Esonero I Materia Condensata. AA 2020/2021 (10/11/2020)

1 Esercizio 1

Un cristallo ha una struttura fcc con base atomica costituita da un atomo A nell'origine e due atomi B in $\vec{d_1} = \frac{a}{4}(1,1,1)$ e $\vec{d_2} = \frac{3a}{4}(1,1,1)$, con fattori di forma $f_A = 2f_B$ e paramtero reticolare $a = 3\text{Å}$. Il sistema viene studiato col metodo delle polveri con lunghezza d'onda della radiazione incidente $\lambda = 1.5$ Å.

1. Determinare il fattore di struttura del cristallo e le riflessioni permesse. (6 punti)
2. Determinare l'angolo per cui si osserva il terzo picco di diffrazione. (6 punti)
3. Determinare la densità atomica del cristallo. (3 punti)

2 Esercizio 2

Una catena lineare biatomica è disposta ed è libera di muoversi lungo l'asse $\hat{x}$. Siano $M_A = 12$ u.m.a. e $M_B = 30$ u.m.a. le masse degli atomi nella catena, $\rho = 16 \cdot 10^{10}\,\text{u.m.a.} \cdot \text{m}^{-1}$ la densità lineare di massa e $C = 15 \cdot 10^2\,\text{dyne} \cdot \text{cm}^{-1}$ la costante di forza.

1. Quante branche e di che tipo sono presenti? Quante sarebbero e di che tipo se la catena fosse libera di muoversi nelle tre direzioni dello spazio? (2 punti)
2. Ricavare la relazione di dispersione in approssimazione armonica e per interazione a primi vicini. Determinare i valori a bordo e a centro zona e disegnare le curve di dispersione fononica nella Prima Zona di Brillouin. (3 punti)
3. Determinare la velocità del suono. (3 punti)
4. Determinare la temperature di Debye e di Einstein. Si utilizzi l'energia del fonone ottico a bordo zona per stimare la temperatura di Einstein. (3 punti)

Supponendo ora di avere un solido con reticolo cubico con base biatomica, di densità $\rho = 5\,\mathrm{g/cm}^3$ e avente il parametro reticolare e la temperatura di Debye calcolati ai punti precedenti:

5. Determinare la capacità termica per unita' di massa a $T_1 = 20$ K e $T_2 = 800$ K. A bassa T utilizzare l'approssimazione di Debye in 3D (Capacità termica proporzionale a $\left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3$). (4 punti)

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

3 Soluzioni

3.1 Esercizio 1

1. Il cristallo è un fcc decorato, quindi occorre studiare le eventuali estinzioni che corrispondono a valori nulli del fattore di struttura del cristallo. Il fattore di struttura è definito come

$$F(\vec{G}) = N \sum_i f_i(\vec{G}) \exp\left(-i\,\vec{G} \cdot \vec{d}_i\right)$$

con $\vec{G} = h\,\vec{g}_1 + k\,\vec{g}_2 + l\,\vec{g}_3$ generico vettore del reticolo reciproco e $\vec{d}_i$ i vettori $\vec{d}_1$, $\vec{d}_2$ e $\vec{d}_3$ degli atomi di cui è costituita la base.

Il reticolo reciproco di un reticolo fcc è un bcc, e i vettori primitivi di reticolo reciproco sono:

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

Dati i vettori di reticolo reciproco di un cristallo fcc, il generico vettore di reticolo reciproco del cristallo è $\vec{G} = \frac{2\,\pi}{a}(-h + k + l, h - k + l, h + k - l)$ e dunque $\vec{G} \cdot \vec{d}_1 = 0$, $\vec{G} \cdot \vec{d}_2 = \frac{\pi}{2}(h + k + l)$ e $\vec{G} \cdot \vec{d}_3 = \frac{3\pi}{2}(h + k + l)$.

Pertanto il fatto di struttura è:

$$F(\vec{G}) = N\left(f_A + f_B \exp\left(-i\,\vec{G} \cdot \vec{d}_2\right) + f_B \exp\left(-i\,\vec{G} \cdot \vec{d}_3\right)\right) =$$
$$= N\,f_B(2 + \exp\left(-i\,\frac{\pi}{2}(h + k + l)\right) + \exp\left(-i\,\frac{3\pi}{2}(h + k + l)\right)).$$

Pertanto sono permesse tutte le riflessioni eccetto quelle per cui si ha $h + k + l = 2(2n + 1)$.

2. 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:

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

Andando a sostituire gli indici dei vettori di reticolo reciproco nel fattore di struttura vediamo che questo è non nullo per i vettori $\vec{G}_1$ e $\vec{G}_3$, mentre troviamo estinzione per il vettore $\vec{G}_2$. Poichè abbiamo trovato una estinzione, andiamo a determinare il quarto vettore più corto di reticolo reciproco che punta al centro del cubo non adiacente all'origine e ha fattore di struttura non nullo:

$$\vec{G}_4 = \frac{2\,\pi}{a}(3,1,1) = \vec{g}_1 + 2\vec{g}_2 + 2\vec{g}_3.$$

Pertanto per il secondo cristallo i primi 3 picchi di diffrazione corrispondono ai vettori di reticolo reciproco $\vec{G}_1$, $\vec{G}_3$ e $\vec{G}_4$, dove $|\vec{G}_4| = \frac{2\,\pi}{a}\sqrt{11}$.

Dalla condizione di Laue

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

si ottiene

$$|\vec{G}_4| = \frac{2\,\pi}{a}\sqrt{11} = \frac{4\,\pi}{\lambda}\sin\left(\frac{\theta_3}{2}\right) \qquad \longrightarrow \qquad \theta_3 = 2\arcsin\frac{\sqrt{11}\,\lambda}{2a} = 112°.$$

3. La densità atomica può essere calcolata dal rapporto tra il numero di atomi contenuti in una cella cubica convenzionale e il suo volume. Nella cella convenzionale cubica ci sono 8 gruppi di atomi AB_2 nei vertici del cubo (onguno condivisi da 8 celle cubiche) e 6 nelle facce (onguno condivisi da 2 celle cubiche), per un totale di 4 gruppi di atomi AB_2, ossia 12 atomi:

$$\rho = \frac{12}{a^3} = 4.45 \cdot 10^{23} Atomi/cm^3.$$

3.2 Esercizio 2

1. Dato che la catena è lineare biatomica e libera di muoversi in una sola dimensione, ci saranno una branca acustica e una ottica. Se la catena fosse libera di muoversi in tre dimensioni ci sarebbero tre branche acustiche: una longitudinale e una trasversale e tre branche ottiche.

2. Per ricavare la relazione di dispersione scriviamo le equazioni del moto in approssimazione armonica e per interazione a primi vicini per i due atomi:

$$M_A \ddot{u}_n = -C(2u_n - v_n - v_{n-1}) \tag{1}$$
$$M_B \ddot{v}_n = -C(2v_n - u_n - u_{n+1}) \tag{2}$$

dove C è la costa di forza tra due atomi. Le soluzioni sono onda piane della forma:

$$u_n = A_1 \exp i(qna - \omega t) \tag{3}$$

$$v_n = A_2 \exp i(q(na + d) - \omega t) \tag{4}$$

dove a è la distanza tra due atomi uguali e d tra due atomi di tipo diverso.

Sostituendo (3) nell'equazione (1) e (4) nell'equazione (2) e imponendo uguale a zero il determinante dei coefficienti di A_1 e A_2 troviamo la relazione di dispersione:

$$\omega^2(q) = \frac{C(M_A + M_B)}{M_A M_B} \pm \frac{C}{M_A M_B} \sqrt{M_A^2 + M_B^2 + 2M_A M_B \cos(qa)} \tag{5}$$

a centro zona si ha

$$\omega_-(q)\big|_{q=0} = \omega_{AC}(q)\big|_{q=0} = 0 \tag{6}$$

$$\omega_+(q)\big|_{q=0} = \omega_{OT}(q)\big|_{q=0} = \sqrt{2C\frac{M_A + M_B}{M_A M_B}} = 14.5 \cdot 10^{12} rad/s \tag{7}$$

a bordo zona si ha

$$\omega_{OT}(q)\big|_{q=\pm\frac{\pi}{a}} = \sqrt{\frac{2\,C}{M_A}} = 12.3\cdot 10^{12} rad/s \tag{8}$$

$$\omega_{AC}(q)\big|_{q=\pm\frac{\pi}{a}} = \sqrt{\frac{2\,C}{M_B}} = 7.8\cdot 10^{12} rad/s \tag{9}$$

3. La velocità del suono si ottiene dall'andamento lineare della branca acustica a piccoli valori di q:

$$\omega_{AC}(q\sim 0) \approx \sqrt{\frac{C}{2\,(M_A+M_B)}}\,q\,a = v_s q \qquad \longrightarrow \qquad v_s = \sqrt{\frac{C}{2\,(M_A+M_B)}}\,a \tag{10}$$

dove la costante reticolare a si può calcolare tramite la densità lineare di massa ρ

$$\rho = \frac{M_A+M_B}{a} \qquad \longrightarrow \qquad a = \frac{M_A+M_B}{\rho} = 2.6\text{Å}$$

e, di conseguenza, v_s=853 m/s.

4. Possiamo ricavare la θ_D dalle relazioni:

$$\hbar\,\omega_D = K_B\theta_D$$

e

$$\omega_D = v_s\,q_D,$$

dove q_D può essere ottenuto dalla approssimazione di Debye che eguaglia il volume della prima zona di brillouin a quello di una sfera di raggio q_D. In una dimensione:

$$2q_D = \frac{2\,\pi}{a} \longrightarrow \qquad q_D = \frac{\pi}{a}.$$

Si ottiene quindi

$$\begin{aligned}\theta_D &= \frac{\hbar\,\omega_D}{K_B} = \frac{\hbar\,v_s\,q_D}{K_B} = \frac{\hbar\,v_s\,\pi}{K_B\,a} = \\ &= \frac{\pi\cdot 1.054\cdot 10^{-34}\,\text{J s}\cdot 853\,\text{m/s}}{2.6\cdot 10^{-10}\,\text{m}\,1.38\cdot 10^{-23}\,\text{J}\,\text{K}^{-1}} = 79\,\text{K}\end{aligned}$$

Per θ_E come suggerisce il testo usiamo l'energia dei fononi ottici al bordo zona:

$$\theta_E = \frac{\hbar\,\omega_{OT}}{K_B} = \frac{1.054 \cdot 10^{-34}\,\mathrm{J\ s} \cdot 12.3 \cdot 10^{12}\,\mathrm{rad/s}}{1.38 \cdot 10^{-23}\,\mathrm{J\,K^{-1}}} = 94\,\mathrm{K}$$

5. Sono presenti 3 branche acustiche e 3 branche ottiche, a bassa temperatura i 3N modi scustici sono 3N oscillatori di Debye che contribuiscono al calore specifico nel modo seguente:

$$\frac{C_{V-D}(T_1)}{M} = \frac{12}{5}\pi^4 \frac{N}{M} K_B \left(\frac{T_1}{\theta_D}\right)^3, \tag{11}$$

dove N è il numero di celle e $N/M = 1/a^3\rho$, quindi avremo

$$\frac{C_{V-D}(T_1)}{M} = \frac{12 \cdot \pi^4 \cdot 1.38 \cdot 10^{-23}\mathrm{J\,K^{-1}}\ \cdot (20)^3\,\mathrm{K}^3}{5 \cdot (2.6)^3 \cdot 10^{-24}\,\mathrm{cm}^3 \cdot 5\,\mathrm{g/cm}^3 \cdot (79)^3\mathrm{K}^3} = 0.6\,\mathrm{J\,K^{-1}\,g^{-1}}.$$

A T_2 si è in regime di alte temperature, quindi entrambe le branche contribuiscono alla capacità termica data dalla legge di Dulong-Petit, per un totale di 6N modi:

$$\frac{C_V(T_2)}{M} = 6\frac{N}{M}K_B = 0.94\,\mathrm{J\,K^{-1}\,g^{-1}}.$$