



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI MILANO
FACOLTÀ DI SCIENZE E TECNOLOGIE

CORSO DI LAUREA IN FISICA

TESI DI LAUREA TRIENNALE

Studio dei modi normali di un modello
di quarzo- α

Relatore:

Prof. Andrea CARATI

Correlatore:

Prof. Luigi GALGANI

PACS: 63.20.-e

Autore:

Stefano BALZAN

Matr. 810230

ANNO ACCADEMICO 2016/2017

*The imagination of nature
is far, far greater than
the imagination of man.*

Richard P. Feynman

Indice

Introduzione	7
Notazione matematica	9
1 Il problema fisico	11
1.1 La materia condensata	11
1.2 Cristalli	12
1.3 Reticolo diretto e reciproco	14
1.4 Relazione di dispersione	15
2 Struttura cristallina del quarzo-α	18
2.1 Cella fondamentale	18
2.2 Primi vicini	22
2.3 Reticolo reciproco	25
3 Modello teorico del cristallo	27
3.1 Linearizzazione del potenziale centrale	27
3.2 Espressione delle forze a primi vicini	29
4 Propagazione dei modi normali	30
4.1 Equazioni dinamiche	31
4.1.1 Termine Isotropo	31
4.1.2 Termine Anisotropo	32
4.1.3 Sistema di equazioni e matrici associate	33
4.2 Struttura delle matrici \mathcal{A} e \mathcal{B}	33
4.3 Matrice dinamica	35
4.4 Ottimizzazione dei parametri e stabilità	36
4.5 Conclusioni	38

Introduzione

A partire dalla fine degli anni cinquanta del secolo scorso, si trovano in letteratura molti lavori sulle relazioni di dispersione del quarzo e sul suo spettro infrarosso. I dati sperimentali vengono riprodotti teoricamente abbastanza bene, ma uno scarto non del tutto trascurabile, dell'ordine del 5% nella posizione dei picchi e nelle corrispondenti frequenze, attende di essere spiegato. In particolare, nel determinare i vari aspetti dello spettro, dovrebbe essere meglio compresa l'importanza relativa delle forze a primi vicini, rispetto alle forze di natura elettrica a lunga distanza.

In questa tesi ci si è limitati ad analizzare gli effetti delle forze ai primi vicini, lasciando a lavori futuri l'analisi, ben più gravosa, degli effetti delle forze a lungo range. La tesi si articola nel modo seguente: dopo un primo capitolo di rassegna, nel secondo capitolo si descrive il reticolo cristallino del quarzo α , mentre nel terzo capitolo è stato sviluppato un modello "classico" linearizzato della dinamica di tale reticolo, concentrandosi sulla descrizione dell'interazione a primi vicini. Le relazioni di dispersione, per tale modello, sono ottenute mediante calcolo numerico nel quarto capitolo. La parte computazionale è stata implementata mediante programmi originali sviluppati in Mathematica.

Come ci si aspetta si trova una discrepanza abbastanza netta con i dati sperimentali: in particolare per $k \rightarrow 0$ i dati sperimentali mostrano che vi sono un numero più grande di branche distinte rispetto a quelle fornite dal nostro modello, dove un numero maggiore di branche risulta degenerare. Questo potrebbe ascriversi al fatto che nel modello meccanico non vi sia splitting tra modi longitudinali e modi trasversali. D'altra parte questa viene tradizionalmente attribuita all'interazione a lungo raggio che nel nostro modello manca. Si capisce quindi come l'analisi degli effetti delle forze a lungo raggio risulti fondamentale per interpretare i dati sperimentali.

Notazione matematica

Si introducono alcuni elementi fondamentali della notazione matematica impiegata nel documento. Altre precisazioni, quando necessarie, saranno fornite nei capitoli seguenti.

- \mathbf{v} è un vettore. Tutte le quantità vettoriali sono indicate con il grassetto. Se non diversamente specificato si tratta di vettori di \mathbb{R}^3
- \mathbf{h} e \mathbf{k} sono vettori $\in \mathbb{Z}^3$ e denotano le coordinate nel reticolo di Bravais
- i e $j \in \mathbb{N}^+$ sono indici, impiegati per denotare gli atomi all'interno della cella primitiva

Spesso ricorrono sommatorie sul reticolo di Bravais ed è utile una notazione semplice ed immediata per indicarle. Il simbolo \sum , quando compare a pedice (\mathbf{h}, i) , assume i seguenti significati:

- $\sum_{(\mathbf{k}, j)}$ indica una somma sull'intero cristallo, ovvero $\forall \mathbf{k} \in \mathbb{Z}^3$ e $\forall j \in 1, \dots, N$
- $\sum_{(\mathbf{k}, j)}^{*(\mathbf{h}, i)}$ implica una somma sull'intero cristallo, ad eccezione dell'atomo (\mathbf{h}, i)
- $\sum_{(\mathbf{k}, j)}^{p.v.(\mathbf{h}, i)}$ sta a significare una somma sugli atomi primi vicini di (\mathbf{h}, i) .

Tale notazione è stata suggerita da un precedente lavoro di tesi [1, p.7].

Per semplicità di notazione, modulo di uno scalare ($\in \mathbb{R}$ o \mathbb{C}) e norma euclidea di un vettore sono indicate genericamente con $|\cdot|$.

Capitolo 1

Il problema fisico

1.1 La materia condensata

La materia condensata è costituita da atomi, ovvero da nuclei atomici circondati dalla propria nube elettronica, in una disposizione ravvicinata, tale da avere un'alta densità. A differenza di ciò che si verifica in un gas, gli atomi, così ravvicinati, interagiscono fortemente fra loro attraverso forze di diversa natura e formano legami di grande intensità.

La fase solida si distingue da quella liquida in quanto ciascun atomo occupa una posizione pressoché fissa e tale per cui il sistema si trova in una configurazione stabile di minima energia¹.

Gli atomi sono in grado di compiere oscillazioni praticamente solo in un intorno della posizione di equilibrio e solo in casi estremamente rari un atomo si sposta dalla sua posizione di equilibrio, lasciando un "difetto" nella struttura del cristallo. Fintanto che tali oscillazioni si mantengono piccole il solido in esame risulta essere stabile e mantiene inalterata la propria struttura microscopica. Tali vibrazioni sono dovute all'energia termica posseduta dalla materia e sono diretta conseguenza del fatto che il solido possiede una determinata temperatura. Oscillazioni eccessive, dovute ad esempio all'aumento di temperatura, oppure sollecitazioni improvvise e troppo intense, possono modificare o addirittura rompere il solido.

Determinare come tali oscillazioni si propagano in un solido richiede di modellizzarne la struttura a livello microscopico, descrivendo attraverso un preciso formalismo matematico le interazioni presenti.

In generale si tratta di un problema estremamente complesso, per svariate ragioni. Innanzitutto, qualunque corpo "macroscopico", per quanto piccolo, è costituito da un numero di atomi spropositato, tale da rendere impensabile calcolare la dinamica di ogni particella presente, non solo analiticamente ma anche per via puramente numerica. Fra questi atomi intervengono poi diversi tipi di interazioni, di differente intensità e raggio d'azione. Il numero di interazioni cresce come il quadrato del numero di atomi, complicando ulteriormente il problema. Infine, una precisa descrizione della dinamica degli elettroni, responsabili dei legami chimici e dello stato condensato, richiederebbe (persino) nozioni di meccanica quantistica.

Solo in casi particolari e con importanti semplificazioni, scelte in maniera opportuna in base al contesto, è possibile trattare il problema. Un'importantissima semplificazione

¹Minimo locale, possono esistere diverse configurazioni possibili, più o meno stabili a seconda della "profondità" della buca di potenziale

è data dalla presenza di una qualche regolarità nella struttura del solido, come si verifica nel caso dei cristalli. In ogni caso, il cristallo si dovrà supporre perfetto, cioè privo di difetti e dislocazioni.

1.2 Cristalli

Un cristallo è una struttura solida costituita da atomi disposti regolarmente nello spazio con una geometria che si ripete infinitamente nelle tre direzioni. Il "pattern" ovvero la disposizione geometrica che si ripete nello spazio prende il nome di cella primitiva e tale struttura è replicata lungo tre direzioni determinate da tre vettori² detti vettori di base. La cella primitiva (o elementare) è costituita da un numero N di atomi (o ioni) che dipende dal cristallo in esame.

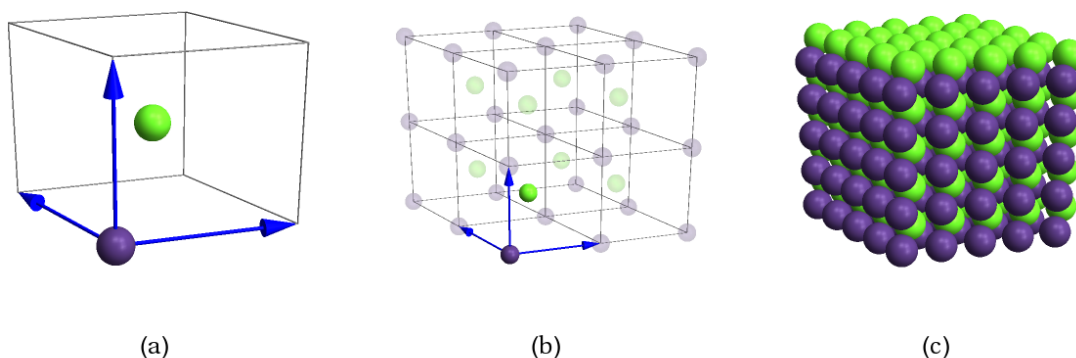


Figura 1.1: Esempio di cristallo con struttura cubica semplice
 (a) cella primitiva con i vettori di base, anche detti assi cristallografici
 (b) struttura $2 \times 2 \times 2$ ove è stata evidenziata la cella primitiva
 (c) cristallo generato dalla ripetizione della cella

Ai fini dello sviluppo di un modello microscopico, si può ritenere tale struttura ripetuta infinite volte nello spazio. Infatti, un cristallo reale di cui si ha esperienza in natura può raggiungere dimensioni di $1 \sim 10$ cm, mentre la cella elementare ha dimensioni lineari di $1 \sim 10$ nm. Si tratta quindi di un'approssimazione più che accettabile se non si ha interesse a trattare gli effetti di superficie.

Tale approssimazione è fondamentale, in quanto rende possibile trattare il problema della propagazione delle oscillazioni. Questo perché nell'ipotesi di reticolo infinito ogni cella è del tutto equivalente e indistinguibile dalle altre, essendo circondata da un'infinità³ di altre celle. Dal punto di vista matematico, questa proprietà è descritta dall'esistenza di una simmetria traslazionale discreta.

Applicando tutte le possibili traslazioni alla cella primitiva, si genera il reticolo di Bravais, ovvero l'insieme dei punti ove sono situate le celle, ciascuna delle quali contiene gli N atomi che costituiscono quella primitiva.

Dati i tre vettori di base \mathbf{a} , \mathbf{b} , \mathbf{c} , ogni cella del cristallo è definita univocamente dalla relazione

$$\mathbf{r}_h := h_1 \mathbf{a} + h_2 \mathbf{b} + h_3 \mathbf{c}$$

²Un cristallo può anche presentare una struttura monodimensionale o bidimensionale. In tal caso i vettori di base saranno uno solo oppure due

³Si tratta di un'infinità numerabile, ovvero è possibile indicizzare tutte le celle

dove $\mathbf{h} \equiv (h_1, h_2, h_3) \in \mathbb{Z}^3$ è l'indice del sito.

All'interno della cella elementare gli N atomi sono denotati con un'indice i ed occupano la posizione $\mathbf{b}^{(i)}$. Si possono quindi indicizzare tutti gli atomi del cristallo, con una notazione comoda ed immediata come:

$$\mathbf{r}_{\mathbf{h}}^{(i)} := \mathbf{r}_{\mathbf{h}} + \mathbf{b}^{(i)}$$

dove \mathbf{h} indica il sito e (i) l'atomo.

Fissando $i \in 1, \dots, N$ e facendo variare \mathbf{h} in \mathbb{Z}^3 è possibile disegnare gli N reticoli di Bravais per ciascuno degli atomi della cella elementare. Al contrario, fissando \mathbf{h} , al variare di i si disegna la \mathbf{h} -esima cella del cristallo.

Valgono inoltre le seguenti relazioni:

$$\mathbf{r}_{\mathbf{k}} - \mathbf{r}_{\mathbf{h}} = \mathbf{r}_{\mathbf{k}-\mathbf{h}}$$

$$\mathbf{r}_{\mathbf{k}}^{(j)} - \mathbf{r}_{\mathbf{h}}^{(i)} = \mathbf{r}_{\mathbf{k}} + \mathbf{b}^{(j)} - \mathbf{r}_{\mathbf{h}} - \mathbf{b}^{(i)} =: \mathbf{r}_{\mathbf{k}-\mathbf{h}}^{(j,i)}$$

introducendo la notazione $\mathbf{r}_{\mathbf{k}-\mathbf{h}}^{(j,i)}$ per compattezza.

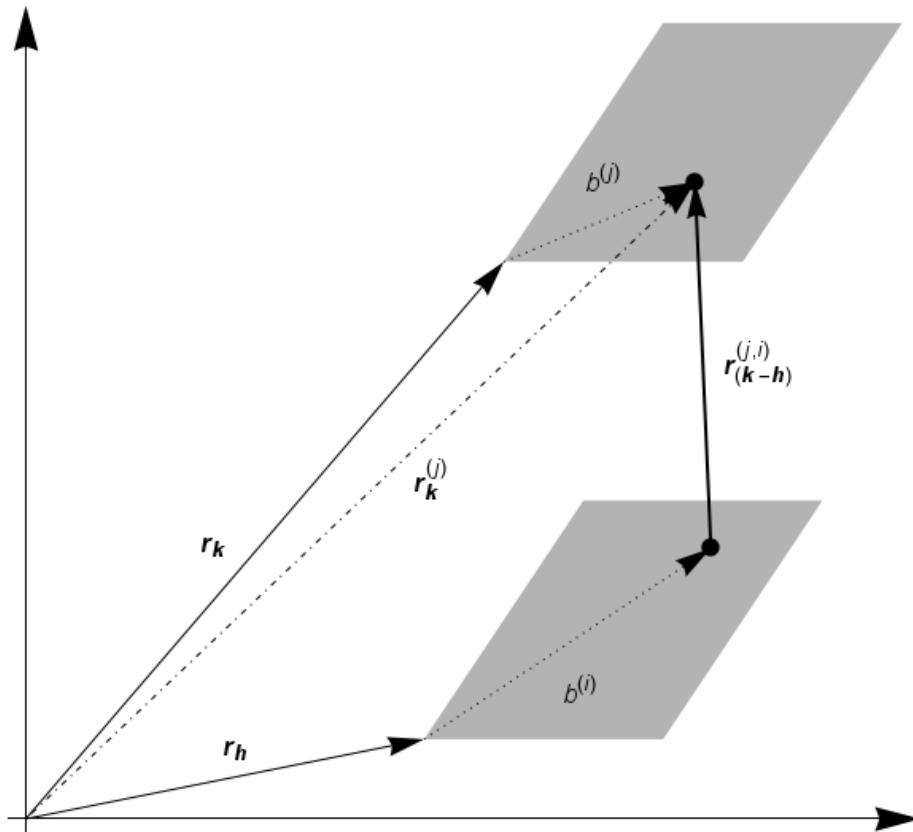


Figura 1.2: Rappresentazione bidimensionale dei vettori $\mathbf{r}_{\mathbf{h}}$, $\mathbf{r}_{\mathbf{h}}^{(i)}$, $\mathbf{b}^{(i)}$, $\mathbf{r}_{\mathbf{k}-\mathbf{h}}^{(j,i)}$.

Questa è la struttura ideale del cristallo: nella realtà gli atomi si muovono producendo delle deformazioni della struttura del cristallo, che si propagano all'interno di questo. Il modello che si assume è dunque quello in cui i vettori $\mathbf{r}_{\mathbf{h}}^{(i)}$ rappresentano le posizioni di equilibrio degli atomi che formano il cristallo. Queste formano dunque il reticolo

$$\{\mathbf{r}_{\mathbf{h}}^{(i)}\}_{\mathbf{h} \in \mathbb{Z}^3}^{i=1, \dots, N}$$

Gli spostamenti dalla posizione di equilibrio sono invece indicati con \mathbf{u} e sono indicizzati, allo stesso modo delle posizioni, attraverso il pedice \mathbf{h} e l'indice (i) . L'insieme degli spostamenti è dato dunque da

$$\{\mathbf{u}_{\mathbf{h}}^{(i)}\}_{\mathbf{h} \in \mathbb{Z}^3}^{i=1, \dots, N}$$

Lo scopo sarà quello di calcolare gli spostamenti $\mathbf{u}_{\mathbf{h}}^{(i)}$ in funzione del tempo, mostrando che si possono esprimere in termini di onde viaggianti (modi normali di vibrazione).

1.3 Reticolo diretto e reciproco

In cristallografia si usa definire due reticoli differenti, legati geometricamente l'uno all'altro, che prendono il nome di diretto e reciproco. Il reticolo diretto, comunemente chiamato reticolo di Bravais, è il reticolo periodico e infinito costituito dalle posizioni $\mathbf{r}_{\mathbf{h}}^{(i)}$ di equilibrio degli infiniti atomi del cristallo e gode di tutte le proprietà illustrate nella sezione precedente. Esso è definito da una terna di vettori di base $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$, i vettori primitivi, e ogni combinazione lineare a coefficienti interi di questi determina una precisa cella del cristallo. Tale cella è del tutto identica alle altre, in virtù della simmetria traslazionale di cui godono i cristalli.

Il reticolo reciproco è un reticolo che si definisce a partire da quello diretto e serve a rappresentare le perturbazioni armoniche che si propagano nel cristallo. I punti di cui è costituito non sono quindi vettori che denotano una posizione, ma piuttosto vettori d'onda che geometricamente sono covettori e stanno quindi nel duale dello spazio ove giacciono le posizioni $\mathbf{r}_{\mathbf{h}}$. Essi contengono quindi l'informazione sulla direzione di propagazione ed sulla lunghezza d'onda della perturbazione.

Si riassume brevemente come è definito e quali sono le sue proprietà, poiché tornerà utile nello studio dei modi normali del sistema. La definizione formale è la seguente:

$$\mathbf{q} \in \text{reticolo reciproco} \iff e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_{\mathbf{h}}} = 1 \quad \forall \mathbf{h} \in \mathbb{Z}^3 \quad (1.1)$$

Significa che \mathbf{q} appartiene al reticolo reciproco se e solo se l'onda piana $e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_{\mathbf{h}}}$ è un'onda periodica sul reticolo di Bravais. Ciò significa che l'onda è invariante sotto le stesse traslazioni discrete che generano il reticolo diretto, ovvero, spostandosi da una cella all'altra, l'onda presenta la stessa identica forma. Il reticolo reciproco può quindi essere inteso come una collezione di tutte perturbazioni armoniche che per direzione di propagazione e lunghezza d'onda sono periodiche sul reticolo.

L'insieme dei vettori \mathbf{k} viene definito reticolo reciproco poiché, come il reticolo diretto da cui deriva, può essere generato da tre vettori di base $\mathbf{a}^*, \mathbf{b}^*, \mathbf{c}^*$ ed è a tutti gli effetti un reticolo. Inoltre, come facilmente dimostrabile, tali vettori sono legati ai tre vettori $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$ dalle relazioni seguenti:

$$\begin{aligned} \mathbf{a}^* &= \frac{2\pi}{V} \mathbf{b} \wedge \mathbf{c} \\ \mathbf{b}^* &= \frac{2\pi}{V} \mathbf{c} \wedge \mathbf{a} \\ \mathbf{c}^* &= \frac{2\pi}{V} \mathbf{a} \wedge \mathbf{b} \end{aligned} \quad (1.2)$$

dove $V := |\mathbf{a} \cdot (\mathbf{b} \wedge \mathbf{c})|$ è il volume della cella primitiva.

Infatti, mediante questa definizione, risulta che ad esempio il vettore \mathbf{a}^* è perpendicolare a \mathbf{b} e \mathbf{c} , mentre $\mathbf{a} \cdot \mathbf{a}^* = 2\pi$ e lo stesso per \mathbf{b}^* e \mathbf{c}^* . Dunque $\mathbf{a}^*, \mathbf{b}^*, \mathbf{c}^*$ formano una base duale della base $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$.

Il fattore 2π è stato raccolto nei vettori di base al fine di semplificare l'espressione dell'onda piana $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$.

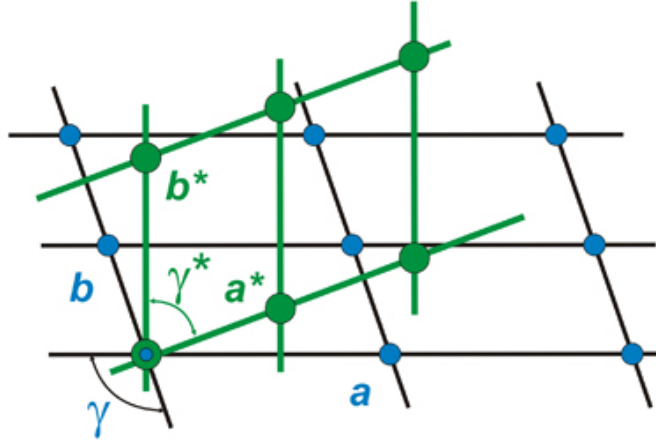


Figura 1.3: Rappresentazione dei due reticoli, diretto e reciproco. Sono rappresentati \mathbf{a} e \mathbf{b} , vettori del reticolo diretto (\mathbf{c} è perpendicolare al foglio). I vettori dello reticolo reciproco sono invece \mathbf{a}^* e \mathbf{b}^* (allo stesso modo \mathbf{c}^* , perpendicolare al foglio non è rappresentato). Si può osservare come i diversi vettori siano reciprocamente ortogonali. Ad esempio \mathbf{a}^* è ortogonale a \mathbf{b} e \mathbf{c} .

1.4 Relazione di dispersione

Come detto in precedenza, si cercheranno soluzioni delle equazioni del moto in forma di onde viaggianti, che si possono scrivere in forma complessa

$$\mathbf{u}_h^{(i)} = \mathbf{U}^{(i)} e^{i(\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}_h^{(i)} - \omega t)} + \text{c.c.}$$

dove c.c. indica il complesso coniugato. Da questa espressione risulta evidente che vettori \mathbf{q} che differiscono per combinazioni intere di vettori di base del reticolo reciproco, in formule $\mathbf{q} + n_1\mathbf{a}^* + n_2\mathbf{b}^* + n_3\mathbf{c}^*$, forniscono la stessa soluzione; è possibile introdurre quindi una relazione di equivalenza ($\mathbf{q} \approx \mathbf{q}'$ se forniscono la stessa onda viaggiate) che partiziona lo spazio dei vettori d'onda in classi di equivalenza, da ognuna delle quali si può estrarre come rappresentativo il vettore di lunghezza minima. Questi rappresentanti formano la zona fondamentale di Brillouin (o prima zona di Brillouin). Traslando questa mediante tutte le possibili combinazioni $n_1\mathbf{a}^* + n_2\mathbf{b}^* + n_3\mathbf{c}^*$ ($n_1, n_2, n_3 \in \mathbb{Z}^3$) si otterrà l'intero spazio dei vettori d'onda.

Il problema dinamico si riduce allora a determinare le quantità $\mathbf{U}^{(i)} = \mathbf{U}^{(i)}(\mathbf{q})$ e $\omega = \omega(\mathbf{q})$ come funzione del vettore d'onda \mathbf{q} . Le relazioni di dispersione descrivono appunto la dipendenza della frequenza dal vettore d'onda.

In particolare questa funzione dipende dal tipo di forze che si introducono nel modello. Come esempio si riportano le relazioni di dispersione calcolate per un modello di cristallo di fluoruro di litio (LiF) in cui le forze di natura elettrica tra gli ioni si

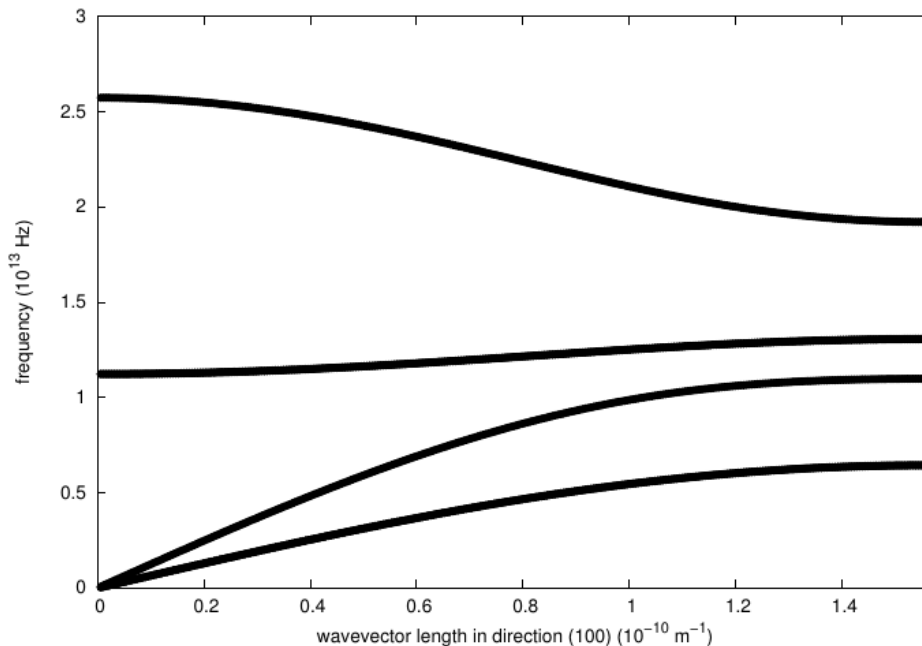


Figura 1.4: Relazioni di dispersione per il fluoruro di litio con potenziale coulombiano senza ritardo, tratto da [1]. Si possono osservare 3 branche ottiche e 3 branche acustiche. Se ne osservano apparentemente solo 4 poiché i modi trasversali (sia acustici che ottici) sono degeneri.

modellizzano come forze puramente coulombiane (Figura 1.4) oppure si tiene in conto il ritardo delle forze di natura elettrica (Figura 1.5).

Nel caso puramente coulombiano si osservano 6 branche, due longitudinali (una acustica e una ottica) e quattro trasversali (due acustiche e due ottiche) a due a due degeneri. Se si introduce il ritardo, le branche diventano otto. Le branche acustiche e quelle longitudinali non vengono sostanzialmente modificate, mentre le branche ottiche trasversali si modificano sostanzialmente: invece di tendere ad un valore finito tendono a 0 per $\mathbf{k} \rightarrow 0$, e la pendenza di tale curva è compatibile con la velocità di propagazione delle onde elettromagnetiche di bassa frequenza (onde radio) nel LiF. Nascono due nuove branche trasversali, che per $\mathbf{q} \rightarrow 0$ sono tangenti alla branca ottica longitudinale: in questo senso non si ha più "splitting" tra modi trasversali e modi longitudinali. Le due nuove branche approssimano rapidamente la retta $\omega = c|\mathbf{q}|$: queste due nuove branche sono le responsabili del fatto che il cristallo sia trasparente nelle frequenze maggiori della frequenza longitudinale.

Nel proseguo della tesi ci si concentrerà sul cristallo di quarzo tenendo conto unicamente delle forze meccaniche a primi vicini.

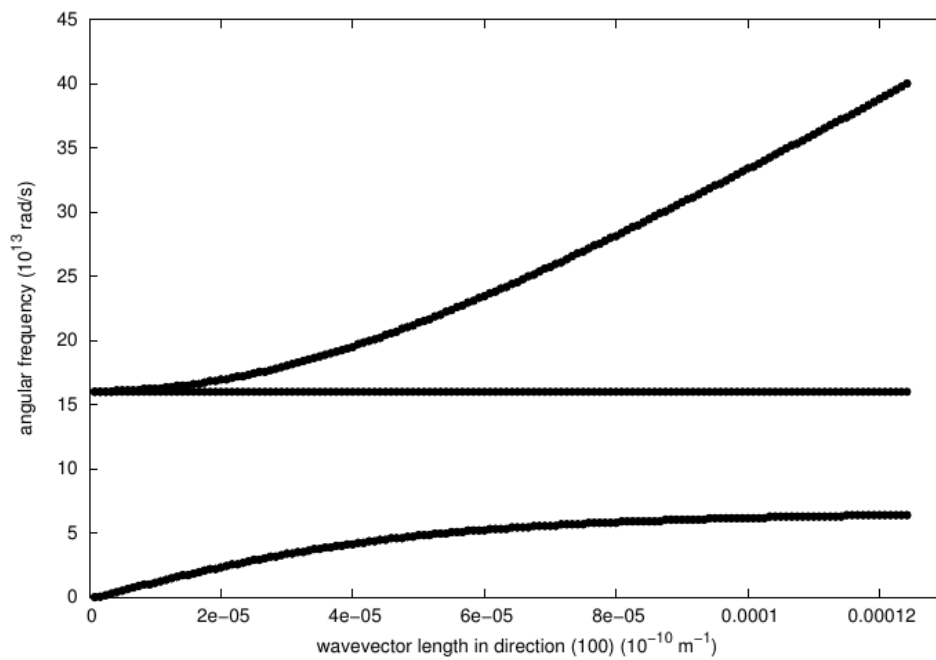


Figura 1.5: Relazioni di dispersione per il fluoruro di litio con potenziale ritardato, tratto da [1]. Il grafico mostra l'andamento delle curve per $\mathbf{k} \rightarrow 0$ (la scala dell'asse delle ascisse è infatti ingrandita). L'introduzione del ritardo modifica alcune curve e ne introduce delle altre. Le branche acustiche (qui non rappresentate) sono ancora presenti, ma schiacciate sull'asse delle ascisse, per via della scala adottata. Una di quelle ottiche, che per $\mathbf{k} \rightarrow 0$ prima raggiungeva un valore finito, ora tende a zero. Infine, si crea una nuova branca che cresce con pendenza c , velocità della luce. Tale branca è responsabile della propagazione della luce all'interno del cristallo.

Capitolo 2

Struttura cristallina del quarzo- α

Il quarzo è un minerale costituito da silice (diossido di silicio) di formula chimica SiO_2 , che si presenta sotto forma cristallina. È un materiale molto abbondante dal momento che costituisce circa il 12% del volume della crosta terrestre e trova attualmente innumerevoli applicazioni in svariati settori. È impiegato nella produzione del vetro come materia prima, nella realizzazione di diottri per l'elevato indice di rifrazione e grazie alle proprietà di piezoelettricità è utilizzato per realizzare circuiti risonatori in elettronica. Inoltre, due ultimi esempi, è adoperato dal settore edilizio sotto forma di lastre trasparenti ed è il composto fondamentale su cui si fonda l'industria dei semiconduttori.

Il quarzo rappresenta una delle numerose fasi cristalline che la silice può assumere e può presentarsi in due forme, quarzo- α e quarzo- β . Il quarzo beta ad ogni modo non può essere osservato in condizioni di temperatura e pressione atmosferiche poiché si trasforma spontaneamente in quarzo alfa. Si è deciso di studiare quest'ultima forma, essendo la più abbondante sulla superficie terrestre, la maggiormente impiegata e quindi la più studiata in letteratura.

Lo scopo ultimo di questo lavoro di tesi è ricavare le relazioni di dispersione a partire da un modello delle forze agenti sugli atomi all'interno del cristallo. A questo livello microscopico, per calcolare tali forze è evidentemente necessario conoscere la struttura interna del cristallo. Questo perché, a partire dalla conoscenza delle posizioni degli atomi nella cella fondamentale e come questa è riprodotta nello spazio, si può successivamente determinare l'espressione delle forze microscopiche.

2.1 Cella fondamentale

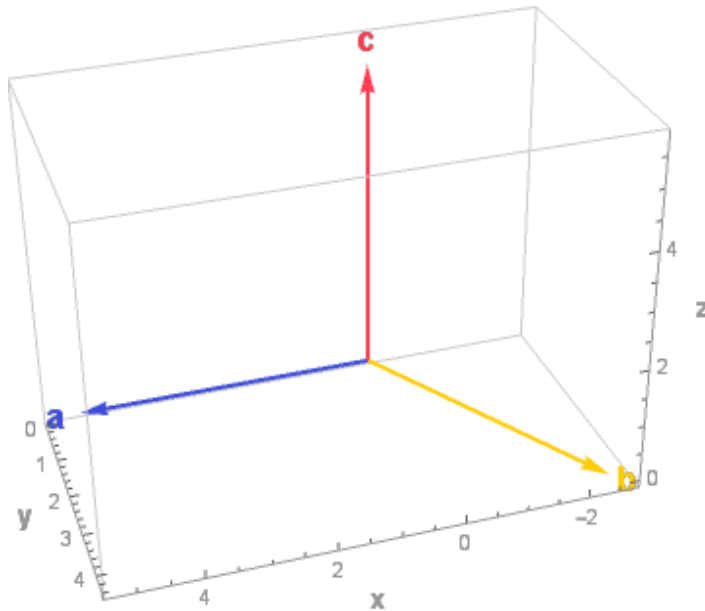
Il quarzo- α presenta una cella avente vettori di base $|\mathbf{a}| = |\mathbf{b}|$ separati da un angolo di 120° , mentre il terzo vettore \mathbf{c} è perpendicolare al piano formato dai primi due, che usualmente viene identificato con il piano xy , ed ha una lunghezza leggermente maggiore. I tre vettori, espressi in coordinate cartesiane, sono riportati in tabella 2.1.

a (4.9137, 0, 0)
b (-2.4569, 4.2554, 0)
c (0, 0, 5.4047)
Misure espresse in Angstrom (Å)

Tabella 2.1

La cella fondamentale contiene 9 atomi, pertanto gli indici i e j , introdotti nel capitolo precedente, assumono i valori da 1 a 9. Nel seguito, con gli indici 1, 2, 3 sono denotati i 3 atomi di silicio, mentre con 4, . . . , 9 sono denotati i 6 atomi di ossigeno. La posizione di questi nella cella primitiva si può determinare a partire dalla posizione di un singolo atomo di silicio e uno di ossigeno, come si mostrerà in seguito. Le posizioni di tali atomi sono state prese dalla letteratura [5] e riassunti nella tabella 2.1.

Indice i	Atomo	Posizione
1	Si	$\mathbf{r}_1 = 0.4697 \mathbf{a}$
4	O	$\mathbf{r}_4 = 0.4133 \mathbf{a} + 0.2672 \mathbf{b} + 0.1188 \mathbf{c}$

Figura 2.1: I tre vettori di base della cella del quarzo- α

I restanti sette atomi della cella primitiva sono stati determinati sfruttando le simmetrie del cristallo di silicio. Si dà una descrizione del procedimento impiegato. Le operazioni di seguito descritte sono più semplici (anche da codificare al computer) se eseguite nella base dei vettori primitivi.

La prima simmetria del quarzo è una rototraslazione, che viene ad esempio implementata tramite il seguente algoritmo, che consiste nella sequenza di trasformazioni:

1. Rotazione positiva (senso antiorario) di $\frac{2}{3} \cdot \pi$ attorno all'asse \mathbf{c}
2. Traslazione lungo \mathbf{c} di $+\frac{2}{3} |\mathbf{c}|$
3. Se la posizione così ottenuta giace al di fuori della cella, ovvero dal parallelepipedo definito dalla terna di vettori $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$, la si riporta all'interno della cella primitiva ($\mathbf{h} = \mathbf{0}$) con una traslazione.

Quest'ultima operazione di traslazione, con un abuso di terminologia, la si potrebbe anche definire "modulo", poiché, nella base del reticolo, la traslazione che riporta un qualunque punto $\mathbf{r}^{(i)}$ all'interno della cella primitiva coincide con il resto della divisione per uno di ciascuna delle coordinate. In termini matematici, la nuova posizione \mathbf{r}_j è data, a partire da $\mathbf{r}^{(i)}$, da

$$\mathbf{r}^{(j)} = \text{modulo}(R_{\mathbf{c}}^{2/3\pi} \mathbf{r}^{(i)} + \frac{2}{3} \mathbf{c}) \quad (2.1)$$

Questa rototraslazione è ciclica di ordine 3, nel senso che applicandola 3 volte al reticolo del quarzo si ottiene l'identità (o meglio una traslazione di $2\mathbf{c}$, che è una simmetria del reticolo di Bravais). Applicata in successione ad un atomo di silicio della cella, fornisce la posizione degli altri due, mentre applicata ad un atomo di ossigeno permette di ricavare la posizione di due di questi. Per ricavare la posizione dei rimanenti tre atomi di ossigeno si usa una seconda simmetria, ovvero una rotazione di 180° attorno all'asse \mathbf{a} . Le posizioni dei 3 atomi di ossigeno restanti si ottengono applicando questa trasformazione all'ossigeno $i = 4$, e poi successivamente le rototraslazioni discusse in precedenza.

Si fa notare infine che ogni altra simmetria è ottenibile come combinazione di queste simmetrie fondamentali che quindi generano il gruppo di simmetria del cristallo. La posizione di tutti gli atomi nella cella si può dunque ricostruire partendo dagli atomi 1 (silicio) e 4 (ossigeno) e applicando le operazioni descritte.

In conclusione, la posizione dei due atomi di silicio $i = 2, 3$ è stata determinata applicando la (2.1) rispettivamente una e due volte al primo silicio ($i = 1$). Allo stesso modo sono state ricavate le posizioni dei due atomi di ossigeno $i = 5, 6$ applicando una e due volte la (2.1) al sito $i = 4$. Per determinare le restanti posizioni dei tre atomi di ossigeno $i = 7, 8, 9$ è stato preso il primo ossigeno ($i = 4$) ed è stato ruotato di 180° attorno al vettore \mathbf{a} per ottenere $i = 7$ ed infine applicando una e due volte la (2.1) a quest'ultimo si sono ricavati $i = 8, 9$.

La tabella 2.1 riassume le coordinate dei nove atomi della cella primitiva calcolate attraverso un'implementazione delle trasformazioni sopra illustrate. Anche se i conti risultano più pratici da svolgersi nelle coordinate della cella, il risultato è riportato in coordinate cartesiane, poiché questa è la base in cui sarà sviluppato il modello dinamico.

Note le coordinate di ogni sito, sono state realizzate alcune rappresentazioni tridimensionali della struttura atomica. La figura 2.2 mostra la cella fondamentale con i nove atomi di silicio e ossigeno. Questi sono indicati dalle sfere, con due colorazioni distinte. I segmenti che le uniscono rappresentano alcune delle relazioni di primi vicini (quelle interne alla cella).

Da questa figura si può verificare che il quarzo- α presenta dunque una struttura tetraedrica il cui centro è occupato da un atomo di silicio, mentre sui suoi quattro

i = 1 (Si) (2.30796, 0.00000, 0.00000)	i = 4 (O) (1.37436, 1.13704, 0.64208)	i = 7 (O) (1.08249, 3.11835, 4.76262)
i = 2 (Si) (1.15398, 1.99876, 3.60313)	i = 5 (O) (3.24181, 0.62171, 4.24521)	i = 8 (O) (0.29752, 1.75875, 2.96105)
i = 3 (Si) (1.30287, 2.25663, 1.80157)	i = 6 (O) (2.75437, 2.49664, 2.44365)	i = 9 (O) (0.78496, 3.63368, 1.15949)

Tabella 2.1: Posizione dei nove atomi della cella fondamentale in coordinate cartesiane. Tra parentesi è riportato la tipologia (silicio o ossigeno).

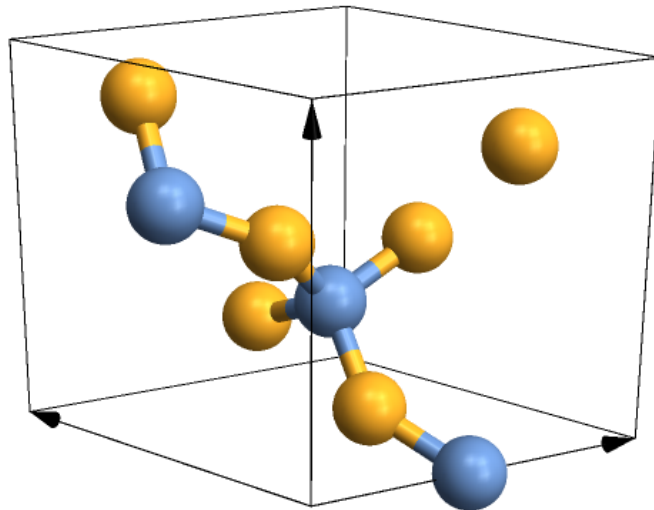


Figura 2.2: Rappresentazione della cella primitiva. La colorazione azzurra è impiegata per indicare gli atomi di silicio mentre quella gialla gli atomi di ossigeno. I tre assi sono quelli della cella, da sinistra verso destra: **b**, **c**, **a**. Un segmento collegante due atomi indica che questi sono primi vicini.

vertici sono localizzati gli atomi di ossigeno. Le immagini 2.3 mostrano come i tetraedri si ripetono nello spazio, formando delle eliche. Queste in natura possono avere orientamento sia sinistrorso che destrorso. I tetraedri così disposti lasciano inoltre dello spazio libero all'interno del cristallo, che può essere occupato da atomi di piccolo raggio: questo permette la presenza di difetti interstiziali che conferiscono proprietà ottiche e colorazioni differenti a seconda della natura di tali difetti.

Il tetraedro non è però perfettamente regolare in quanto le distanze Si-O presentano due valori differenti, $d_{min} = 1.6052$ e $d_{max} = 1.6134$. Tale variazione, inferiore a 5 parti per mille, sarà trascurata quando si cercherà di linearizzare il modello dinamico, supponendo quindi equivalenti tutti i legami Si-O.

Ripetendo nello spazio tridimensionale la cella primitiva, è possibile visualizzare come i tetraedri "SiO₄" siano disposti l'uno rispetto all'altro e come si organizzino nello spazio. Come già detto, le immagini 2.3 mostrano la struttura ad elica che assumono i tetraedri lungo l'asse *c* del cristallo. Il cristallo in esame, per come è definita la cella fondamentale, presenta eliche sinistrorse, ma esiste ovviamente anche la configurazione cristallina speculare in cui le eliche sono destrorse. In natura si trovano ambedue i tipi di cristallo.

2.2 Primi vicini

La modellizzazione delle forze microscopiche richiede che siano note le posizioni reciproche degli atomi. Inoltre, poiché si ha l'intenzione di sviluppare un modello di forze a primi vicini, è necessario conoscere le relazioni di vicinanza che intercorrono fra un sito e l'altro.

In questa sezione ci si propone quindi di ricavare quali siano i primi vicini di ciascun atomo *i* della cella e di determinare inoltre i vettori congiungenti tale atomo a ciascuno dei suoi primi vicini. Infatti si vedrà più avanti che nell'espressione delle forze agenti sull'*i*-esimo atomo della cella compaiono sia sommatorie sui primi vicini j_1, j_2, \dots sia i vettori congiungenti l'*i*-esimo sito con ciascuno dei siti primi vicini j_1, j_2, \dots .

Si noti innanzitutto che le relazioni di vicinanza ed i vettori congiungenti l'atomo *i* con i propri primi vicini rimangono i medesimi al variare di **h** (indice della cella). Questo proprio in virtù della proprietà di simmetria traslazionale discreta di cui gode il cristallo. Per questa ragione è sufficiente determinare le relazioni di vicinanza ed i vettori $\mathbf{r}_{\mathbf{k}-\mathbf{h}}^{(i,j)}$ solamente per gli atomi appartenenti alla cella **h** = **0**.

Tale relazione di vicinanza può essere riassunta in una matrice (rappresentata graficamente in figura 2.4) ed è importante perché permette di scrivere esplicitamente le forze che agiscono sull'*i*-esimo ione. La tabella 2.2 riporta, per ciascun atomo *i* e *j* primi vicini, il vettore $\mathbf{r}^{(ij)}$ corrispondente.

Entrambe sono state agevolmente ricavate con l'ausilio di un computer, attraverso un algoritmo di selezione che per ciascun atomo *i* sceglie come primi vicini quelli che si trovano entro una distanza d_{max} (la massima distanza interatomica, determinata nella sezione precedente).

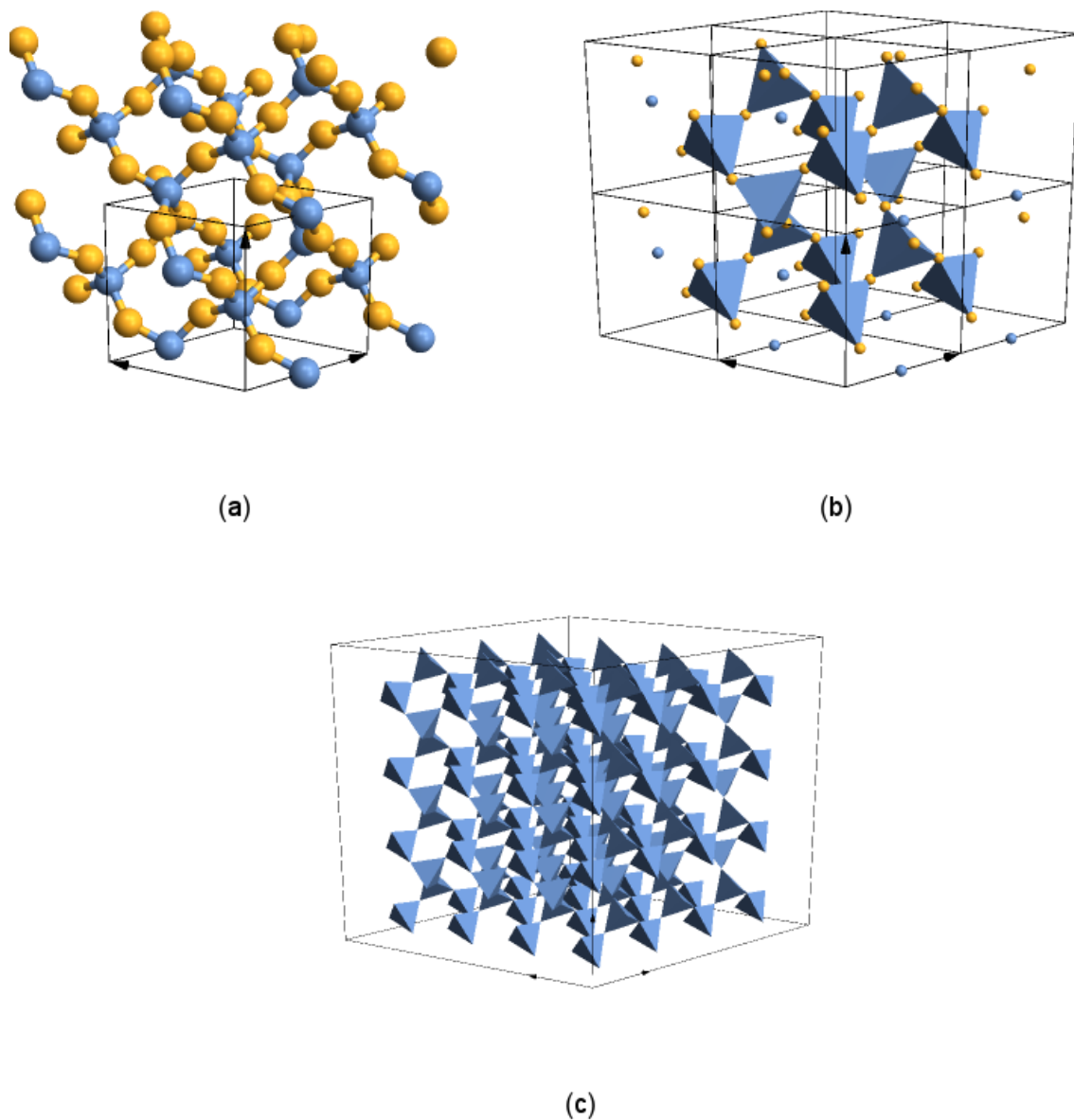


Figura 2.3: Rappresentazione della struttura cristallina del quarzo- α .

(a) Struttura $2 \times 2 \times 2$. Ciascun atomo di silicio è legato a 4 atomi di ossigeno, mentre ogni atomo di ossigeno è legato a due atomi di silicio.

(b) struttura $2 \times 2 \times 2$. Sono evidenziati i tetraedri che hanno per vertici gli atomi di ossigeno.

(c) struttura $4 \times 4 \times 4$. Sono maggiormente visibili le "spirali" e gli spazi interstiziali formati dai tetraedri.

i = 1	
(0, -1, -1), 7	(0.93360, 1.13704, 0.64208)
(0, -1, 0), 9	(0.93385, 0.62171, 1.15949)
(0, 0, -1), 5	(0.93385, 0.62171, 1.15949)
(0, 0, 0), 4	(0.93360, 1.13704, 0.64208)
i = 2	
(-1, 0, 0), 5	(0.51790, 1.37704, 0.64208)
(-1, 0, 0), 6	(1.00534, 0.49788, 1.15949)
(0, 0, 0), 7	(0.07149, 1.11959, 1.15949)
(0, 0, 0), 8	(1.45151, 0.24000, 0.64208)
i = 3	
(0, 0, 0), 4	(0.07149, 1.11959, 1.15949)
(0, 0, 0), 6	(1.45151, 0.24000, 0.64208)
(0, 0, 0), 8	(1.00534, 0.49788, 1.15949)
(0, 0, 0), 9	(0.51790, 1.37704, 0.64208)
i = 4	
(0, 0, 0), 1	(0.93360, 1.13704, 0.64208)
(0, 0, 0), 3	(0.07149, 1.11959, 1.15949)
i = 5	
(0, 0, 1), 1	(0.93385, 0.62171, 1.15949)
(1, 0, 0), 2	(0.51790, 1.37704, 0.64208)
i = 6	
(0, 0, 0), 3	(1.45151, 0.24000, 0.64208)
(1, 0, 0), 2	(1.00534, 0.49788, 1.15949)
i = 7	
(0, 0, 0), 2	(0.07149, 1.11959, 1.15949)
(0, 1, 1), 1	(0.93360, 1.13704, 0.64208)
i = 8	
(0, 0, 0), 2	(1.45151, 0.24000, 0.64208)
(0, 0, 0), 3	(1.00534, 0.49788, 1.15949)
i = 9	
(0, 0, 0), 3	(0.51790, 1.37704, 0.64208)
(0, 1, 0), 1	(0.93385, 0.62171, 1.15949)

Tabella 2.2: Primi vicini di ciascun atomo della cella primitiva. Per ogni i sono indicati gli atomi nella colonna di sinistra i primi vicini nella notazione (\mathbf{k}, j) e nella colonna di destra il corrispondente vettore $\mathbf{r}_{\mathbf{k}}^{(j)} - \mathbf{r}_{\mathbf{0}}^{(i)}$. Si può verificare che $|\mathbf{r}_{\mathbf{k}}^{(j)} - \mathbf{r}_{\mathbf{0}}^{(i)}|$ assume esclusivamente solo uno dei due valori d_{min} e d_{max}

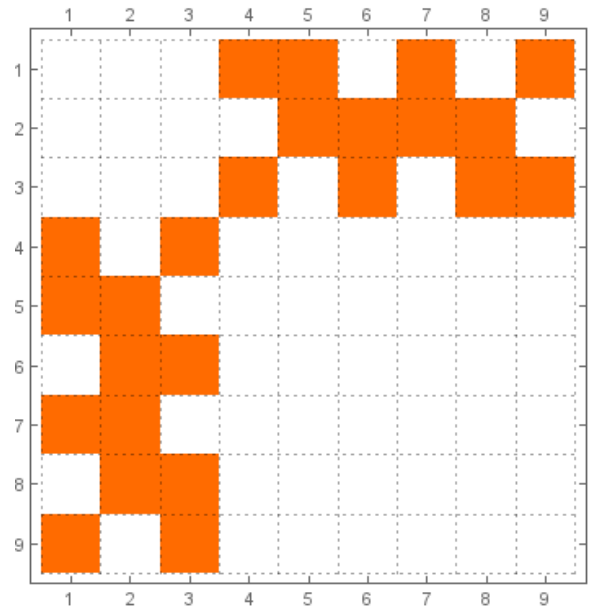


Figura 2.4: Rappresentazione grafica della relazione di vicinanza. Due siti i e j sono primi vicini se la cella corrispondente è colorata. La matrice è simmetrica e nulla lungo la diagonale, dato che la relazione di vicinanza è simmetrica ma non riflessiva (un atomo del reticolo non lo si considera primo vicino di sé stesso).

2.3 Reticolo reciproco

Applicando le definizioni (1.2) si ottengono i vettori di base \mathbf{a}^* , \mathbf{b}^* , \mathbf{c}^* del reticolo reciproco. La tabella 2.3 riporta tali vettori espressi in coordinate cartesiane, mentre la figura 2.5 mostra come sono disposti rispetto ai vettori del reticolo diretto.

\mathbf{a}^* (1.2787, 0.7383, 0)
\mathbf{b}^* (0, 1.4765, 0)
\mathbf{c}^* (0, 0, 1.1625)
Misure espresse in Angstrom ⁻¹ (\AA^{-1})

A partire da tali vettori si può ricostruire la zona di Brillouin, come dettagliato nella sezione 1.4. È per i \mathbf{q} appartenenti a tale zona che si studieranno i modi normali. Infatti, come già ricordato, per via della simmetria del cristallo, ogni cella del reticolo reciproco è equivalente alle altre, esattamente come accade alla celle del reticolo diretto. La figura 2.6 mostra in dettaglio i punti del reticolo reciproco e la zona di Brillouin.

Le frequenze $\omega(\mathbf{k})$ vengono di solito misurate lungo determinate direzioni del vettore d'onda, scelte per la particolare simmetria. Queste direzioni determinano dei particolari punti sui bordi della cella di Brillouin. Tali punti sono anch'essi riportati in figura con il nome convenzionalmente a loro attribuito.

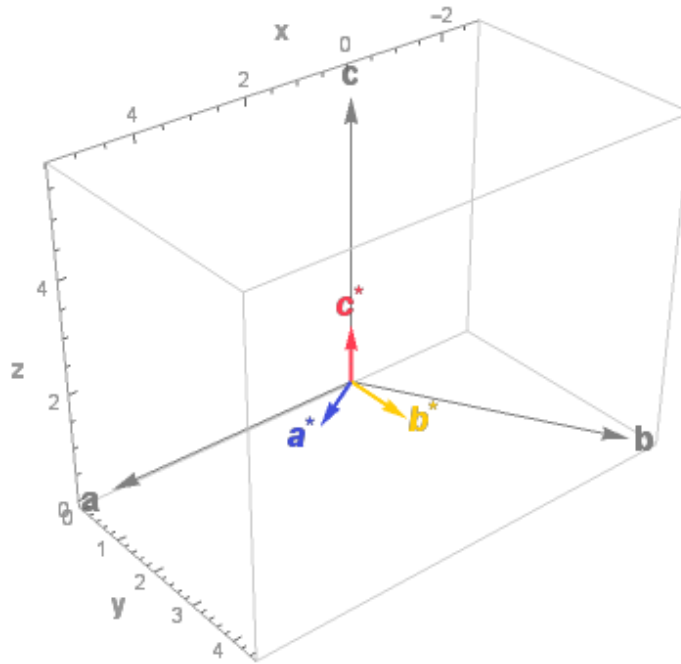


Figura 2.5: I tre vettori di base del reticolo reciproco, colorati. In grigio i vettori di base del reticolo diretto. L'angolo compreso fra \mathbf{a} e \mathbf{a}^* , così come quello compreso fra \mathbf{b} e \mathbf{b}^* , è di 30° . L'angolo compreso fra \mathbf{a}^* e \mathbf{b}^* misura invece 60° .

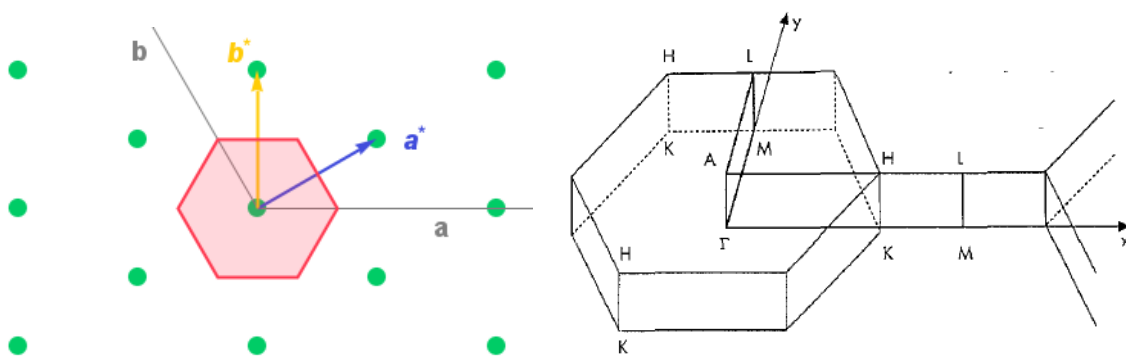


Figura 2.6: A sinistra una rappresentazione del reticolo reciproco (sezione lungo il piano xy). I punti verdi rappresentano i punti del reticolo reciproco, che possono essere scritti come combinazione lineare dei vettori di base. l'esagono rosso è la zona di Brillouin. A destra la zona di Brillouin con l'indicazione convenzionale dei vari punti notevoli di tale zona (in particolare Γ, A, L, M), presa da Strauch e Dörner in [3].

Capitolo 3

Modello teorico del cristallo

Per studiare la propagazione delle onde all'interno del cristallo, si deve sviluppare un modello dinamico lineare che tenga conto dell'interazione fra gli atomi. Questo approccio è particolarmente efficace poiché l'ampiezza di oscillazione degli atomi è estremamente ridotta in rapporto alle distanze interatomiche $d_{min} \approx d_{max}$. Una trattazione armonica delle oscillazioni nel cristallo è quindi efficace e precisa. La difficoltà del problema risiede piuttosto nel modellizzare accuratamente tutte (o quantomeno le più importanti) forze in gioco all'interno del solido.

Questo lavoro di tesi ha innanzitutto l'ambizione di sviluppare un modello meccanico a primi vicini che possa descrivere con un formalismo classico l'interazione fra gli atomi primi vicini, ovvero quelli legati fra loro chimicamente per mezzo di legami covalenti. Tale modello sarà poi ottimizzato perché possa riprodurre al meglio possibile le curve di dispersione sperimentali.

Nelle sezioni che seguono è esposto il procedimento matematico con cui ciascuna forza è stata modellizzata.

3.1 Linearizzazione del potenziale centrale

Le forze a corto raggio sono dovute alla stretta vicinanza degli atomi all'interno del cristallo, che sono di conseguenza legati e risentono l'uno della nube elettronica (e della struttura atomica più in generale) dell'altro.

In questo lavoro si è scelto di sviluppare un modello semplificato che tenga conto delle sole forze a primi vicini. Per fare ciò si è partiti da un potenziale centrale che è successivamente stato linearizzato nell'intorno del punto di equilibrio nel modo seguente.

Si prenda \mathbf{x} vettore posizione e si denoti rispettivamente la posizione di equilibrio con \mathbf{r} e lo spostamento da essa con \mathbf{d}

$$\mathbf{x} = \mathbf{r} + \mathbf{d}$$

Un generico potenziale centrale può quindi essere scritto come

$$U = U(|\mathbf{x}|) = U(|\mathbf{r} + \mathbf{d}|)$$

Si sviluppa in serie in un intorno di $\mathbf{d} = \mathbf{0}$ fino al secondo ordine in \mathbf{d} . Per fare ciò, occorre innanzitutto approssimare l'argomento della funzione U

$$|\mathbf{r} + \mathbf{d}| \approx |\mathbf{r}| + \frac{\mathbf{r} \cdot \mathbf{d}}{|\mathbf{r}|} + \frac{1}{2} \frac{|\mathbf{d}|^2}{|\mathbf{r}|} - \frac{1}{2} \frac{(\mathbf{r} \cdot \mathbf{d})^2}{|\mathbf{r}|^3} + o(|\mathbf{d}|^2)$$

e successivamente sviluppare U in serie

$$\begin{aligned}
 U(|\mathbf{x}|) &= U(|\mathbf{r} + \mathbf{d}|) \approx U\left(|\mathbf{r}| + \frac{\mathbf{r} \cdot \mathbf{d}}{|\mathbf{r}|} + \frac{1}{2} \frac{|\mathbf{d}|^2}{|\mathbf{r}|} - \frac{1}{2} \frac{(\mathbf{r} \cdot \mathbf{d})^2}{|\mathbf{r}|^3} + o(|\mathbf{d}|^2)\right) = \dots \\
 \dots &= U(|\mathbf{r}|) + U'(|\mathbf{r}|) \frac{\mathbf{r} \cdot \mathbf{d}}{|\mathbf{r}|} + \frac{1}{2} U''(|\mathbf{r}|) \frac{|\mathbf{d}|^2}{|\mathbf{r}|} - \frac{1}{2} U''(|\mathbf{r}|) \frac{(\mathbf{r} \cdot \mathbf{d})^2}{|\mathbf{r}|^3} + U'''(|\mathbf{r}|) \frac{(\mathbf{r} \cdot \mathbf{d})^2}{|\mathbf{r}|^2} + o(|\mathbf{d}|^2)
 \end{aligned} \tag{3.1}$$

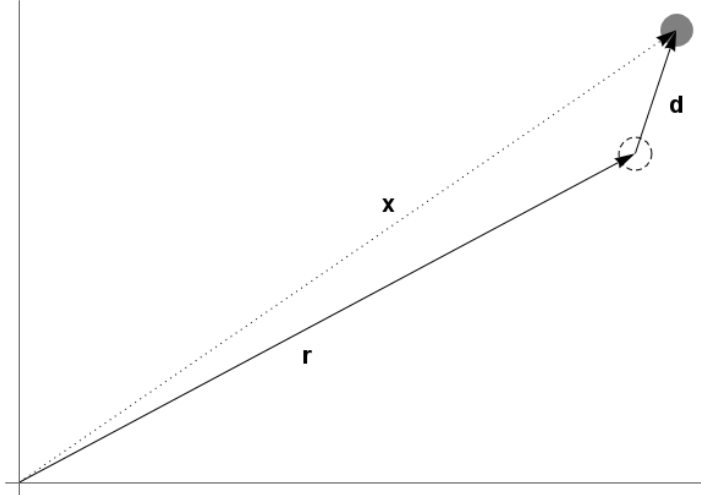


Figura 3.1: Rappresentazione dei vettori \mathbf{x} , \mathbf{r} e \mathbf{d} . La posizione \mathbf{x} del punto materiale è data dalla somma di un vettore \mathbf{r} posizione di equilibrio con un vettore \mathbf{d} che denota lo scostamento da tale posizione.

Avendo sviluppato il potenziale al solo scopo di ricavare l'espressione delle forze, alcuni dei termini presenti nell'espressione possono essere trascurati:

- il valore $U(|\mathbf{r}|)$ del potenziale nel punto di equilibrio poiché non dipende da \mathbf{d} e dunque non produce forza
- la parte lineare $U'(|\mathbf{r}|) \frac{\mathbf{r} \cdot \mathbf{d}}{|\mathbf{r}|}$ sommata su tutti i primi vicini è nulla per la condizione di equilibrio

Si definiscono quindi due coefficienti α e β , rispettivamente

$$\begin{aligned}
 \alpha &:= \frac{U'(|\mathbf{r}|)}{|\mathbf{r}|} \\
 \beta &:= U''(|\mathbf{r}|)
 \end{aligned} \tag{3.2}$$

ed il potenziale può essere espresso, con una scrittura più immediata, come

$$U(|\mathbf{r}|) \approx \frac{1}{2} \alpha \mathbf{d}^2 + \left(\beta - \frac{1}{2} \alpha\right) (\hat{\mathbf{n}} \cdot \mathbf{d})^2$$

dove $\hat{\mathbf{n}}$ è il versore diretto come \mathbf{r} .

3.2 Espressione delle forze a primi vicini

Si procede ora a ricavare l'espressione della forza che un atomo del reticolo esercita su di un suo vicino:

$$\mathbf{F} = -\frac{\partial U}{\partial \mathbf{d}} = -\alpha \mathbf{d} - \alpha \frac{(\mathbf{r} \cdot \mathbf{d})\mathbf{r}}{|\mathbf{r}|^2} + 2\beta \frac{(\mathbf{r} \cdot \mathbf{d})\mathbf{r}}{|\mathbf{r}|^2} = -\alpha \mathbf{d} + (2\beta - \alpha) \frac{(\mathbf{r} \cdot \mathbf{d})}{|\mathbf{r}|^2} \mathbf{r} \quad (3.3)$$

Poiché nel modello si prendono in considerazione le sole forze a primi vicini, dalla (3.3) segue che la forza risultante su un atomo (\mathbf{h}, j) del reticolo è data da

$$\begin{aligned} \mathbf{F}_{\mathbf{h}}^{(i)} = \sum_{(\mathbf{k}, j)}^{p.v.(\mathbf{h}, i)} \mathbf{F} = -\alpha \sum_{(\mathbf{k}, j)}^{p.v.(\mathbf{h}, i)} (\mathbf{u}_{\mathbf{h}}^{(i)} - \mathbf{u}_{\mathbf{k}}^{(j)}) + \\ + (2\beta - \alpha) \sum_{(\mathbf{k}, j)}^{p.v.(\mathbf{h}, i)} \frac{(\mathbf{r}_{\mathbf{h}}^{(i)} - \mathbf{r}_{\mathbf{k}}^{(j)}) \cdot (\mathbf{u}_{\mathbf{h}}^{(i)} - \mathbf{u}_{\mathbf{k}}^{(j)})}{|\mathbf{r}_{\mathbf{h}}^{(i)} - \mathbf{r}_{\mathbf{k}}^{(j)}|^2} (\mathbf{r}_{\mathbf{h}}^{(i)} - \mathbf{r}_{\mathbf{k}}^{(j)}) \end{aligned} \quad (3.4)$$

Bisogna infatti:

- porre \mathbf{r} pari al vettore congiungente il primo vicino (\mathbf{k}, j) all'atomo (\mathbf{h}, i) su cui si sta calcolando la risultante delle forze agenti, vettore dato da $\mathbf{r}_{\mathbf{h}}^{(i)} - \mathbf{r}_{\mathbf{k}}^{(j)}$
- sostituire allo spostamento \mathbf{d} l'effettivo spostamento dalla posizione di equilibrio, ovvero il vettore $\mathbf{u}_{\mathbf{h}}^{(i)} - \mathbf{u}_{\mathbf{k}}^{(j)}$
- sommare insieme i contributi di tutti i primi vicini

In linea di principio, i coefficienti α e β dovrebbero dipendere dalla distanza fra i due atomi e dalle specie chimiche coinvolte risultando quindi differenti per ogni atomo (\mathbf{h}, i) e ciascun suo primo vicino. Ma dato che nel quarzo- α il legame fra primi vicini è sempre del tipo Si-O e presenta circa la stessa distanza, è ragionevole supporli costanti e raccogliarli a fattor comune.

L'espressione (3.4) della forza agente sull'atomo (\mathbf{h}, i) è costituita da due termini:

- il primo, in cui compare solo la differenza fra gli spostamenti $\mathbf{u}_{\mathbf{h}}^{(i)} - \mathbf{u}_{\mathbf{k}}^{(j)}$, e pertanto viene definito termine isotropo
- il secondo, in cui compare esplicitamente il vettore $\mathbf{r}_{\mathbf{h}}^{(i)} - \mathbf{r}_{\mathbf{k}}^{(j)}$ e dipende da come gli atomi (\mathbf{h}, i) e (\mathbf{k}, j) si spostano, rispetto alla congiungente i due siti primi vicini; questo prende quindi il nome di termine anisotropo.

È infine utile ribadire che il vettore congiungente i primi vicini $\mathbf{r}_{\mathbf{h}}^{(i)} - \mathbf{r}_{\mathbf{k}}^{(j)}$ non dipende dall'indice \mathbf{h} della cella. Come già illustrato nella sezione 2.2, le posizioni di equilibrio reciproche di due siti non cambiano al variare della cella \mathbf{h} , proprio in virtù della simmetria del cristallo. In particolare, in questo caso, risulta che il vettore $\mathbf{r}_{\mathbf{h}}^{(i)} - \mathbf{r}_{\mathbf{k}}^{(j)}$ dipende solo dalla coppia (i, j) , come si può vedere dalla tabella 2.2, e sarà quindi indicato semplicemente con

$$\mathbf{r}_{ij} = \mathbf{r}_{\mathbf{h}}^{(i)} - \mathbf{r}_{\mathbf{k}}^{(j)}$$

Capitolo 4

Propagazione dei modi normali

Il lavoro di modellizzazione delle forze svolto sino ad ora è finalizzato allo studio di come un'oscillazione si propaghi all'interno del cristallo di quarzo. Ciò che si ha interesse a ricavare sono le relazioni di dispersione, ovvero le curve che esprimono la frequenza di oscillazione degli atomi in funzione del numero d'onda ($\frac{2\pi}{\lambda}$), fissata una certa direzione di propagazione.

La dinamica di ciascun atomo del reticolo infinito è descritta dall'equazione di Newton

$$m_i \ddot{\mathbf{u}}_{\mathbf{h}}^{(i)} = \mathbf{F}_{\mathbf{h}}^{(i)} \quad (4.1)$$

Questo genera un sistema infinito di equazioni differenziali vettoriali, in cui al posto di $\mathbf{F}_{\mathbf{h}}^{(i)}$ compare l'espressione delle forze agenti sull'atomo (\mathbf{h}, i) . La possibilità di risolvere il sistema di equazioni, nonché quella di discutere esistenza e unicità delle varie soluzioni, dipende

- dall'espressione del secondo membro, ovvero della forza, che potrebbe essere funzione della posizione e/o delle derivate di ordine superiore di quest'ultima, ma anche del tempo
- dalla possibilità di ridurre le equazioni ad un numero finito

Si fa notare che ciascuna equazione vettoriale può essere rappresentata in modo conveniente come un insieme di tre equazioni (poiché lo è, a tutti gli effetti) relative rispettivamente alle componenti cartesiane x , y e z . Si farà ricorso alla scrittura in componenti scalari (nella base cartesiana) per rappresentare le equazioni dinamiche. Quest'ultime, essendo lineari come spiegato nel capito precedente, saranno rappresentate in forma matriciale facendo ricorso alla scrittura in componenti scalari rispetto alla base cartesiana.

Come è stato accennato nel capitolo 1, al fine di rendere trattabile il problema, si effettua un ansatz e si considerano perturbazioni armoniche e periodiche sul reticolo, ovvero della forma

$$\mathbf{u}_{\mathbf{h}}^{(i)} = \mathbf{U}^{(i)} e^{i(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_{\mathbf{h}}^{(i)} - \omega t)} \quad \text{con } \mathbf{q} \in \text{reticolo reciproco} \quad (4.2)$$

Questo semplifica il problema, dato che ora le incognite sono in numero finito e sono rappresentate dai vettori $\mathbf{U}^{(i)}$ e dalla pulsazione ω : si passa da un numero infinito di incognite ad un numero finito. Il vettore $\mathbf{U}^{(i)} = (U_x^{(i)}, U_y^{(i)}, U_z^{(i)})$ rappresenta l'ampiezza dell'oscillazione dell' i -esimo atomo della cella nelle tre direzioni dello spazio euclideo. Si possono avere onde trasversali se \mathbf{q} e $\mathbf{U}^{(i)}$ sono ortogonali, longitudinali se \mathbf{q} e $\mathbf{U}^{(i)}$ sono paralleli, oppure con una opportuna polarizzazione.

Sostituendo questo ansatz nella (4.1) si ottiene che tutte le equazioni con il medesimo indice i risultano identiche e si possono semplificare eliminando la dipendenza dall'indice \mathbf{h} . In questo modo, l'infinità numerabile di equazioni differenziali vettoriali si può ridurre a un insieme di N equazioni vettoriali ($3N$ equazioni scalari), poiché fissato i tutte le equazioni divengono identiche e quindi ridondanti.

Si può dimostrare che nel caso di forze meccaniche a primi vicini, come quelle ricavate nella capitolo 3, questa semplificazione è sempre possibile. Per un semplice esempio monodimensionale si rimanda alle pagine 9-12 (Vibrations of a diatomic chain) di [1].

4.1 Equazioni dinamiche

Il primo passo per poter ricavare le relazioni di dispersione è quello di scrivere le equazioni dinamiche effettuando l'ansatz (4.2). Successivamente da queste si ricava la matrice dinamica. Per semplicità, si è deciso di considerare i termini isotropo e anisotropo in \mathbf{F} separatamente.

$$m_i \ddot{\mathbf{u}}_{\mathbf{h}}^{(i)} = \mathbf{F}_{\mathbf{h}}^{(i)} = \mathbf{F}_{\mathbf{h}}^{(i) iso} + \mathbf{F}_{\mathbf{h}}^{(i) anis} \quad (4.3)$$

Poiché le equazioni dinamiche al variare di \mathbf{h} sono ridondanti, è sufficiente scrivere quelle relative alla cella primitiva $\mathbf{h} = 0$.¹ Per il cristallo di quarzo- α si ottengono quindi 9 equazioni del moto vettoriali, accoppiate linearmente fra loro secondo le relazioni di vicinanza. Questo aspetto diverrà più chiaro confrontando la struttura della matrice dinamica con quella della matrice dei primi vicini.

4.1.1 Termine Isotropo

Il termine di forza isotropo che agisce sull' i -esimo atomo è dato dall'espressione

$$\mathbf{F}_0^{(i) iso} = \sum_{(\mathbf{k}, j)}^{p.v. (i)} \mathbf{F} = -\alpha \sum_{(\mathbf{k}, j)}^{p.v. (i)} (\mathbf{u}_0^{(i)} - \mathbf{u}_{\mathbf{k}}^{(j)}) \quad (4.4)$$

e sostituendo l'ansatz (4.2) si ottiene

$$\mathbf{F}_0^{(i) iso} = -\alpha e^{-i\omega t} \sum_{(\mathbf{k}, j)}^{p.v. (i)} (\mathbf{U}^{(i)} e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_0^{(i)}} - \mathbf{U}^{(j)} e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_{\mathbf{k}}^{(j)}})$$

La dipendenza temporale nell'esponenziale, ovvero il termine $e^{i\omega t}$, si fattorizza. A questo punto, raccogliendo nell'equazione ottenuta il termine $e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_0^{(i)}}$ e separando la sommatoria a secondo membro si ricava

$$\mathbf{F}_0^{(i) iso} = \left(-\alpha \sum_{(\mathbf{k}, j)}^{p.v. (i)} \mathbf{U}^{(i)} + \alpha \sum_{(\mathbf{k}, j)}^{p.v. (i)} \mathbf{U}^{(j)} e^{i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{r}_{\mathbf{k}}^{(j)} - \mathbf{r}_0^{(i)})} \right) e^{i(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_0^{(i)} - \omega t)}$$

¹La dipendenza dall'indice \mathbf{h} si perde e non è più importante in quale cella si trovi l' i -esimo atomo, mentre rimane la dipendenza dall'indice $\mathbf{k} - \mathbf{h}$ all'interno delle sommatorie. Questo perché i primi vicini dell' i -esimo atomo della cella di Wigner-Seitz possono anche trovarsi al di fuori di essa. Poiché per semplicità si è posto $\mathbf{h} = 0$, allora $\mathbf{k} - \mathbf{h} = \mathbf{k}$.

Notando ora che, come mostrato alla fine del capitolo 3, $\mathbf{r}_k^{(j)} - \mathbf{r}_0^{(i)} = \mathbf{r}_{ij}$ si può riscrivere la forza isotropa come

$$\mathbf{F}^{(i) iso} = \left(-\alpha \sum_{(j)}^{p.v. (i)} \mathbf{U}^{(i)} + \alpha \sum_{(j)}^{p.v. (i)} \mathbf{U}^{(j)} e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_{ij}} \right) e^{i(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_0^{(i)} - \omega t)}$$

Introducendo le matrici $\mathcal{A}_{ij}^{(1)} = -\alpha n_i^{pv} \mathbb{I} \delta_{ij}$ e $\mathcal{A}_{ij}^{(2)} = \alpha \mathbb{I} e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_{ij}} \delta_{ij}^{pv}$, dove n_i^{pv} è il numero di primi vicini dell'atomo i -esimo e δ_{ij}^{pv} è definito come

$$\delta_{ij}^{pv} = \begin{cases} 1 & \text{se } i \text{ e } j \text{ sono primi vicini} \\ 0 & \text{se non lo sono} \end{cases}$$

la forma isotropa si può riscrivere come:

$$\mathbf{F}^{(i) iso} = \sum_j \left(\mathcal{A}_{ij}^{(1)} + \mathcal{A}_{ij}^{(2)} \right) \mathbf{U}^{(j)} e^{i(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_0^{(i)} - \omega t)}$$

4.1.2 Termine Anisotropo

Il termine di forza anisotropo è invece dato da

$$\mathbf{F}_0^{(i) anis} = (2\beta - \alpha) \sum_{(\mathbf{k}, j)}^{p.v. (i)} \frac{(\mathbf{r}_0^{(i)} - \mathbf{r}_k^{(j)}) \cdot (\mathbf{u}_0^{(i)} - \mathbf{u}_{(\mathbf{k}, j)})}{|\mathbf{r}_0^{(i)} - \mathbf{r}_k^{(j)}|^2} (\mathbf{r}_0^{(i)} - \mathbf{r}_k^{(j)}) \quad (4.5)$$

Seguendo lo stesso procedimento impiegato per le forze isotrope, si sostituisce l'ansatz (4.2) e si ricava

$$\mathbf{F}_0^{(i) anis} = (2\beta - \alpha) e^{-i\omega t} \sum_{(\mathbf{k}, j)}^{p.v. (i)} \frac{(\mathbf{r}_0^{(i)} - \mathbf{r}_k^{(j)}) \cdot (\mathbf{U}^{(i)} e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_0^{(i)}} - \mathbf{U}^{(j)} e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_k^{(j)}})}{|\mathbf{r}_0^{(i)} - \mathbf{r}_k^{(j)}|^2} (\mathbf{r}_0^{(i)} - \mathbf{r}_k^{(j)})$$

Raccogliendo nell'equazione ricavata il termine $e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_0^{(i)}}$ e separando la sommatoria a secondo membro si ottiene

$$\begin{aligned} \mathbf{F}_0^{(i) anis} = & \left((2\beta - \alpha) \sum_{(\mathbf{k}, j)}^{p.v. (i)} \frac{(\mathbf{r}_0^{(i)} - \mathbf{r}_k^{(j)}) \cdot \mathbf{U}^{(i)}}{|\mathbf{r}_0^{(i)} - \mathbf{r}_k^{(j)}|^2} (\mathbf{r}_0^{(i)} - \mathbf{r}_k^{(j)}) \right) e^{i(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_0^{(i)} - \omega t)} + \\ & \left(-(2\beta - \alpha) \sum_{(\mathbf{k}, j)}^{p.v. (i)} \frac{(\mathbf{r}_0^{(i)} - \mathbf{r}_k^{(j)}) \cdot \mathbf{U}^{(j)} e^{i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{r}_k^{(j)} - \mathbf{r}_0^{(i)})}}{|\mathbf{r}_0^{(i)} - \mathbf{r}_k^{(j)}|^2} (\mathbf{r}_0^{(i)} - \mathbf{r}_k^{(j)}) \right) e^{i(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_0^{(i)} - \omega t)} \end{aligned}$$

Analogamente a quanto fatto con il termine isotropo, ricordando $\mathbf{k}^{(j)} - \mathbf{r}_0^{(i)} = \mathbf{r}_{ij}$ si può riscrivere la forza come

$$\mathbf{F}^{(i) anis} = \sum_j \left(\mathcal{B}_{ij}^{(1)} + \mathcal{B}_{ij}^{(2)} \right) \mathbf{U}^{(j)} e^{i(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_0^{(i)} - \omega t)}$$

dove sono state introdotte le matrici $\mathcal{B}_{ij}^{(1)} = (2\beta - \alpha) n_i^{pv} \frac{\mathbf{r}_{ij} \otimes \mathbf{r}_{ij}}{|\mathbf{r}_{ij}|^2} \delta_{ij}$ e $\mathcal{B}_{ij}^{(2)} = -(2\beta - \alpha) \frac{\mathbf{r}_{ij} \otimes \mathbf{r}_{ij}}{|\mathbf{r}_{ij}|^2} e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_{ij}} \delta_{ij}^{pv}$.

È stato introdotto il simbolo $\frac{\mathbf{r}_{ij} \otimes \mathbf{r}_{ij}}{|\mathbf{r}_{ij}|^2}$ per indicare la matrice 3×3 di proiezione lungo la direzione $\mathbf{r}_{j,i}$. Gli elementi di tale matrice non sono altro che i prodotti delle componenti dei versori $\frac{\mathbf{r}_{ij}}{|\mathbf{r}_{ij}|}$.

4.1.3 Sistema di equazioni e matrici associate

È possibile a questo punto sostituire le due espressioni ricavate, rispettivamente per il termine isotropo e quello anisotropo, nella (4.3). Sostituendo a $\ddot{\mathbf{u}}$ l'ansatz (4.2), derivato due volte rispetto al tempo, dopo la semplificazione dei termini $e^{i(\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}^{(i)}-\omega t)}$ si ottiene per ogni atomo i della cella elementare l'equazione:

$$-\omega^2 m_i \mathbf{U}_i = \sum_j \left(\mathcal{A}_{ij}^{(1)} + \mathcal{A}_{ij}^{(2)} + \mathcal{B}_{ij}^{(1)} + \mathcal{B}_{ij}^{(2)} \right) \mathbf{U}^{(j)} \quad (4.6)$$

Questa espressione è un insieme di 3 equazioni scalari e lineari. Al variare di $i = 1, \dots, 9$ sono generate tutte le equazioni del moto degli atomi della cella primitiva. Le incognite però non sono più le posizioni $\mathbf{x}_i^{(i)}(t)$ bensì la frequenza di oscillazione e le ampiezze di oscillazione di ciascun atomo $\mathbf{U}^{(i)}$, fissato il vettore d'onda.

Le 9 equazioni vettoriali, scritte nelle singole componenti scalari, divengono 27 equazioni lineari in cui compaiono le incognite $U_x^{(i)}, U_y^{(i)}, U_z^{(i)} \forall i$. Allora, definendo $\mathbf{U} \in \mathbb{R}^{27}$ come

$$\mathbf{U} := (U_x^{(1)}, U_y^{(1)}, U_z^{(1)}, U_x^{(2)}, U_y^{(2)}, \dots, U_x^{(9)}, U_y^{(9)}, U_z^{(9)})$$

si può scrivere riscrivere il sistema in forma matriciale come:

$$-\omega^2 \mathcal{M} \mathbf{U} = (\mathcal{A}^{(1)} + \mathcal{A}^{(2)} + \mathcal{B}^{(1)} + \mathcal{B}^{(2)}) \mathbf{U}$$

dove tutte le matrici quadrate $\mathcal{M}, \mathcal{A}^{(1)}, \mathcal{A}^{(2)}, \mathcal{B}^{(1)}, \mathcal{B}^{(2)}$ hanno dimensione 27×27 e sono matrici a blocchi 3×3 in cui ciascun blocco è denotato con gli stessi indici dei primi vicini.

\mathcal{M} è la matrice cinematica contenente le masse m_i degli atomi della cella. Ha forma diagonale ed è definita come

$$\mathcal{M}_{ij} = m_i \mathbb{I} \delta_{ij}$$

dove m_1, m_2, m_3 sono eguali alla massa del silicio, mentre m_4, m_5, \dots, m_9 è eguale alla massa dell'ossigeno.

Le matrici $\mathcal{A}_1, \dots, \mathcal{B}_2$ sono associate ai termini di ciascuna delle quattro sommatorie presenti nella (4.6). Sono così denotate al fine di distinguere la componente isotropa $\mathcal{A} := \mathcal{A}_1 + \mathcal{A}_2$ da quella anisotropa $\mathcal{B} := \mathcal{B}_1 + \mathcal{B}_2$. Sommate costituiscono la matrice dinamica, della quale si descrive la struttura in seguito.

4.2 Struttura delle matrici \mathcal{A} e \mathcal{B}

Le matrici \mathcal{A} e \mathcal{B} , come detto, sono formate da 81 sottomatrici 3×3 . Ogni sottomatrice 3×3 descrive l'interazione fra l' i -esimo ed il j -esimo atomo.

Per riuscire a visualizzare le matrici $\mathcal{A}^{(1)}, \dots, \mathcal{B}^{(2)}$ è opportuno riscrivere le sommatorie presenti nella (4.6) come

$$\sum_{j=1, \dots, 9} \delta_{ij}^{pv} \Theta_{ij} \cdot \mathbf{U}_i$$

dove Θ_{ij} è l'elemento (cioè la sottomatrice 3×3) della matrice. Tale elemento dipende solo dalle posizioni dell' i -esimo atomo e del j -esimo atomo suo primo vicino (se vi è relazione di vicinanza).

Le matrici sono state scritte con l'ausilio di un programma sviluppato in Mathematica, a partire dalle posizioni $\mathbf{r}_h^{(i)}$ degli atomi e dall'espressione generica degli elementi di ciascuna matrice $\mathcal{A}^{(1)}, \dots, \mathcal{B}^{(2)}$.

La figura 4.1 mostra la struttura delle due matrici, confrontata con la struttura della matrice dei primi vicini illustrata dalla figura 2.4.

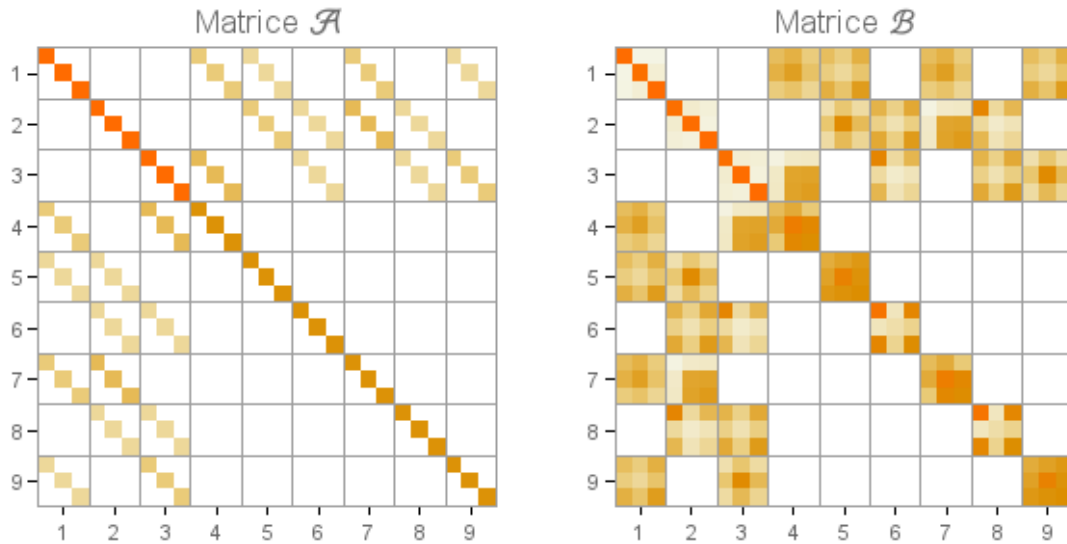


Figura 4.1: Rappresentazione grafica delle due matrici. Le celle bianche corrispondono ad elementi nulli. L'intensità di colore rappresenta la norma $|\cdot|$ dell'elemento di matrice (che è a valori complessi).

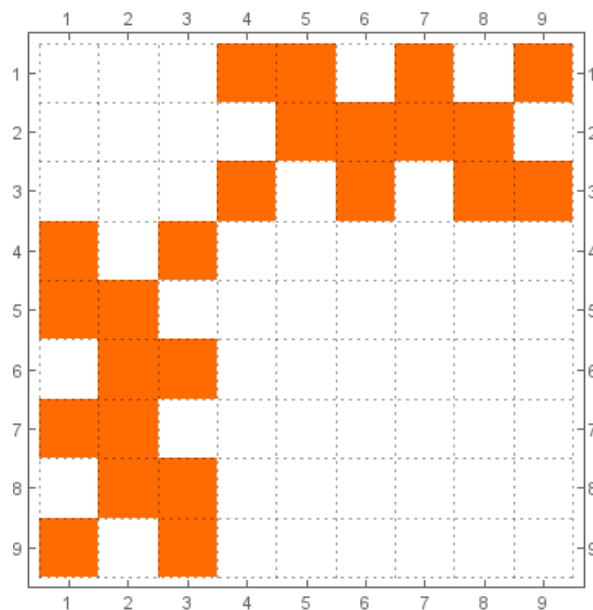


Figura 2.4

Esse sono molto simili in quanto all'interno della cella, gli "accoppiamenti meccanici" sono stabiliti proprio dalla relazione di vicinanza.

4.3 Matrice dinamica

Ricavate le matrici \mathcal{A} e \mathcal{B} è possibile scrivere così la matrice dinamica completa

$$\mathcal{C} := \mathcal{A} + \mathcal{B}$$

ottenendo quindi l'equazione

$$-\omega^2 \mathcal{M} \mathbf{U} = \mathcal{C} \mathbf{U} \quad (4.7)$$

Si tratta dunque di trovare i valori di ω per cui questa equazione abbia soluzioni non nulle. Quindi se le masse atomiche degli N atomi della cella fossero tutte identiche, cioè se la matrice \mathcal{M} fosse un multiplo dell'identità, si otterrebbe l'usuale equazione agli autovalori.

In ogni caso una semplice sostituzione permette di trasformare l'equazione in un problema agli autovalori per una matrice Hermitiana definita negativa, un problema per cui esistono algoritmi numerici particolarmente efficaci. Infatti, essendo \mathcal{M} una matrice simmetrica definita positiva, esiste una matrice $\mathcal{M}^{\frac{1}{2}}$ anch'essa simmetrica e definita positiva tale che $(\mathcal{M}^{\frac{1}{2}})^2 = \mathcal{M}$. Definito il vettore \mathbf{V} tramite

$$\mathbf{V} = \mathcal{M}^{\frac{1}{2}} \mathbf{U}$$

sostituito nell'equazione (4.3)

$$-\omega^2 \mathcal{M}^{\frac{1}{2}} \mathbf{V} = \mathcal{C} \mathcal{M}^{-\frac{1}{2}} \mathbf{V}$$

e quindi moltiplicando per $\mathcal{M}^{-\frac{1}{2}}$ (che esiste, essendo $\mathcal{M}^{\frac{1}{2}}$ definita positiva) si trova

$$-\omega^2 \mathbf{V} = (\mathcal{M}^{-\frac{1}{2}} \mathcal{C} \mathcal{M}^{-\frac{1}{2}}) \mathbf{V}$$

Definendo ora $\mathcal{D} := \mathcal{M}^{-\frac{1}{2}} \mathcal{C} \mathcal{M}^{-\frac{1}{2}}$, si ottiene l'equazione agli autovalori

$$-\omega^2 \mathbf{V} = \mathcal{D} \mathbf{V}$$

Questo significa che gli autovalori della matrice \mathcal{D} coincidono con $-\omega^2$, il quadrato delle pulsazioni cambiato di segno. Si ricorda che la matrice \mathcal{C} è definita negativa poiché legata all'Hessiano del potenziale calcolato in un punto di minimo, per cui risulta che gli autovalori ω^2 sono sicuramente positivi. Determinare gli autovalori della matrice, fissato \mathbf{q} vettore d'onda, significa conoscere la frequenza con cui si propaga l'oscillazione.

Nella matrice \mathcal{D} così definita, compaiono tre parametri:

- \mathbf{q} , vettore d'onda, la direzione in cui si propaga la perturbazione armonica
- α e β , costanti elastiche delle forze meccaniche a primi vicini.

Le costanti elastiche, proprie del cristallo in esame, devono essere ricavate da misure sperimentali. Esistono diversi metodi per ottenerle: nella sezione 1.2.1 di [1] è esposto un metodo che permette di ricavarle a partire dalla distanza interatomica nel solido ed il suo modulo di compressibilità. A tale metodo, elegante ma laborioso, si è preferito impiegare un'ottimizzazione numerica basata su alcune curve di dispersione misurate sperimentalmente, come descritto nella prossima sezione.

Le relazioni di dispersione che ci si aspetta di ottenere, fissata una direzione di propagazione, hanno l'aspetto (la stessa topologia) di quelle in figura 4.2, che è stata ottenuta calcolando numericamente gli autovalori della matrice \mathcal{D} con $\alpha = 100$, $\beta = 75$ e \mathbf{q} nella direzione $(1, 0, 0)$. In particolare, sono visibili tre branche acustiche (una longitudinale e due trasversali) e $3N - 3$ branche ottiche.

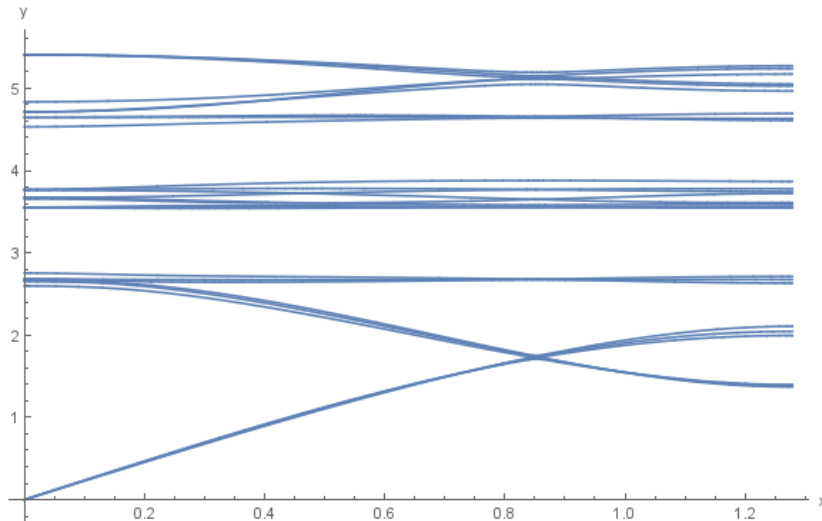


Figura 4.2: Relazioni di dispersione lungo $(1, 0, 0)$ per α e β scelti casualmente. La topologia delle curve rimane invariata comunque si scelga (α, β) .

$\alpha = 100, \beta = 75$

4.4 Ottimizzazione dei parametri e stabilità

I valori sperimentali per alcune branche della relazione di dispersione sono stati presi da un lavoro del 1993 di Strauch e Dorner [3]. In tale lavoro i valori delle frequenze $\omega^{(l)} = \omega^{(l)}(\mathbf{q})$ sono stati ottenuti per un certo numero di valori del vettore d'onda mediante misure di diffusione di neutroni. Nel lavoro in questione i vettori d'onda sono stati presi lungo la direzione Γ -K-M (riprodotta nella figura 2.6 nel capitolo 2), che coincide, nella base cartesiana, con la direzione $(1, 0, 0)$. Il vettore d'onda \mathbf{q} può quindi essere scritto come

$$\mathbf{q} = \frac{4\pi}{|a|} \xi (1, 0, 0) \quad \text{con } \xi \in [0, \frac{1}{2}] \quad (4.8)$$

Tale notazione risulta particolarmente utile poiché fissa la direzione di propagazione attraverso una terna di interi, $(1, 0, 0)$. Per $\xi = 0$, il vettore \mathbf{q} è nullo, mentre per $\xi \in [0, \frac{1}{3}]$ il vettore \mathbf{q} percorre il segmento Γ -K e per $\xi \in [\frac{1}{2}, \frac{1}{3}]$, \mathbf{q} descrive invece il segmento K-M. I dati disponibili sulla dispersione coprono quindi l'intervallo $\xi \in [0, 1/2]$ e sono mostrati nel grafico 4.3 e sintetizzati nella tabella 4.7.

La procedura di ottimizzazione consiste dunque nel trovare gli α e β che rendano minimo lo scarto quadratico tra i valori calcolati e quelli sperimentali.

Prima ancora di provare ad ottimizzare i due parametri liberi, ci si è domandati se fosse accettabile qualunque valore per α e β , oppure vi fossero alcune condizioni. Questo è utile perché restringe il dominio su cui effettuare l'ottimizzazione. Dal momento che si vuole cercare i modi normali, i parametri devono essere tali per cui, fissato \mathbf{q} , le soluzioni $\omega^2(\mathbf{q})$ siano reali e positive.

Tale proprietà della matrice D è stata verificata numericamente per alcuni valori di \mathbf{q} (ovvero di ξ) nel piano $(\alpha, \beta) \in \mathbb{R}^2$. Ci si è limitati al dominio $\|(\alpha, \beta)\|_\infty < 10^4$ poiché si ritiene che le due costanti elastiche possano essere al più dell'ordine di 10^3Ås^{-2} .

Risulta che il cristallo è stabile per i valori di α e β riportati nel grafico 4.5. In particolare, la zona di stabilità non dipende significativamente dalla lunghezza d'onda della perturbazione (cioè da \mathbf{q}).

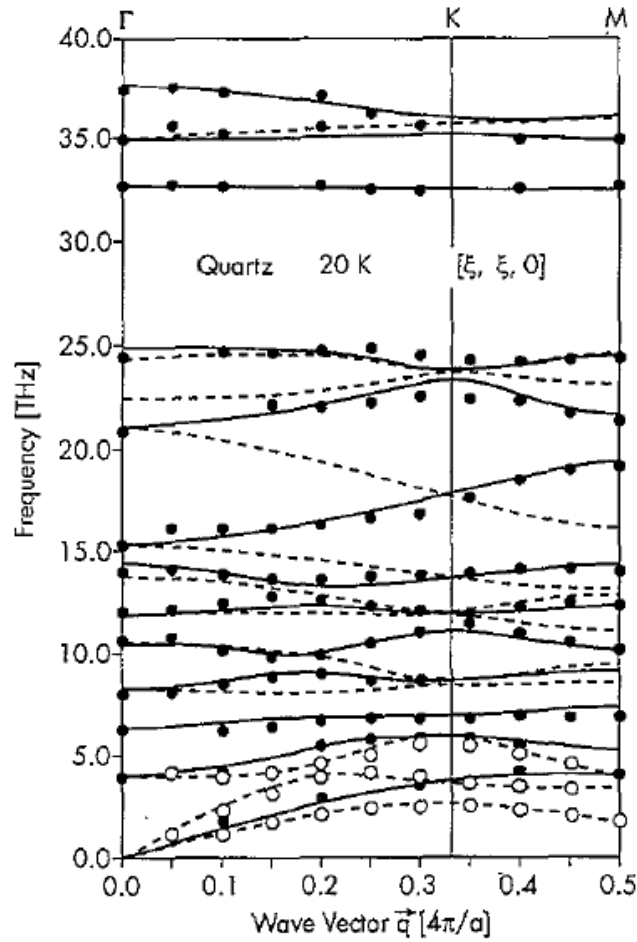


Figura 4.3: Grafico delle relazioni di dispersione misurate da Strauch e Dorner lungo la direzione $(1, 0, 0)$ (in coordinate cartesiane). In ascissa è riportato il valore di ξ . I punti rappresentano le misure sperimentali tabulate in 4.7, mentre le curve continue sono derivate dal modello teorico sviluppato in [4]

ξ	ν_1	ν_2	ν_3	ν_4	ν_5	ν_6	ν_7	ν_8	ν_9	ν_{10}	ν_{11}	ν_{12}	ν_{13}
0.0	—	3.84	6.21	7.95	10.68	12.03	13.92	15.27	20.91	24.21	32.55	34.86	37.05
0.05	—	—	—	8.12	10.76	12.16	14.1	16.09	—	—	32.66	35.50	37.40
0.10	1.95	4.52	6.53	8.55	10.13	12.43	13.90	16.10	—	24.60	32.74	35.00	37.10
0.15	—	—	6.60	8.94	9.83	12.80	13.73	16.15	22.13	24.53	—	—	—
0.20	3.07	5.66	6.79	9.08	10.00	12.63	13.64	16.29	22.08	24.75	32.66	35.50	37.00
0.25	—	6.05	6.86	8.77	10.60	12.40	13.78	16.70	22.31	24.88	32.54	36.13	—
0.30	3.81	6.17	6.83	8.79	11.21	12.22	13.88	16.94	22.60	24.60	32.60	35.50	—
0.35	—	6.13	6.9	—	11.60	12.00	14.13	17.70	22.50	24.29	—	—	—
0.40	4.27	5.90	7.06	—	11.12	12.39	14.18	18.67	22.43	24.29	32.63	35.00	—
0.45	—	—	7.26	—	10.59	12.60	14.27	19.10	21.90	24.35	—	—	—
0.50	4.29	5.48	7.22	—	10.30	12.76	14.20	19.30	21.60	24.50	33.00	35.00	—

Figura 4.4: Misure sperimentali di dispersione ottenute da Strauch e Dorner lungo la direzione $(1, 0, 0)$ (in coordinate cartesiane). In ascissa è riportato il valore di ξ .

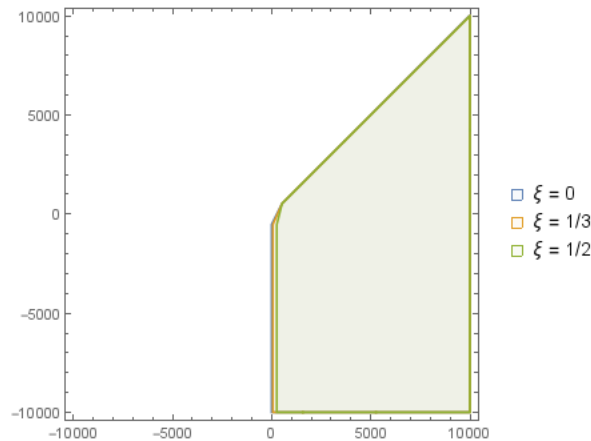


Figura 4.5: Zona di stabilità per alcuni valori di ξ . La variabile α è posta sull'asse delle ascisse mentre β su quello delle ordinate

Il risultato dell'ottimizzazione, svolta numericamente con un programma in Matematica, è il seguente:

$$\alpha = 1061.52$$

$$\beta = -2945.26$$

Determinati i coefficienti α e β , si possono ricavare le relazioni di dispersione per diversi vettori d'onda \mathbf{q} del cristallo.

Nella figura 4.6 sono riportate le migliori curve di dispersione ottenute assieme ai valori sperimentali presi dalla tabella 4.7. Come si vede, il fit è abbastanza povero, in altri termini la modellizzazione a primi vicini non sembra catturare la fisica del problema. In particolare sembra mancare il fenomeno dello splitting dei modi trasversali e longitudinali evidenti nei dati. Questo fenomeno qualitativo non può essere riprodotto semplicemente considerando un numero maggiore di vicini (i secondi, terzi, etc), ma deve necessariamente implicare l'uso di forze a lungo raggio d'azione, come quelle coulombiane. Questo è a prima vista sorprendente dato il carattere covalente e non ionico del legame Si - O.

Nella figura 4.7 sono invece riportate le relazioni di dispersione calcolate con \mathbf{q} che percorre il circuito I-M-L-A segnato in figura 2.6. Come si vede, le varie branche si accordano tra loro in modo molto liscio. Ciò può essere visto come una conferma della bontà dei calcoli numerici.

4.5 Conclusioni

I risultati ottenuti con un modello meccanico a primi vicini sono soddisfacenti da un punto di vista qualitativo, nel senso che riproducono alcune caratteristiche fondamentali delle curve di dispersione. È possibile infatti osservare la presenza delle tre branche acustiche, ovvero le tre curve $\omega(\mathbf{q})$ che vanno a zero al tendere di $|q| \rightarrow 0$, e delle $3N - 3$ branche ottiche.

La figura 4.8 pone a confronto le curve ottenute attraverso il modello meccanico e quelle più precise ottenute in [3].

Fra le cause di queste discrepanze, molto probabilmente quella fondamentale è il fatto che la differenza di elettronegatività fra ossigeno e silicio è piuttosto elevata, pari a 1.54, tale da rendere i legami covalenti Si - O fortemente polari. Questo significa che

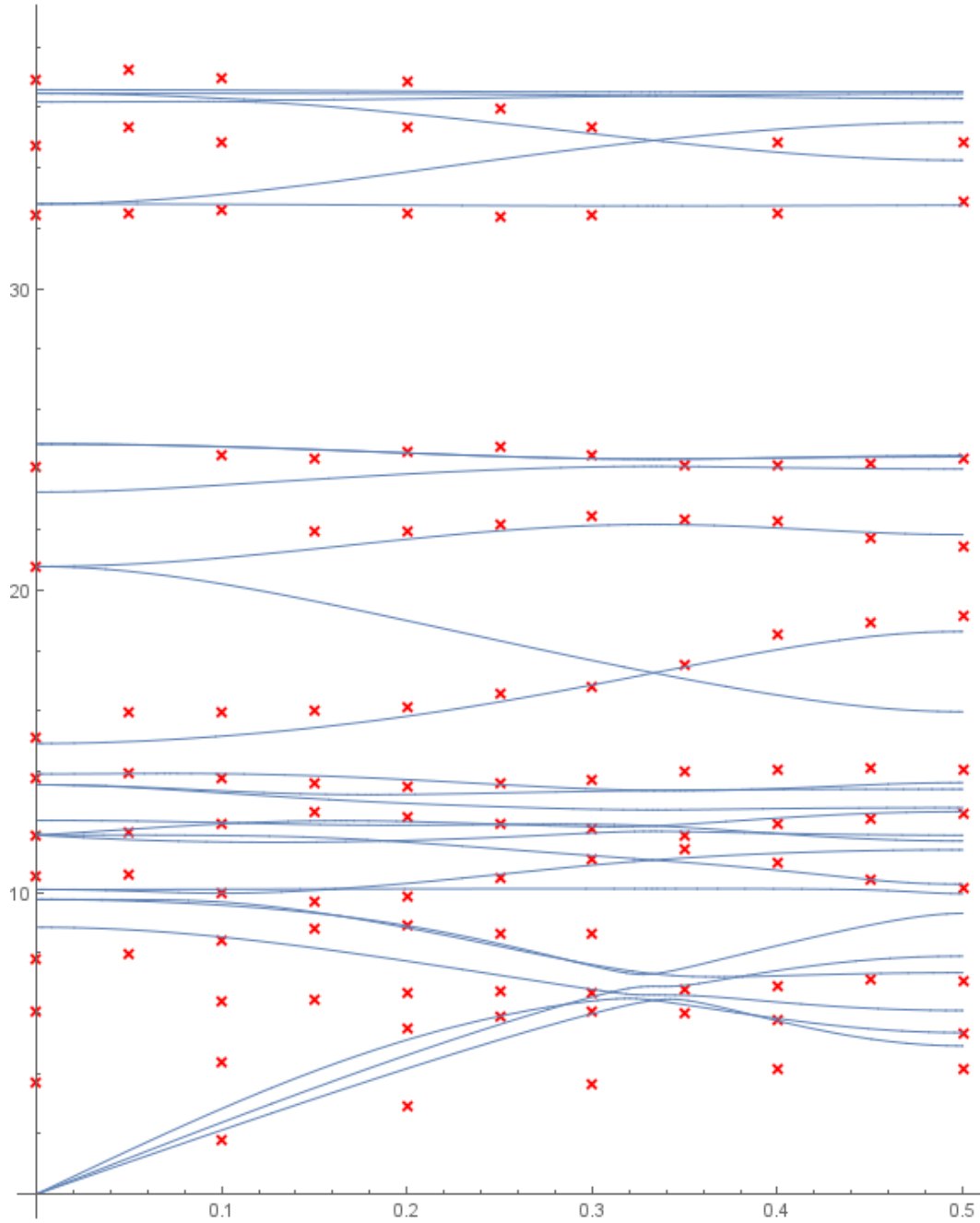


Figura 4.6: Relazioni di dispersione nella direzione $(1, 0, 0)$ in funzione di ξ , con α e β ottimizzati. I punti rossi sono i dati sperimentali forniti da Strauch e Dörner, mentre le curve blu sono riprodotte dal modello meccanico.

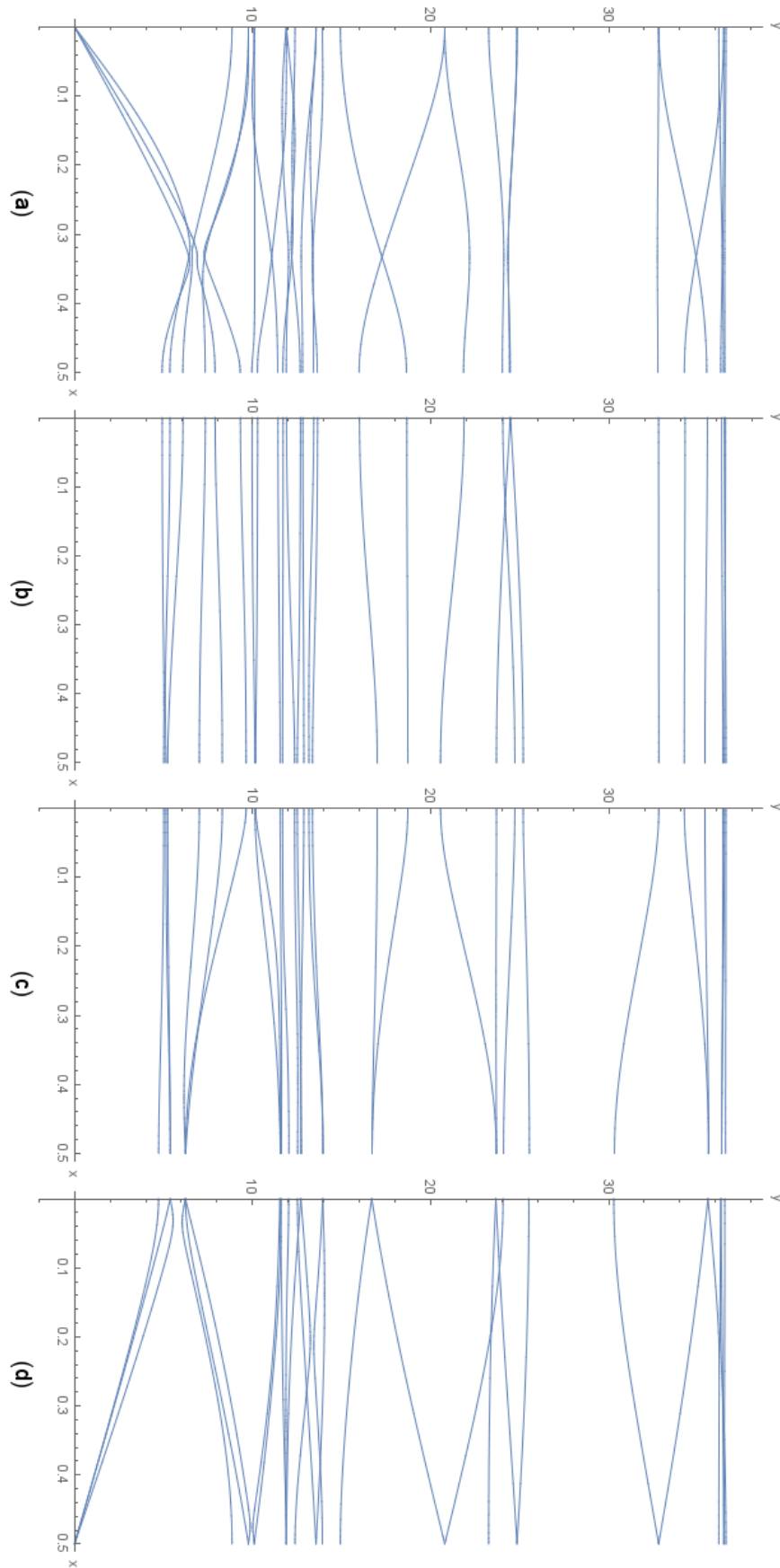


Figura 4.7: Relazioni di dispersione ricavate a partire dal modello meccanico a primi vicini, lungo il percorso Γ -M-L-A- Γ . Si può osservare come i vari grafici si connettano con continuità.

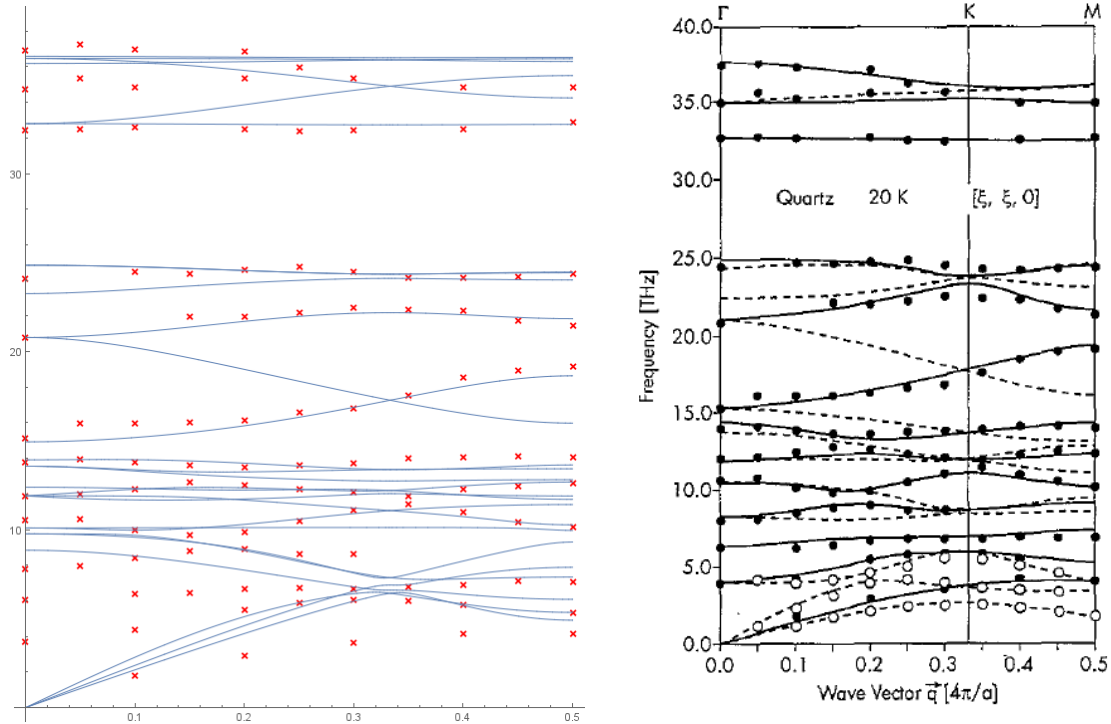


Figura 4.8: Confronto fra le misure sperimentali ottenute da Strauch e Dorner mediante diffusione di neutroni (sinistra) e le curve ricavate dal modello linearizzato sviluppato in questa tesi (destra).

vi è una carica $+2\delta$ localizzata in media su ciascun atomo di silicio e una carica $-\delta$ su ogni atomo di ossigeno. È ragionevole dunque attendersi che fra gli atomi del cristallo si presenti anche un'interazione elettrica che a priori non si può ritenere trascurabile, proprio in virtù dell'elevata differenza di elettronegatività.

Si ritiene interessante proseguire questo lavoro nella direzione di [1], introducendo quindi anche l'interazione elettromagnetica con una propagazione ritardata. Si può ragionevolmente supporre che, come ricavato da Lerosé nel più semplice cristallo di fluoruro di litio, l'aggiunta di un potenziale elettrico ritardato permetta di ricavare l'esistenza di curve polaritoniche anche per il cristallo di quarzo, come in effetti si trova sperimentalmente.

Per riuscire a riprodurre teoricamente questo particolare fenomeno, si dovrà sviluppare un modello linearizzato che tenga conto di tre forze:

- Forze a corto raggio fra primi vicini, come quelle modellizzate nella presente tesi
- Forze elettriche, che si estendono all'infinito ed agiscono con un ritardo dovuto alla propagazione del campo elettrico
- Forza di frenamento, dovuta al fatto che le cariche sono soggette ad irraggiamento, a causa della loro accelerazione.

Se si desidera prevedere con elevata precisione le relazioni di dispersione di un cristallo è necessario tenere conto di molti fattori, quali la localizzazione della carica, la polarizzabilità degli atomi costituenti il cristallo, la natura chimica dei legami (e quindi la forma del potenziale), l'interazione a secondi vicini, etc...

Ma di questi molti fattori solo alcuni sono realmente vitali per comprendere l'aspetto qualitativo. A differenza del caso molto più semplice del Fluoruro di Litio, nel caso del quarzo non si è ancora giunti ad una comprensione sufficiente degli aspetti qualitativi. Ad esempio, nel caso del Fluoruro di Litio, nel lavoro [6] si mostra che pur di prendere un potenziale a secondi vicini opportuno (cioè variando i parametri come in Tabella III) si riescono a riprodurre con estrema precisione i valori sperimentali. Nel caso del quarzo, una tale precisione non è stato possibile ottenerla, anzi non è stato possibile riprodurre nemmeno il comportamento della varie branche per $|\mathbf{q}| \rightarrow 0$, con una precisione migliore del 5%.

Bibliografia

- [1] Alessio Lerose, *On the Born-Huang method for the dispersion curves of ionic crystals*, Università degli studi di Milano, Milano, Tesi triennale, A.A. 2011/2012.
- [2] A. Lerose, A. Sanzeni, A. Carati and L. Galgani, *Classical microscopic theory of polaritons in ionic crystals*
Eur. Phys. J. D **68**, 35 (2014).
- [3] D. Strauch e B. Dorner, *Lattice dynamics of α -quartz: I Experiment*
J. Phys.: Condens. Matter, **5**, 6149 (1993).
- [4] H. Schober, D. Strauch, K. Nutzel e B. Dorner, *Lattice dynamic of α -quartz. II Theory*
J. Phys.: Condens. Matter, **5**, 6155 (1993).
- [5] K. Kihara, *An X-ray study of the temperature dependence of the quartz structure Sample: at $T = 298 K$*
European Journal of Mineralogy, **2**, 63-77 (1990).
- [6] G. Dolling, H.G. Smith, R.M. Nicklow, P.R. Vijayaraghavan, M.K. Wilkinson, Phys. Rev. **168** , 970 (1968).

Ringraziamenti

In queste brevi righe voglio ringraziare tutte le persone che in questi anni mi sono state vicine, supportandomi ed aiutandomi nell'affrontare un corso di studi tanto impegnativo quanto gratificante. Senza di voi questi anni di studio non sarebbero stati gli stessi, grazie di cuore.

Innanzitutto ringrazio il mio relatore per tutto il tempo che mi ha saputo dedicare, seguendomi in questo lavoro. Ho appreso molto in questi mesi, ma soprattutto, ho capito di avere ancora moltissimo da imparare.

Un grazie alla mia famiglia e a tutte le persone che hanno saputo credere in me per aver reso possibile la realizzazione di questo percorso.

Da ultimo, non certo per importanza, voglio esprimere riconoscenza a una persona senza la quale ora non sarei giunto a questo importante traguardo.