L^D , le condizioni di ortogonalizzazione per le onde piane, con valori discreti di \vec{k} , sono date da:

$$\int_{[0,L]^D} d^D x e^{i(\vec{k} - \vec{k}') \cdot \vec{x}} = L^D \delta_{\vec{k}-\vec{k}'}, \quad (4.158)$$

dove $\delta_{\vec{k}-\vec{k}'}$ è la funzione delta discreta (delta di Kronecker) definita sulla griglia di valori permessi del momento. Nel limite termodinamico, $L \rightarrow \infty$, abbiamo:

$$\int_{\mathbb{R}^D} d^D x e^{i(\vec{k} - \vec{k}') \cdot \vec{x}} = (2\pi)^D \delta(\vec{k} - \vec{k}'), \quad (4.159)$$

per cui possiamo assumere, come regola pratica, che il limite continuo della funzione delta discreta è dato da:

$$L^D \delta_{\vec{k}-\vec{k}'} \longrightarrow (2\pi)^D \delta(\vec{k} - \vec{k}'). \quad (4.160)$$

4.9 Limite del continuo