

Curs 6

❖ Dinamica rețelei cristaline

• Reteaua cristalină:

- ✓ concentrația de atomi $N_{\text{atom}} \sim 10^{28} \text{ m}^{-3}$;
- ✓ concentrația de electroni $N_{\text{electr}} \sim (10^{10} - 10^{28}) \text{ m}^{-3}$;
- ✓ nuclee: miezuri ionice, de masă M , sarcină $+Ze$, dispuse în structuri 3D stabilizate prin forțe de coeziune specifice, cu proprietăți elastice;
- ✓ electroni: masă m , sarcină e ($e = -1.6 \times 10^{-19} \text{ C}$), liberi sau legați;

$$\checkmark \frac{m}{M} \sim 10^{-3};$$

• ipoteze (aproximații) pentru stările sistemului:

- ✓ sistemul de electroni se adaptează continuu stărilor instantanee ale nucleelor;
- ✓ starea nucleelor depinde de poziția medie a sistemului de electroni;
- ✓ consecință: stările sistemului de electroni, (ψ, E) depind parametric de pozițiile instantanee ale nucleelor - *aproximația adiabatică*.

• Hamiltonianul cristalului:

$$H = H_n + H_{el} = T_n(\vec{R}) + U_n(\vec{R}) + U_{ne}(\vec{r}, \vec{R}) + H_{el}(\vec{r}, \vec{R})$$

unde termenii au semnificațiile:

$$T_n(\vec{R}) = \sum_{\alpha} -\frac{\hbar^2}{2M} \nabla_{\vec{R}_{\alpha}}^2$$

- ✓ reprezintă energia cinetică a nucleelor, (atomi identici, $\alpha = 1 \div N_{\text{atomi}}$);

$$U_n(\vec{R}) = \sum_{\alpha, \beta} (\vec{R}_{\alpha} - \vec{R}_{\beta}) = \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta; \alpha \neq \beta} \frac{(Z_{\alpha} e)(Z_{\beta} e)}{4\pi\epsilon_0 |\vec{R}_{\alpha} - \vec{R}_{\beta}|}$$

- ✓ Reprezintă energia potențială de interacție a nucleelor (aproximația interacției în perechi);

$$U_{ne}(\vec{r}, \vec{R}) = \sum_{\alpha, i} U(\vec{r}_i - \vec{R}_{\alpha}) = \sum_{\alpha} \sum_i \frac{(Z_{\alpha} e) e_i}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{R}_{\alpha}|}$$

✓ Reprezinta energia potentiala de interactie electroni-nuclee;

- Starile proprii ale sistemului de nuclee, $(\varphi_n(\vec{R}), E_n)$.
- Starile proprii ale sistemului de electroni, $(\varphi_e(\vec{r}, \vec{R}), E_e(\vec{R}))$, sunt solutii ale ecuatiei Schrödinger:

$$H_{el}(\vec{r}, \vec{R})\varphi_e(\vec{r}, \vec{R}) = E_e(\vec{R})\varphi_e(\vec{r}, \vec{R})$$

Unde hamiltonianul are expresia:

$$H_{el}(\vec{r}, \vec{R}) = \sum_i -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{\vec{r}_i}^2 + \frac{1}{2} \sum_{i,j;i \neq j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{r}_j|}$$

(energia cinetica si energia potentiala de interactie dintre electroni ($i = 1 \div N_{electr}$)).

- Starile proprii ale cristalului, (ψ, E) sunt solutii ale ecuatiei Schrödinger:

$$H\psi = E\psi$$

$$\psi = \varphi_e(\vec{r}, \vec{R})\varphi_n(\vec{R})$$

❖ Rezolvarea ecuatiei Schrödinger pentru nuclee. Aproximatii

- Starile proprii ale sistemului de nuclee, $(\varphi_n(\vec{R}), E_n)$, solutii ale hamiltonianului cristalului:

$$H(\vec{R}) = \sum_{\alpha} \left(-\frac{\hbar^2}{2M} \nabla_{\vec{R}_{\alpha}}^2 \right) + \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta; \alpha \neq \beta} \frac{(Z_{\alpha}e)(Z_{\beta}e)}{4\pi\epsilon_0 |\vec{R}_{\alpha} - \vec{R}_{\beta}|} + \zeta(\vec{r})$$

Unde termenul $\zeta(\vec{r})$ reprezinta contributia pozitiei medii a sistemului de electroni la energia nucleelor;

✓ aproximatia micilor oscilatii ale miezurilor ionice:

$$\vec{R}_{\alpha}^0 \rightarrow \vec{R}_{\alpha}^0 + \vec{u}_{\alpha}; |\vec{u}_{\alpha}| \ll |\vec{R}_{\alpha}^0|$$

$$U(\vec{R}_{\alpha} - \vec{R}_{\beta}) = U(\vec{R}_{\alpha}^0 - \vec{R}_{\beta}^0 + \Delta\vec{u});$$

$$\Delta\vec{R}_0 = \vec{R}_{\alpha}^0 - \vec{R}_{\beta}^0; \Delta\vec{u} = \vec{u}_{\alpha} - \vec{u}_{\beta}; \Delta\vec{u} \ll \Delta\vec{R}_0$$

- ✓ din dezvoltarea in serie de puteri a energiei potentiale de interactie, se pastreaza inclusiv termenii de ordinul doi, astfel incat:

$$U(\vec{R}_\alpha - \vec{R}_\beta) \approx$$

$$U(\vec{R}_\alpha^0 - \vec{R}_\beta^0) + \Delta\vec{u}[U'(\vec{R}_\alpha - \vec{R}_\beta)]_{\vec{R}_\alpha^0, \vec{R}_\beta^0} + \frac{1}{2}(\Delta\vec{u})^2[U''(\vec{R}_\alpha - \vec{R}_\beta)]_{\vec{R}_\alpha^0, \vec{R}_\beta^0} + \dots$$

- ✓ deoarece la echilibru, forta totala asupra fiecarui nucleu este nula,

$$\left(\frac{\partial U}{\partial \vec{R}_\alpha}\right)_{\vec{R}_\alpha^0} = 0; \left(\frac{\partial U}{\partial \vec{R}_\beta}\right)_{\vec{R}_\beta^0} = 0; [U'(\vec{R}_\alpha - \vec{R}_\beta)]_{\vec{R}_\alpha^0, \vec{R}_\beta^0} = 0$$

se obtine

$$U_n(\vec{R}) = \sum_{\alpha, \beta} U(\vec{R}_\alpha - \vec{R}_\beta) \cong \sum_{\alpha, \beta} U(\vec{R}_\alpha^0 - \vec{R}_\beta^0) + \sum_{\alpha, \beta; \mu, \mu'} A_{\alpha\beta}^{\mu\mu'} u_\alpha^\mu u_\beta^{\mu'}$$

Cu notatia:

$$A_{\alpha\beta}^{\mu\mu'} u_\alpha^\mu u_\beta^{\mu'} = \left(\frac{\partial^2 U(\vec{R}_\alpha - \vec{R}_\beta)}{\partial R_\alpha^\mu \partial R_\beta^{\mu'}} \right)_{\vec{R}_\alpha^0, \vec{R}_\beta^0}; \mu = x, y, z$$

Si rescalarea energiei fata de zero,

$$\sum_{\alpha, \beta} U(\vec{R}_\alpha^0 - \vec{R}_\beta^0) + \zeta(\vec{r}) = 0$$

- Pentru un singur atom β , hamiltonianul devine:

$$H_\beta(\vec{R}) = - \sum_{\alpha, \mu} \frac{\hbar^2}{2M_\alpha} \frac{\partial^2}{\partial^2 R_\alpha^\mu} + \sum_{\alpha; \mu, \mu'} A_{\alpha\beta}^{\mu\mu'} u_\alpha^\mu u_\beta^{\mu'}$$

- ✓ in cazul unui singur vecin, $\alpha = 1$, unidimensional $\mu = x$,

$$H(x) = - \frac{\hbar^2}{2M} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + kx^2$$

- ✓ Sau, daca se introduce operatorul impuls $P_x = -i\hbar\nabla_x$,

$$H(x) = \frac{P_x^2}{2M} + kx^2$$

✓ forta care actioneaza ceilalti atomi asupra unui atom dat:

$$F = -\nabla_x(kx^2) = -k'x$$

este de tip elastic si ii imprima acestuia o miscare oscilatorie cu amplitudinea $u_x \ll x_0$ (x_0 fiind pozitia de echilibru)

- Pentru a trece de la ecuatia Schrödinger la o ecuatie omogena, numita **ecuatie de miscare**, se utilizeaza ecuatiile canonice (in aproximatia coordonatelor normale):

$$\dot{P}_\beta^\mu = -\frac{\partial H}{\partial R_\beta^\mu}; \dot{R}_\beta^\mu = \frac{\partial H}{\partial P_\beta^\mu}$$

✓ Din care se obtine ecuatia de miscare a unui atom:

$$M_\beta \ddot{u}_\beta + \sum_\alpha \frac{\partial^2 U}{\partial R_\alpha^\mu \partial R_\beta^\mu} u_\alpha = 0$$

✓ In cazul unidimensional, $\beta = 1$; $\mu \rightarrow x$,

$$\dot{P}_x = -kx; \dot{x} = \frac{P_x}{M}$$

$$M\ddot{x} + kx = 0$$

- ✓ Dinamica ionului β corelata cu cea a tuturor celorlalti ioni, consta intr-o miscare oscilatorie; solutia ecuatiei de miscare este o **unda caracterizata prin amplitudine, faza, polarizare**.
- ✓ Exista mai multe tipuri (ramuri) de oscilatii normale, indexate cu λ ; pe o ramura, toti atomii oscileaza cu aceeasi frecventa;
- ✓ datorita proprietatilor de simetrie, numai deplasarile atomilor din celula elementara sunt distincte; la trecerea de la o celula la alta, se modifica faza undei care descrie oscilatia;

- ✓ solutia ecuatiei de miscare este elongatia oscilatiei; pentru atomul α , care oscileaza pe directia μ , pe o ramura de vibratie λ , aceasta se poate exprima

$$u_{\alpha}^{\mu} = A_{\lambda}(\vec{q}) \vec{e}_{\lambda}^{\mu}(\vec{q}) e^{i[\vec{q}\vec{R}_{\alpha} - \omega_{\lambda}(\vec{q})t]}$$

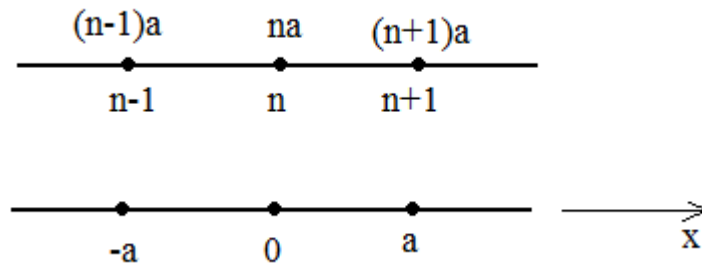
Unde:

- ▲ \vec{q} este vector de unda, descrie directia de propagare;
- ▲ λ indexeaza ramura de vibratie;
- ▲ $A_{\lambda}(\vec{q})$ este amplitudinea oscilatiei pe ramura λ , cu directia de propagare \vec{q} ;
- ▲ $\vec{e}_{\lambda}^{\mu}(\vec{q})$ este vectorul de polarizare, care indica directia de oscilatie (relativa la directia de propagare \vec{q}) a atomului, pe ramura λ ;
- ▲ elongatia oscilatiei unui alt atom β , pe o directia de polarizare p , pe axa μ , este o combinatie lineara de oscilatiile tuturor celorlalti atomi, pe toate celelalte ramuri si pe toate directiile de propagare:

$$u_{\beta p}^{\mu} = \sum_{\vec{q}, \lambda} A_{\lambda}(\vec{q}) e_{\lambda p}^{\mu}(\vec{q}) e^{i[\vec{q}\vec{R}_{\beta p} - \omega_{\lambda}(\vec{q})t]}$$

❖ **Dinamica structurii lineare cu un atom in baza (lantisorul atomic)**

- lantisorul atomic: aranjament liniar periodic de atomi, cu constanta de retea periodicitate a ;



- la $T \neq 0K$, pozitia instantanee a atomului n este $x_n(t) = na + u_n(t)$, unde u_n reprezinta deplasarea fata de pozitia de echilibru datorata fortelor exercitate de atomii vecini.
- dinamica acestui sistem se evalueaza in urmatoarele aproximatii:
 - ▲ miscarea atomilor este una de oscilatie in jurul pozitiei de echilibru;
 - ▲ $|u_n| \ll a$ aproximatia micilor oscilatii;
 - ▲ fortele de interactiune interatomice sunt de tip elastic, $F = \gamma u$, γ fiind constanta elastica;
 - ▲ deplasările u_n sunt solutii ale ecuatiei de miscare particularizata in acest caz (atomi identici):

$$M_n \frac{d^2 u_n}{dt^2} + \sum_{j=1,2} \frac{\partial^2 U(x_n - x_j)}{\partial x_n \partial x_j} u_n u_j = 0$$

$$M \frac{d^2 u_n}{dt^2} + \gamma(u_n - u_{n+1}) + \gamma(u_n - u_{n-1}) = 0$$

- ▲ solutiile ecuatiei de miscare sunt de forma undelor plane progresive:

$$u_n(t) = A e^{i[qna - \omega t]}$$

$$u_{n+1}(t) = A e^{i[q(n+1)a - \omega t]}$$

$$u_{n-1}(t) = A e^{i[q(n-1)a - \omega t]}$$

- ▲ Intr-un aranjament periodic de atomi, energia potentiala de interactie are proprietatea de invarianta la translatie cu perioada structurii, astfel incat:

$$U(x) = U(x + a)$$

$$U(x) = \sum_q U_q e^{iqx}$$

$$U(x + a) = \sum_q U_q e^{iq(x+a)}$$

$$1 = e^{iqa}; qa \in [0, 2\pi]; -\frac{\pi}{a} \leq q < \frac{\pi}{a};$$

▲ Ipoteza: lantisor finit, format din N atomi; din conditiile de ciclicitate,

$$u_0(t) = u_N(t)$$

$$1 = e^{iqNa}; q = \frac{1}{N} \frac{2\pi}{a}$$

Numarul de valori distincte ale lui q este egal cu numarul de atomi (in general cu numarul de baze = numarul de celule unitate din cristal); valorile distincte ale lui q sunt situate in intervalul [0, 2π] (IZB).

▲ Inlocuind forma solutiei in ecuatia de miscare, se obtine:

$$-M\omega^2 = -4\gamma \sin^2 \frac{qa}{2}$$

▲ din care rezulta **relatia de dispersie ω(q):**

$$\omega = \sqrt{\frac{4\gamma}{M}} \left| \sin \frac{qa}{2} \right|$$

Comentariu: evaluarea ω(q) pe domeniul de definitie a lui q:

▲ pentru q = 0 (λ → ∞), ω(q) = 0

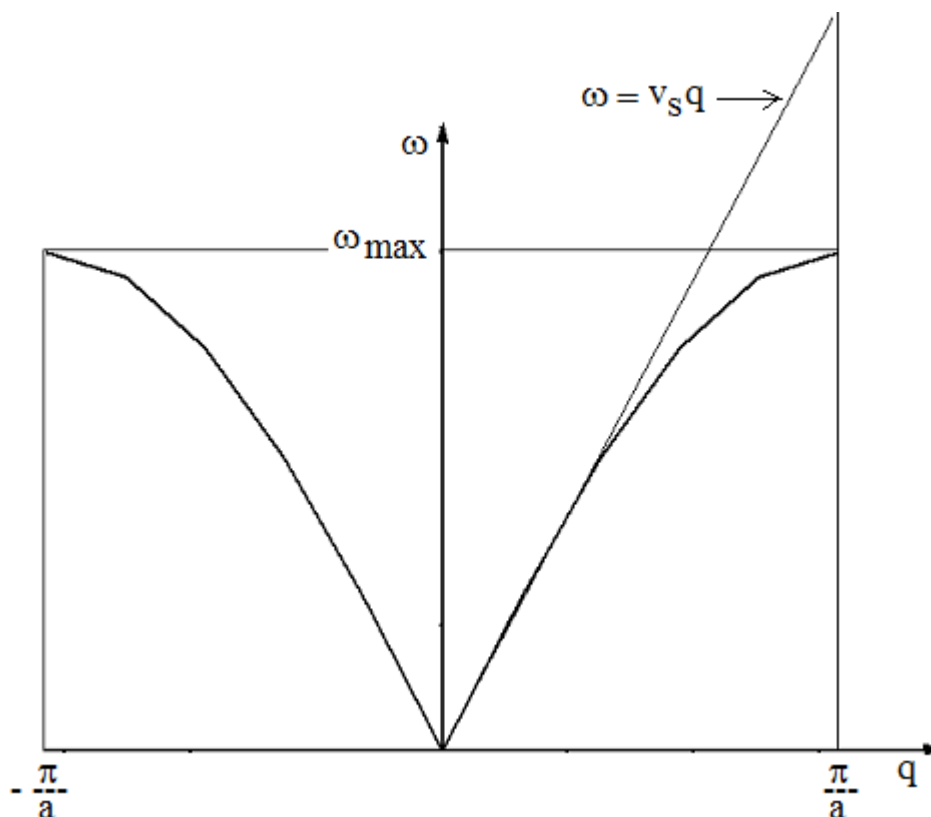
▲ pentru q = ±π/a, ω(±π/a) = √(4γ/M) = ω_{max}

▲ pentru q → 0 (dar q ≠ 0); sin(qa/2) ≅ qa/2;

$$\omega(q) = \frac{qa}{2} \sqrt{\frac{4\gamma}{M}} = a \sqrt{\frac{\gamma}{M}} q = v_s q$$

unde $v_s = a \sqrt{\frac{\gamma}{M}}$ are dimensiuni de viteza, $\left[a \sqrt{\frac{\gamma}{M}} \right] = [\text{m/s}]$, si valorile v_s sunt comparabile cu viteza medie a sunetului in cristal; legea de dispersie este de tip acustic.

▲ reprezentarea grafica:



▲ pentru valori q mari ($q \rightarrow \frac{\pi}{a}$), legea de dispersie $\omega(q) = v_s q$, nu mai este valabila.

- **Viteza de faza. Viteza de grup**

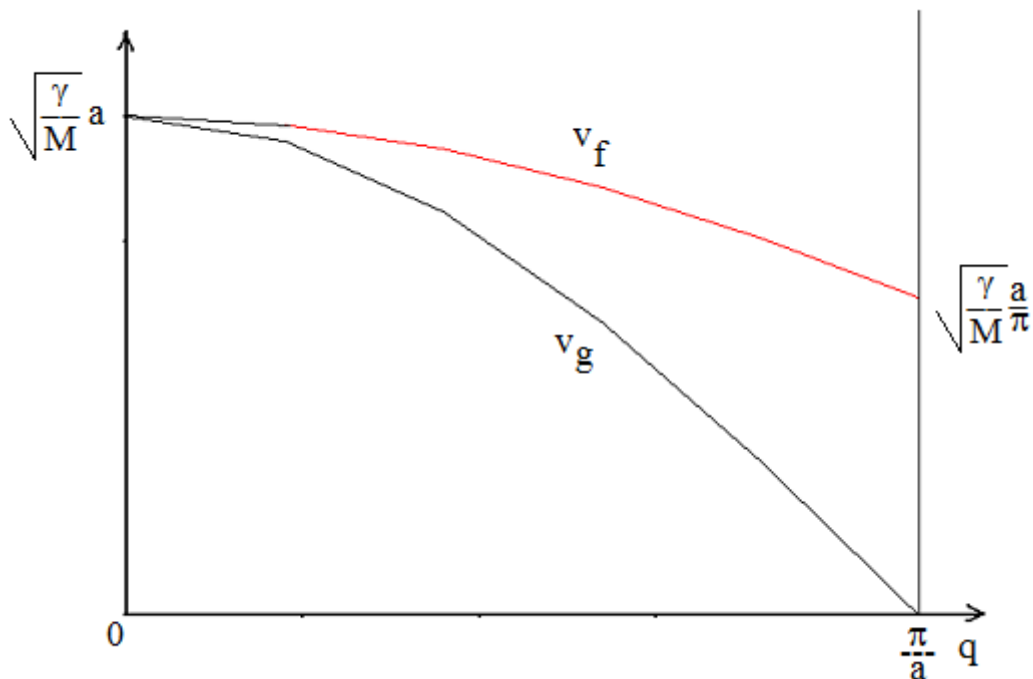
✓ definim viteza de faza v_f a undei:

$$v_f = \frac{\omega}{q} = \sqrt{\frac{4\gamma}{M}} \cdot \frac{a}{2} \cdot \frac{\sin \frac{qa}{2}}{\frac{qa}{2}} = \begin{cases} \sqrt{\frac{\gamma}{M}} \cdot a & \text{ptr. } q = 0 \\ \sqrt{\frac{\gamma}{M}} \cdot \frac{a}{\pi} & \text{ptr. } q = \frac{\pi}{a} \end{cases}$$

✓ definim viteza de grup v_g :

$$v_g = \frac{d\omega}{dq} = \sqrt{\frac{4\gamma}{M}} \cdot \frac{a}{2} \cdot \cos \frac{qa}{2} = \begin{cases} \sqrt{\frac{\gamma}{M}} \cdot a & \text{ptr. } q = 0 \\ 0 & \text{ptr. } q = \frac{\pi}{a} \end{cases}$$

✓ reprezentarea grafica a vitezelor, in IZB:



- ✓ viteza de faza v_f este adecvata pentru o distributie continua de atomi (continuum elastic);
- ✓ viteza de grup v_g este adecvata pentru o distributie discreta de atomi;
- ✓ aproximatia continuumului elastic pentru solid si legea de dispersie de tip acustic, sunt acceptabile numai la vectori de

unda mici ($q \ll \frac{\pi}{a}$) si lungimi de unda mari ($\lambda \gg a$). Pentru $q \rightarrow \frac{\pi}{a}$, legea de dispersie se obtine pentru $v = v_g$, iar ptr. $q = \frac{\pi}{a}$, $v_g = 0$; curba $\omega(q)$ intra perpendicular pe verticala $q = \frac{\pi}{a}$.