

Esonero I Materia Condensata. AA 2021/2022  
(12/11/2021)

## 1 Esercizio 1

Si consideri un reticolo con simmetria cubica e formula chimica AB. Il sistema viene studiato col metodo delle polveri con lunghezza d'onda della radiazione incidente  $\lambda = 1.542 \text{ \AA}$ . Si osservano 6 picchi di diffrazione agli angoli:  $36.95^\circ$ ,  $42.91^\circ$ ,  $62.30^\circ$ ,  $74.64^\circ$ ,  $78.64^\circ$ , e  $94.06^\circ$ .

1. Dimostrare che il reticolo dato è un fcc motivando adeguatamente le ragioni. (6 punti)
2. Indicare, motivando, per ciascuno dei primi 6 picchi di diffrazione, i corrispondenti indici di Miller del reticolo cubico semplice (h, k, l). (3 punti)
3. Calcolare il parametro reticolare a come media ottenuta dai primi 2 picchi. (2 punti)
4. Indicare quale dei 6 picchi scomparirebbe se gli atomi A e B fossero identici, e il cristallo fosse un reticolo cubico con atomo A in (0,0,0) e atomo B in  $\frac{a}{2}(1, 1, 1)$ . (4 punti)

## 2 Esercizio 2

Un solido cristallizza in un reticolo cubico semplice di lato  $a$  e densità  $\rho = 2.5 \text{ g/cm}^3$ . La base biatomica è costituita da un atomo di massa  $M_1 = 4 \text{ u.m.a.}$  e da un atomo di massa  $M_2 = 10 \text{ u.m.a.}$  alternati a distanza  $a/2$  l'uno dall'altro lungo i lati del cubo. La velocità del suono vale  $v_s = 2 \cdot 10^5 \text{ cm/s}$ .

1. Trovare la frequenza dei modi ottici a centro zona. (5 punti)
2. Calcolare la capacità termica del solido per unità di massa a  $T = 20 \text{ K}$ , specificando quali modi contribuiscono a questa temperatura. (5 punti)
3. Calcolare la capacità termica del solido per unità di massa nel limite di alte temperature. (5 punti)

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

### 3 Soluzioni

#### 3.1 Esercizio 1

1. Innanzitutto dai dati sperimentali degli angoli a cui si osserva diffrazione, e utilizzando la condizione di Laue

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

otteniamo i seguenti valori:  $|\vec{G}_1| = 25.85nm^{-1}$ ,  $|\vec{G}_2| = 29.808nm^{-1}$ ,  $|\vec{G}_3| = 42.155nm^{-1}$  e  $|\vec{G}_4| = 49.407nm^{-1}$ , e quindi i seguenti rapporti:

$$\frac{|\vec{G}_2|}{|\vec{G}_1|} = 1.154,$$

$$\frac{|\vec{G}_3|}{|\vec{G}_1|} = 1.632,$$

$$\frac{|\vec{G}_4|}{|\vec{G}_1|} = 1.954.$$

Ora occorre dimostrare che il cristallo è un fcc quindi innanzitutto studiamo le eventuali estinzioni che corrispondono a valori nulli del fattore di struttura del cristallo per un tale cristallo. Il fattore di struttura è definito come

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

con  $\vec{G} = h\vec{g}_1 + k\vec{g}_2 + l\vec{g}_3$  generico vettore del reticolo reciproco di un reticolo fcc e  $\vec{d}_i$  i vettori  $\vec{d}_1$  e  $\vec{d}_2$  della base biatomica.

Il reticolo reciproco di un reticolo fcc è un bcc di lato  $a' = \frac{4\pi}{a}$ , 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 sc, 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 pertanto il fatto di struttura è:

$$F(\vec{G}) = N (f_A + f_B \exp(-i \vec{G} \cdot \vec{d}_2)).$$

Pertanto sono permesse tutte le riflessioni.

Prendiamo quindi i quattro vettori di reticolo reciproco più corti. Il reticolo reciproco di un fcc è un bcc, pertanto i vettori di reticolo reciproco più corti sono i vettori che vanno dall'origine a: centro del cubo, lato del cubo, diagonale della faccia del cubo, centro del cubo non adiacente, diagonale cella cubica, due volte il lato del cubo e così via. Da cui si ottengono i rispettivi moduli per i primi quattro vettori:

$$\begin{aligned} |\vec{G}_1| &= \frac{2\pi}{a} \sqrt{3} \\ |\vec{G}_2| &= \frac{4\pi}{a} \\ |\vec{G}_3| &= \frac{4\pi}{a} \sqrt{2} \\ |\vec{G}_4| &= \frac{2\pi}{a} \sqrt{11} \end{aligned}$$

Da questi valori otteniamo i rapporti:

$$\begin{aligned} \frac{|\vec{G}_2|}{|\vec{G}_1|} &= \frac{2}{\sqrt{3}} = 1.154, \\ \frac{|\vec{G}_3|}{|\vec{G}_1|} &= \frac{2\sqrt{2}}{\sqrt{3}} = 1.633, \\ \frac{|\vec{G}_4|}{|\vec{G}_1|} &= \frac{\sqrt{11}}{\sqrt{3}} = 1.914. \end{aligned}$$

Che coincidono con quelli ottenuti dai dati sperimentali, concludiamo quindi che il nostro reticolo ha la struttura di un fcc.

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:

$$\begin{aligned}\vec{G}_1 &= \frac{2\pi}{a}(1, 1, 1) \\ \vec{G}_2 &= \frac{2\pi}{a}(2, 0, 0) \\ \vec{G}_3 &= \frac{2\pi}{a}(2, 2, 0) \\ \vec{G}_4 &= \frac{2\pi}{a}(1, 1, 3) \\ \vec{G}_5 &= \frac{2\pi}{a}(2, 2, 2) \\ \vec{G}_6 &= \frac{2\pi}{a}(4, 0, 0)\end{aligned}$$

Da cui deduciamo gli indici di Miller per ciascuno dei 6 picchi di diffrazione: 111, 200, 220, 113, 222, 400.

3. Dai primi due picchi di diffrazione otteniamo:  $|\vec{G}_1| = \frac{2\pi}{a}\sqrt{3} = 25.285nm^{-1}$  e  $|\vec{G}_2| = \frac{4\pi}{a} = 29.808nm^{-1}$ , invertendo le quali otteniamo un valor medio di  $a$  pari a 0.42 nm.
4. Abbiamo ora i due atomi A e B identici ( $f_A = f_B$ ) e posizionati in  $d_A=(0,0,0)$  e in  $d_B=\frac{a}{2}(1, 1, 1)$ . Questo è quindi un reticolo bcc. Andiamo a studiare le riflessioni permesse utilizzando la base del reticolo cubico semplice per il quale il generico vettore di reticolo reciproco è  $\vec{G} = \frac{2\pi}{a}(h, k, l)$  e dunque  $\vec{G} \cdot \vec{d}_A = 0$  e  $\vec{G} \cdot \vec{d}_B = \pi(h + k + l)$ .

Pertanto il fatto di struttura è:

$$\begin{aligned}F(\vec{G}) &= Nf(1 + \exp(-i\vec{G} \cdot \vec{d}_2)) = \\ &= Nf(1 + \exp(-i\pi(h + k + l))).\end{aligned}$$

Pertanto si estinguono le riflessioni dalle famiglie di piani con  $h+k+l$  dispari. Quindi dei 6 picchi misurati quelli mancanti sarebbero il primo ( $hkl=111$ ) e il quarto ( $hkl=113$ ).

### 3.2 Esercizio 2

1. Poichè il cristallo è isotropo le oscillazioni nelle tre direzioni saranno uguali. Quindi possiamo utilizzare la formula per i modi ottici a centro zona ricavata per oscillazioni in una dimensione:

$$\omega_O = \sqrt{2C \left( \frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right)} \quad (1)$$

La costante di forza  $C$  si ricava invertendo la formula per la velocità del suono ottenuta dall'espansione della branca acustica a piccoli valori di vettore d'onda scambiato:

$$v_s = a \sqrt{\frac{C}{2(M_1 + M_2)}}$$

dove il valore della costante reticolare  $a$  si ricava dalla densità. Poichè il cristallo descritto ha una struttura di tipo NaCl, in una cella cubica ci sono 4 atomi di massa  $M_1$  e quattro di massa  $M_2$ :

$$\rho = 4 \frac{M_1 + M_2}{a^3} \rightarrow a = \left( 4 \frac{M_1 + M_2}{\rho} \right)^{1/3} = 3.33 \text{ \AA}.$$

Si ottiene

$$C = 2(M_1 + M_2) \left( \frac{v_s}{a} \right)^2 = 2.7 \cdot 10^3 \text{ g/s}^2$$

e quindi, usando la (1), si ottiene  $\omega_O = 3.2 \cdot 10^{13} \text{ rad/s}$ .

2. Per stimare il contributo al calore specifico dovuto ai modi ottici ci serviamo dell'approssimazione di Einstein usando il valore della frequenza ottica a centro zona  $\omega_E = \omega_O$

$$T_E = \frac{\hbar \omega_E}{K_B} = 244 \text{ K}.$$

Il contributo ottico per basse temperature va come

$$C_V^O \propto e^{-\frac{T_E}{T}}$$

Per quanto riguarda il contributo dovuto ai modi acustici, usiamo l'approssimazione di Debye. In tre dimensioni la frequenza di Debye è

$$\omega_D = v_s \left( \frac{6\pi^2 N}{V} \right)^{1/3}$$

e la temperature di Debye  $T_D$  risulta essere

$$T_D = \frac{\hbar \omega_D}{K_B} = \frac{\hbar v_s}{a K_B} \sqrt[3]{6\pi^2} = 179 \text{ K}.$$

Il contributo acustico va come  $(T/T_D)^3$ . Alla temperatura data il contributo acustico è molto più grande rispetto a quello ottico, quindi trascuriamo quest'ultimo.

Dato che supponiamo i tre modi acustici degeneri, il calore specifico per unità di massa a  $T = 10 \text{ K}$  sarà dato da

$$\begin{aligned} c_V^M(T) &= \frac{C_V(T)}{M} = \frac{12}{5} \pi^4 \frac{N}{M} K_B \left( \frac{T}{T_D} \right)^3 = \frac{12}{5} \pi^4 \frac{V}{a^3} \frac{1}{\rho V} K_B \left( \frac{T}{T_D} \right)^3 = \\ &= \frac{12}{5} \pi^4 \frac{1}{a^3 \rho} K_B \left( \frac{T}{T_D} \right)^3 \Big|_{10\text{K}} = 48 \frac{\text{J}}{\text{Kg K}}. \end{aligned}$$

3. Ad alte temperature possiamo usare l'approssimazione di Dulong-Petit. Il contributo al calore specifico deriva sia dai  $3N$  modi acustici che dai  $3N$  modi ottici. Si ha quindi

$$c_V^M(T) = \frac{6NK_B}{M} = \frac{6K_B}{\rho a^3} = 900 \frac{\text{J}}{\text{Kg K}}.$$