Esonero I Materia Condensata. AA 2023/2024 (08/11/2023)

1 Esercizio 1

Si consideri un reticolo con struttura fcc e formula chimica AB_2. Il sistema viene studiato con il metodo delle polveri con lunghezza d'onda della radiazione incidente $\lambda = 2\,\mathring{A}$. I tre atomi di base sono individuati dai vettori $\vec{d}_A = \vec{0}$, $\vec{d}_{B_1} = \frac{a}{4}(1,1,1)$ e $\vec{d}_{B_2} = -\frac{a}{4}(1,1,1)$. Il parametro reticolare vale $4.5\,\mathring{A}$, e si osservano 2 picchi di diffrazione agli angoli: $45.28°$, $77.88°$.

1. Determinare il rapporto tra il fattore di forma di atomo A e B. (7 punti)
2. Indicare, motivando, per ciascuno dei 2 picchi di diffrazione, i corrispondenti indici di Miller (h, k, l) relativi al reticolo cubico semplice e al reticolo fcc. (4 punti)
3. Determinare il rapporto tra le intensità dei picchi osservati. (4 punti)

2 Esercizio 2

Un solido anisotropo e monoatomico di densità $\rho = 2.3 g/cm^3$ ha reticolo *bcc* con lato della cella cubica $a = 2.5\,\mathring{A}$. Le relazioni di dispersioni dei modi acustici longitudinali e trasversi, con $\omega_0 = 5 \times 10^{12}$ rad/s, sono

$$\omega_L(q) = \omega_0 \sin\left(\frac{q\,a}{2}\right),$$
$$\omega_T(q) = \omega_0 \left[\sin\left(\frac{q\,a}{2}\right) + \sin\left(q\,a\right)\right].$$

1. Determinare la costante elastica di accoppiamento tra gli atomi. (4 punto)
2. Calcolare le velocità del suono $v_s^{L,T}$. (4 punti)
3. Calcolare la capacità termica del solido per unità di massa a $T = 30\,\mathrm{K}$ e nel limite di alte temperature. (7 punti)

$1\,\text{u.m.a.} = 1.67 \cdot 10^{-24}\text{g}$, $1\,\text{dyne} = 1\text{g} \cdot 1\text{cm} \cdot 1\text{s}^{-2}$, $K_B = 1.38 \cdot 10^{-23}\,\mathrm{J\,K^{-1}}$, $\hbar = 1.054 \cdot 10^{-34}\,\mathrm{J\,s}$.

3 Soluzioni

3.1 Esercizio 1

1. Il cristallo è un fcc decorato, dunque lo descriviamo nella base di vettori primitivi. Il reticolo reciproco di un reticolo fcc è un bcc, e i vettori primitivi di reticolo reciproco sono:

$$\vec{g}_1 = \frac{2\,\pi}{a}(-1,1,1)$$
$$\vec{g}_2 = \frac{2\,\pi}{a}(1,-1,1)$$
$$\vec{g}_3 = \frac{2\,\pi}{a}(1,1,-1)$$

Il fattore di struttura del cristallo è dato da

$$F(\vec{G}) = N \sum_i f_i(\vec{G}) e^{-i\,\vec{G}\cdot\vec{d}_i}.$$

Calcoliamo separatamente i prodotti scalari $\vec{G}\cdot\vec{d}_i$ per i diversi vettori di base. Dato che

$$\begin{aligned}\vec{G} &= h\,\vec{g}_1 + k\,\vec{g}_2 + l\,\vec{g}_3 = \\ &= \frac{2\pi}{a}[(-h+k+l)\hat{x} + (+h-k+l)\hat{y} + (+h+k-l)\hat{z}],\end{aligned}$$

otteniamo

$$\begin{aligned}\vec{G}\cdot\vec{d}_1 &= 0,\\ \vec{G}\cdot\vec{d}_2 &= \frac{\pi}{2}(h+k+l),\\ \vec{G}\cdot\vec{d}_3 &= -\frac{\pi}{2}(h+k+l).\end{aligned}$$

Infine,

$$\begin{aligned}F(\vec{G}) &= \left[f_A + f_B\,e^{-i\frac{\pi}{2}\,(h+k+l)} + f_B\,e^{i\frac{\pi}{2}\,(h+k+l)}\right] = \\ &= N\left\{f_A + 2f_B\cos\left[\frac{\pi}{2}(h+k+l)\right]\right\}.\end{aligned}$$

I primi 3 vettori di reticolo reciproco sono i vettori che vanno dall'origine a: centro del cubo, lato del cubo e diagonale della faccia del cubo:

$$\vec{G}_1 = \frac{2\,\pi}{a}(1,1,1) = \vec{g}_1 + \vec{g}_2 + \vec{g}_3$$
$$\vec{G}_2 = \frac{2\,\pi}{a}(2,0,0) = \vec{g}_2 + \vec{g}_3$$
$$\vec{G}_3 = \frac{2\,\pi}{a}(2,2,0) = \vec{g}_1 + \vec{g}_2 + 2\vec{g}_3$$

Da cui si ottengono i rispettivi moduli:

$$
\begin{aligned}
|\vec{G}_1| &= \frac{2\,\pi}{a}\sqrt{3} \\
|\vec{G}_2| &= \frac{4\,\pi}{a} \\
|\vec{G}_3| &= \frac{4\,\pi}{a}\sqrt{2}
\end{aligned}
$$

Utilizzando la condizione di Laue

$$
|\vec{G}_i| = 2\,k\sin\left(\frac{\theta_i}{2}\right)
$$

Otteniamo i seguenti angoli di diffrazione: 45.28°, 52.78° 77.88°. Questo implica che non si ha riflessione da $\vec{G}_2$, ossia non sono permesse riflessioni dalla famiglia di piani $\{011\}$. Se il fattore di forma dell'atomo A vale il doppio del fattore di forma dell'atomo B per il fattore di struttura abbiamo:

$$
\begin{aligned}
F(\vec{G}) &= N\left\{f_A + 2f_B\cos\left[\frac{\pi}{2}(h+k+l)\right]\right\} = \\
&= f_A N\left\{1+\cos\left[\frac{\pi}{2}(h+k+l)\right]\right\}.
\end{aligned}
$$

Ossia:

$$
F(\vec{G}) = \begin{cases} 2Nf_A, & \text{se } \frac{\pi}{2}(h+k+l) = 2n\pi \to h+k+l = 4n, \\ Nf_A, & \text{se } \frac{\pi}{2}(h+k+l) = \frac{\pi}{2}+n\pi \to h+k+l = 2n+1, \\ 0, & \text{se } \frac{\pi}{2}(h+k+l) = \pi+2n\pi \to h+k+l = 2(2n+1). \end{cases}
$$

Questo implica che le riflessioni da $\vec{G}_1$ e $\vec{G}_3$ sono permesse mentre la riflessione da $\vec{G}_2$ non è permessa, come cercavamo.

2. Per associare a ciascuna di queste riflessioni permesse una famiglia di piani, e quindi gli indici di Miller del reticolo cubico semplice, scriviamo questi vettori di reticolo reciproco più corti nel sistema di riferimento del sc e dell' fcc:

$$
\begin{aligned}
\vec{G}_1 &= \frac{2\,\pi}{a}(1,1,1) = \vec{g}_1+\vec{g}_2+\vec{g}_3 \\
\vec{G}_3 &= \frac{2\,\pi}{a}(2,2,0) = \vec{g}_1+\vec{g}_2+2\vec{g}_3
\end{aligned}
$$

Da cui deduciamo gli indici di Miller per ciascuno dei 2 picchi di diffrazione: $\{111\}$, $\{220\}$ nel sc e $\{111\}$, $\{112\}$ nel fcc.

3. L'intensità dei picco osservati è

$$I_{(1,1,1)} \propto |F(\vec{G}_{(1,1,1)})|^2 = (N f_A)^2.$$

e

$$I_{(1,1,2)} \propto |F(\vec{G}_{(1,1,2)})|^2 = (2\,N f_A)^2 = 4(N f_A)^2.$$

Il rapporto delle intensità risulta quindi essere

$$\frac{I_{(1,1,1)}}{I_{(2,1,1)}} = \frac{1}{4}.$$

3.2 Esercizio 2

1. In questo caso a bordo zona tutte le branche acustiche assumono lo stesso valore ω_0, di conseguenza si ha

$$\omega_{MAX} = \omega_0 = 2\sqrt{\frac{C}{M}}.$$

Invertendo tale relazione di ottiene

$$C = \frac{M\omega_0^2}{4}$$

e utilizzando

$$M = \frac{\rho\, a^3}{2} = 1.8 \times 10^{-23}\, 3.$$

Si ottiene per la costante di forza $C = 112\,\mathrm{dyne/cm}$.

2. La velocità del suono è data da

$$v_s = \lim_{q \to 0} \frac{d\,\omega(q)}{d\,q}.$$

Si avrà per le due branche

$$v_s^L = \lim_{q \to 0} \omega_0 \frac{a}{2} \cos\left(\frac{q\,a}{2}\right) = \omega_0 \frac{a}{2} = 6.25 \times 10^4\,\mathrm{cm/s},$$
$$v_s^T = \lim_{q \to 0} \omega_0 \left[\frac{a}{2} \cos\left(\frac{q\,a}{2}\right) + a\,\cos(q\,a)\right] = \omega_0 \frac{3\,a}{2} = 18.8 \times 10^4\,\mathrm{cm/s}.$$

3. Per calcolare la capacità termica dobbiamo prima trovare le temperature di Debye $\Theta_D^{L,T}$. Per un reticolo tridimensionale *bcc* il vettore d'onda di Debye è

$$q_D = \frac{\sqrt[3]{12\,\pi^2}}{a} = 1.96 \times 10^{10}\,\mathrm{m}^{-1}$$

e le temperature di Debye sono

$$\Theta_D^L = \frac{\hbar}{K_B}\,\omega_D^L = \frac{\hbar}{K_B}\,v_s^L\,q_D = 93.5\,\mathrm{K},$$
$$\Theta_D^T = \frac{\hbar}{K_B}\,\omega_D^T = \frac{\hbar}{K_B}\,v_s^T\,q_D = 280.5\,\mathrm{K}.$$

Entrambe le temperature di Debye sono maggiori di T, si può quindi usare l'approssimazione di Debye. Ci sono tre branche acustiche, una longitudinale e due trasverse, di conseguenza la capacità termica per unità di massa è:

$$c_v(T) = \frac{C_v(T)}{M} = \frac{4}{5}\,\pi^4\,\frac{1}{M}\,K_B\,T^3\left[\frac{1}{(\Theta_D^L)^3} + \frac{2}{(\Theta_D^T)^3}\right],$$

che a $T = 30\,\mathrm{K}$ vale

$$c_v(30\,\mathrm{K}) = 2.1\,\mathrm{J/K\,g}.$$

Ad alte temperature ci troviamo nel limite classico (Dulong-Petit). Tutte e tre le branche acustiche contribuiscono allo stesso modo

$$c_v = 3\,\frac{1}{M}\,K_B = 2.3\,\mathrm{J\ /K\ \ g}.$$