

Tema 7 Vibracions nuclears en la xarxa cristal·lina.

Josep Planelles

Departament de Química Física i Analítica, Universitat Jaume I,
Apartat 224, E-12080 Castelló, Spain

Ones viatgeres en una varilla homogènia i en una xarxa atòmica 1D.

La propagació longitudinal en una varilla homogènia ve descrita per l'equació de D'Alembert $\frac{\partial^2 u}{\partial t^2} = \frac{E}{\rho} \frac{\partial^2 u}{\partial x^2}$, on la velocitat de propagació $v = \sqrt{\frac{E}{\rho}}$ és una constant, de manera que, com mostrem en la figura adjunta, la relació entre ω i k és lineal ($v = \omega/k \rightarrow \omega = kv$). En altres paraules, les ones es propaguen sense dispersió.

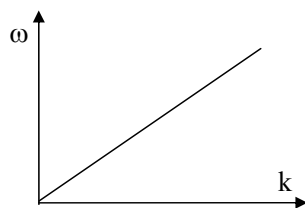


Figure 1: Propagació en un medi homogeni. Relació relació $\omega(k)$ lineal.

Si mirem però l'estructura microscòpica de la varilla observem que, en realitat, no és homogènia, atès que presenta la 'granulositat' dels seus àtoms. De manera simple considerem una cadena d'àtoms idèntics de massa m separats una distància a (distància que anomenem constant de xarxa). Considerem que els àtoms estan units per nuvols electrònics que es comporten com motlles elàstiques de constant de força β .

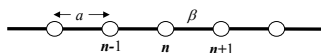


Figure 2: Xarxa 1D. Cadena d'àtoms idèntics de massa m separats una distància a .

Anomenem u_n al desplaçament del n -èssim àtom des de la corresponent posició d'equilibri. Quan la xarxa vibra u_n canvia de valor: $u_n(x, t)$. La força que actua en l'àtom n en un instant és:

$$\begin{aligned} F_n &= \beta(u_{n+1} - u_n) - \beta(u_n - u_{n-1}) \\ \rightarrow m \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} &= \beta(u_{n+1} + u_{n-1} - 2u_n) \end{aligned} \quad (1)$$

Comprovarem ara que $u_n = u_0 e^{i(kx_n - \omega t)}$, on $x_n = an$, és una solució particular de l'equació (1). Amb aquesta finalitat substituïm aquest valor en l'esmentada equació, obtenint:

$$\begin{aligned} -m\omega^2 u_n &= \beta(e^{ika} + e^{-ika} - 2)u_n \\ \rightarrow -m\omega^2 &= 2\beta(\cos ka - 1) = -4\beta \sin^2 \frac{ka}{2} \\ \rightarrow \omega &= \pm 2(\beta/m)^{1/2} \sin \frac{ka}{2} \end{aligned} \quad (2)$$

En altres paraules, $u_n = u_0 e^{i(kx_n - \omega t)}$ és una solució particular de l'equació (1) sota la restricció expressada per l'equació (2). La longitud d'ona d'aquesta solució particular és, recordem, $\lambda = 2\pi/k$. La freqüència és sempre positiva, aleshores k estarà restringida a l'interval $0 < k < 2\pi/a$. Ara be, tot i que també $k > 0$, sol representar-se ω vs. k en l'interval $-\pi/a < k < \pi/a$, com mostrem en la figura 3.

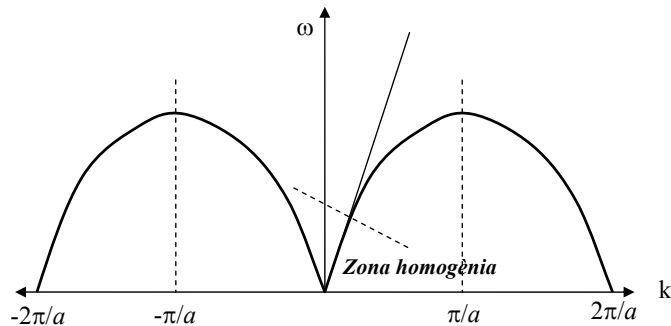


Figure 3: Freqüència ω vs. k en una xarxa atòmica 1D.

La figura 3 mostra que en la regió de valors petits de k (o de llarga longitud d'ona λ) la xarxa atòmica presenta una relació $\omega(k)$ pràcticament lineal, com en la varilla homogènia. En créixer k i fer-se la longitud d'ona λ més petita, l'ona que es propaga comença a sentir la 'granulositat' de la xarxa i la velocitat de propagació passa a ser funció de la freqüència, fins un límit $k = 2\pi/a$, que correspon a una longitud d'ona $\lambda = a$, més enllà de la qual no hi ha propagació (es produeix la condició de ressonància i l'ona viatgera és dispersada).

Calculem les velocitat de propagació de fase $v_f = \omega/k$ i de grup $v_g = d\omega/dk$,

$$v_f = \frac{\omega}{k} = a(\beta/m)^{1/2} \frac{\sin(ka/2)}{(ka/2)} = v_s \left| \frac{\sin(ka/2)}{(ka/2)} \right| \quad (3)$$

$$v_g = \frac{d\omega}{dk} = a(\beta/m)^{1/2} \cos(ka/2) = v_s |\cos(ka/2)|, \quad (4)$$

on hem anomenat $v_s = a(\beta/m)^{1/2}$. Representem en la figura 4 aquestes dues velocitats en funció de k . Si la longitud d'ona λ és gran, cosa que implica una k petita, aleshores, $v_f \approx v_g \approx v_s$. És a dir, les ones es propaguen sense dispersió per la xarxa (límit clàssic o regió d'homogenitat).

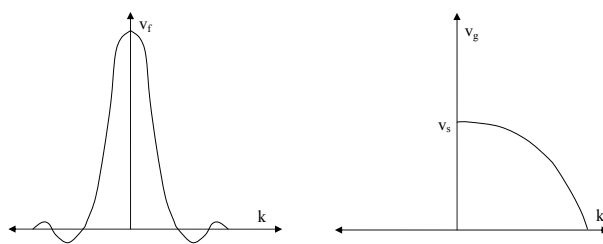


Figure 4: Velocitats de fase i de grup.

La solució general de l'equació (1) serà doncs, amb la restricció descrita per l'eq. (2),

$$u_n = \sum_k A_k e^{i(kan - \omega_k t)}. \quad (5)$$

Ones estacionàries (modes normals) en una xarxa atòmica 1D.

Considerem com abans vibracions longitudinals. Recordem que el modes normals són aquelles coordenades que fan diagonal la matriu de segones derivades de l'energia potencial i permeten considerar el moviment oscil·latori harmònic complex del sistema com una superposició de moviments harmònics simples i independents.

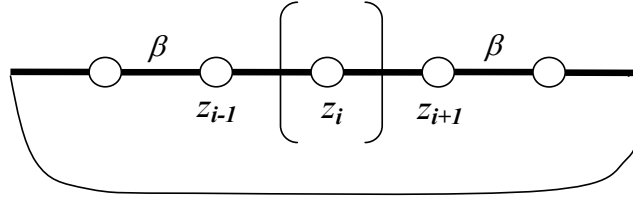


Figure 5: Xarxa atòmica 1D i cel·la unitat (entre parèntesis).

Considerem com indica la Figura 5 una cadena quasi-infinita lineal d'àtoms idèntics que es tanca sobre ella mateix (condició de contorn de von Karman). L'energia potencial del sistema la podem escriure com,

$$V(z_1, z_2, z_3, \dots) = \sum_i \frac{1}{2} \beta (z_{i+1} - z_i)^2 = \frac{\beta}{2} \sum_i (z_{i+1} - z_i)^2 \quad (6)$$

Les primeres derivades resulten,

$$\frac{\partial V}{\partial z_i} = \frac{\beta}{2} [-(z_{i+1} - z_i) + (z_i - z_{i-1})] = \frac{\beta}{2} (z_{i+1} + z_{i-1} - 2z_i) \quad (7)$$

I les segones,

$$\frac{\partial^2 V}{\partial z_j \partial z_i} = \begin{cases} j = i - 1 & -\beta \\ j = i & 2\beta \\ j = i + 1 & -\beta \\ \text{altre } j & 0 \end{cases} \quad (8)$$

Aleshores la matriu de derivades segones resulta

$$\mathbf{V} = \beta \begin{bmatrix} 2 & -1 & 0 & 0 & 0 & \dots & -1 \\ -1 & 2 & -1 & 0 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & -1 & 2 & -1 & 0 & \dots & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & -1 & 2 & -1 \\ -1 & \dots & \dots & \dots & \dots & -1 & 2 \end{bmatrix} \quad (9)$$

Procedim doncs a la seua diagonalització: $\mathbf{V}\mathbf{v} = \varepsilon\mathbf{v}$ que podem reescriure com $(\mathbf{V} - \varepsilon\mathbf{1})\mathbf{v} = 0$. En altres paraules, cal fer zero el determinant $[\mathbf{V} - \varepsilon\mathbf{1}]$. Estudiem casos particulars. Considerem ara per ara que $\beta = 1$ i anomenem $y = 2 - \varepsilon$. Si el nombre d'àtoms de la xarxa és $N = 1$, tenim simplement,

$$[y] = 0 \rightarrow y = 0 \quad (10)$$

Si el nombre d'àtoms de la xarxa és $N = 2$, tenim

$$\begin{bmatrix} y & -1 \\ -1 & y \end{bmatrix} = 0 \rightarrow y^2 - 1 = 0 \quad (11)$$

Si el nombre d'àtoms és $N = 3$,

$$\begin{bmatrix} y & -1 & -1 \\ -1 & y & -1 \\ -1 & -1 & y \end{bmatrix} = 0 \rightarrow y^3 - 3y - 2 = 0 \quad (12)$$

La família de polinomis que obtenim tenen totes les seues solucions acotades en l'interval $[-2, 2]$. Hom pot comprovar (per substitució en els diferents polinomis que van obtenint-se com a resultat d'igualar els determinants a zero) que aquestes solucions són

$$y_i = 2 \cos\left(2\pi \frac{i}{N}\right); \quad i = 1, 2, \dots, N \quad (13)$$

Desfent el canvi $y = 2 - \varepsilon$ i tenim en compte el factor β que multiplica, obtenim les solucions (que anomenem β_i)

$$\beta_i = 2\beta[1 - \cos(\frac{2\pi i}{N})] = 4\beta \sin^2(\frac{\pi i}{N}) \quad (14)$$

on hem fet ús de la relació trigonomètrica $\sin^2 x = (1 - \cos 2x)/2$. Si anomenem $\omega_i = \sqrt{\frac{\beta_i}{m}}$, podem escriure que,

$$\omega_i = 2(\frac{\beta}{m})^{1/2} \sin(\frac{\pi i}{N}) \quad (15)$$

Finalment, tenint en compte que $a = L/N$, $\lambda_i = L/i$ i que $k_i = 2\pi/\lambda_i$, trobem la mateixa relació $\omega(k)$ que havíem trobat en la secció anterior:

$$\omega_i = 2(\frac{\beta}{m})^{1/2} \sin(\pi \frac{L}{\lambda_i} \frac{a}{L}) = 2(\frac{\beta}{m})^{1/2} \sin(\frac{k_i a}{2}). \quad (16)$$

Xarxa lineal biatòmica 1D (xarxa amb base).

Considerem la cadena de molècules biatòmiques que mostra la figura 6. Amb l'objecte de simplificar, assumim que totes les masses són idèntiques.

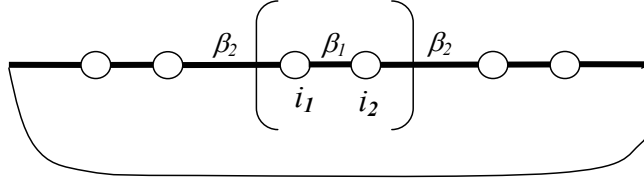


Figure 6: Xarxa atòmica 1D amb base i cel·la unitat (entre parèntesis).

L'energia potencial del sistema serà,

$$V = \sum_i^{\infty} \left[\frac{1}{2} \beta_2 (z_{i,1} - z_{i-1,2})^2 + \beta_1 (z_{i,2} - z_{i,1})^2 + \frac{1}{2} \beta_2 (z_{i+1,1} - z_{i,2})^2 \right] \quad (17)$$

Les primeres derivades resulten,

$$\frac{\partial V}{\partial z_{i1}} = \beta_2 (z_{i,1} - z_{i-1,2}) \cdot 2 - 2\beta_1 (z_{i,2} - z_{i,1}) \quad (18)$$

$$\frac{\partial V}{\partial z_{i2}} = \beta_2 (z_{i+1,1} - z_{i,2}) \cdot 2 + 2\beta_1 (z_{i,2} - z_{i,1}) \quad (19)$$

Aleshores les segons,

$$\frac{\partial^2 V}{\partial z_{i1}^2} = 2(\beta_2 + \beta_1) \quad (20)$$

$$\frac{\partial^2 V}{\partial z_{i2}^2} = 2(\beta_2 + \beta_1) \quad (21)$$

$$\frac{\partial^2 V}{\partial z_{i-1,2} \partial z_{i,1}} = -2\beta_2 \quad (22)$$

$$\frac{\partial^2 V}{\partial z_{i,2} \partial z_{i,1}} = -2\beta_1 \quad (23)$$

$$\frac{\partial^2 V}{\partial z_{i,1} \partial z_{i,2}} = -2\beta_1 \quad (24)$$

$$\frac{\partial^2 V}{\partial z_{i+1,1} \partial z_{i,2}} = -2\beta_2 \quad (25)$$

donen lloc a la matriu de derivades segones

$$\mathbf{V} = 2 \begin{bmatrix} (\beta_1 + \beta_2) & -\beta_1 & 0 & 0 & 0 & \dots & -\beta_2 \\ -\beta_1 & (\beta_1 + \beta_2) & -\beta_2 & 0 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & -\beta_2 & (\beta_1 + \beta_2) & -\beta_1 & 0 & \dots & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & -\beta_2 & (\beta_1 + \beta_2) & -\beta_1 \\ -\beta_1 & \dots & \dots & \dots & \dots & -\beta_2 & (\beta_1 + \beta_2) \end{bmatrix} \quad (26)$$

que procedim a diagonalitzar numèricament per a valor grans del nombre N d'àtoms. Els resultats indiquen que hi ha dues regions on s'agrupen els autovalors formant dues bandes, òptica (superior) i acústica (inferior), com es pot veure en la Figura 7.

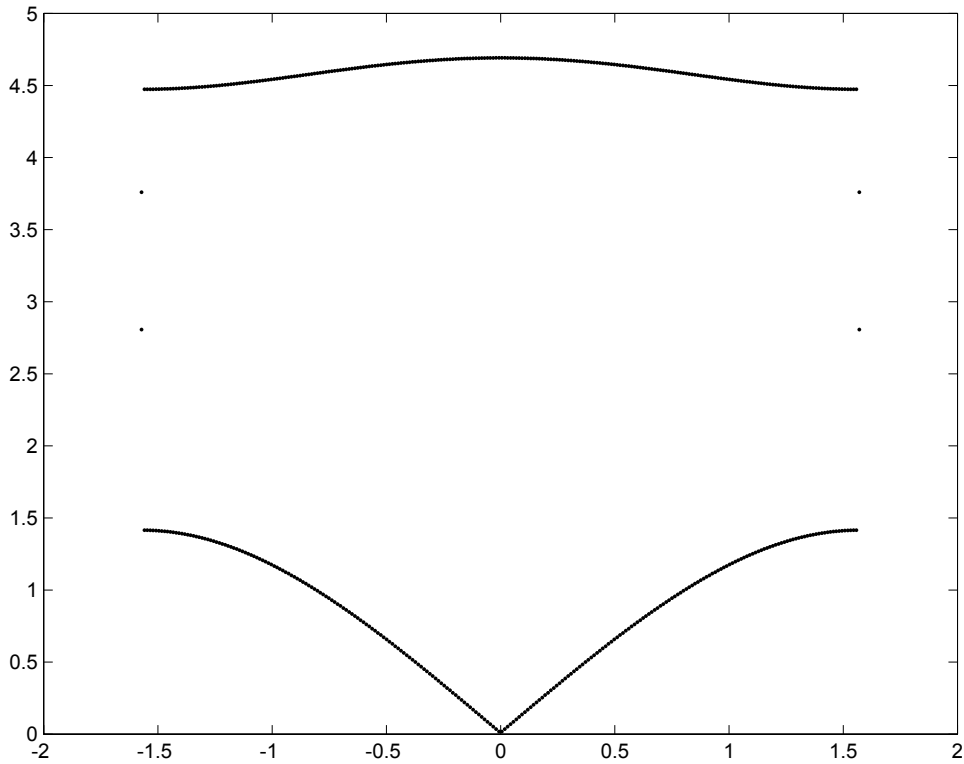


Figure 7: Branques òptica (superior) i acústica (inferior).

Càlcul de les bandes fonòniques òptica i acústica 1D.

En aquesta secció incloem una programació (matlab) que permet obtenir numèricament les bandes fonòniques i representar-les. L'output gràfic d'aquest programeta el podem veure en la figura 7. El programa conté una rutina principal de càlcul (figura 8) i dues auxiliars de representació dels resultats (figura 9).

```
%n (nombre d'equacions) ha de ser parell per al model
% de cadena diatòmica
n=250;
%constants de força
k1=1;k2=10;

%construcció de la matriu

%extradiagonals
di=[ones(n-1,1);0]*(-k1);
for i=2:2:n-1
    di(i)=-k2;
end
ds=[0;ones(n-1,1)]*(-k1);
for i=3:2:n-1
    ds(i)=-k2;
end

%diagonal
d= [ones(n,1)]*(k1+k2);

%boundary conditions
bi= [-k1;zeros((n-1),1)];
bs= [zeros((n-1),1);-k2];

%formació matriu sparse
M=spdiags([bi di d ds bs],[-(n-1),-1,0,1,(n-1)],n,n);

%formació matriu full
MM=full(M);

%diagonalització
[vec,eval]=eig(MM);

%dibuixa autovalors (bandes acústica i òptica)
omega=real(sqrt(diag(eval)));
if k1==k2
    pinta1
else
    pinta2
end
end
```

Figure 8: Programa matlab per al càlcul de les bandes fonòniques òptica i acústica 1D.

```
% pinta1: una única constant
omegal=sort(omega);
omegalb=sort(omegal*(-1))*(-1);
tot=[omegalb;omegal];
abcis=zeros(n,1);
for i=1:2*n
    abcis(i)=-pi/2+(i-1)*pi/(2*n-1);
end
plot(abcis,tot, '.');

% pinta2: dues constants diferents
omega0=sort(omega);
omegal=omega0(1:n/2);
omega2=omega0(n/2+1:n);
omega2b=sort(omega2*(-1))*(-1);
omegalb=sort(omegal*(-1))*(-1);
inf=[omegalb;omegal];
sup=[omega2;omega2b];
aux=[sup,inf];
abcis=zeros(n,1);
for i=1:n
    abcis(i)=-pi/2+(i-1)*pi/(n-1);
end
plot(abcis,aux, '.');
```

Figure 9: Programa matlab per a la representació de les bandes fonòniques òptica i acústica 1D.

Quantificació: l'Hamiltonià fonònic.

L'energia d'un sistema de N partícules en coordenades cartesianes és suma d'energia cinètica i potencial:

$$E = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} m_i \dot{r}_i^2 + V(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N), \quad (27)$$

on amb \dot{r} signifiquem $\frac{dr}{dt}$.

Fem un canvi de variable: anomenem genèricament q_i ($i = 1, 2, \dots, 3N$) les coordenades $q_i = \sqrt{m_i}(\sigma_i - \sigma_i^0)$, amb $\sigma_i = x, y, z$ i σ_i^0 la corresponent coordenada en la posició d'equilibri nuclear. Reescrivim l'equació (27):

$$E = \sum_{i=1}^{3N} \frac{1}{2} \dot{q}_i^2 + V(q_1, q_2, \dots, q_{3N}). \quad (28)$$

Desenvolupem $V(q_1, \dots, q_{3N})$ en sèrie de Taylor fins al terme quadràtic:

$$V(q_1, \dots, q_{3N}) = V(\vec{0}) + \sum_{i=1}^{3N} \left(\frac{\partial V}{\partial q_i} \right)_0 q_i + \frac{1}{2} \sum_{ij} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial q_i \partial q_j} \right)_0 q_i q_j. \quad (29)$$

Definim l'origen d'energies de manera que el mínim de V , i.e. $V(\vec{0})$, siga zero. A la vegada, la condició de mínim de $V(q)$ en les coordenades d'equilibri fa que $\left(\frac{\partial V}{\partial q_i} \right)_0 = 0$. Anomenem $\mathbf{V}_{ij} = \mathbf{V}_{ji} = \left(\frac{\partial^2 V}{\partial q_i \partial q_j} \right)_0$. L'energia, equació (28), amb el potencial harmònic (29) resulta, doncs, expressable en la forma:

$$E = \sum_i \frac{1}{2} \dot{q}_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{ij} \mathbf{V}_{ij} q_i q_j. \quad (30)$$

Com que la matriu de constants de força (\mathbf{V}_{ij}) és simètrica, podrà haver-hi una rotació dels eixos de coordenades (transformació ortogonal de coordenades) amb la qual aquesta matriu resulte diagonal. Anomenem Θ la matriu ortogonal que transforma les coordenades q_i , les quals agrupem en un vector columna \mathbf{q} , en unes noves coordenades Q_i , que agrupem en el vector columna \mathbf{Q} :

$$\mathbf{Q} = \Theta \mathbf{q}. \quad (31)$$

Si derivem (31) respecte del temps, com que la matriu de transformació de coordenades no és cap funció del temps, tenim que:

$$\dot{\mathbf{Q}} = \Theta \dot{\mathbf{q}}. \quad (32)$$

La condició d'ortogonalitat de Θ , ($\Theta^{-1} = \Theta^t$), implica que:

$$\Theta \Theta^t = \Theta^t \Theta = \mathbf{I}. \quad (33)$$

Si expressem l'energia, equació (30), en forma matricial:

$$2E = \dot{\mathbf{q}}^t \dot{\mathbf{q}} + \mathbf{q}^t \mathbf{V} \mathbf{q}, \quad (34)$$

i, seguidament, apliquem l'ortogonalització, tenim:

$$2E = \dot{\mathbf{q}}^t \Theta^t \Theta \dot{\mathbf{q}} + \mathbf{q}^t \Theta^t \Theta \mathbf{V} \Theta^t \Theta \mathbf{q} \quad (35)$$

$$= \dot{\mathbf{Q}}^t \dot{\mathbf{Q}} + \mathbf{Q}^t \Lambda \mathbf{Q}, \quad (36)$$

on Λ és la matriu diagonal $\Theta \mathbf{V} \Theta^t$, transformada de \mathbf{V} .

Com que si $\Theta \mathbf{V} \Theta^t = \Lambda \Rightarrow \mathbf{V} \Theta^t = \Lambda \Theta^t$, podem afirmar que els elements diagonals de Λ són els autovalors de \mathbf{V} , mentre que les columnes de Θ^t són els autovectors.

S'anomenen *modes normals* les coordenades Q_i que permeten escriure l'energia, equació (36), d'aquesta forma tan senzilla. Si efectuem les multiplicacions de matrius l'equació (36) queda:

$$E = \sum_i^{3N} \left(\frac{1}{2} \dot{Q}_i^2 + \frac{1}{2} \Lambda_i Q_i^2 \right) = \sum_i^{3N} \mathcal{H}_i(Q_i) = \sum_i^{3N} E_i. \quad (37)$$

Concloem que aquestes coordenades permeten separar l'energia com a suma d'energies de cada mode normal i considerar el sistema com una superposició d'oscil·ladors.

La corresponent hamiltonià menacoquàntics serà doncs suma d'operadors associats a oscil·ladors harmònics de massa unitat i freqüència $\omega_i = \sqrt{\Lambda_i}$,

$$\hat{\mathcal{H}}_i = \frac{1}{2} \hat{P}_i^2 + \frac{1}{2} \omega_i^2 Q_i^2. \quad (38)$$

Si escrivim els creadors i aniquiladors associats a aquest oscil·lador,

$$a_j^+ = \frac{1}{\sqrt{2\hbar\omega_j}} (\omega_j Q_j + i\hat{P}_j) \quad a_j = \frac{1}{\sqrt{2\hbar\omega_j}} (\omega_j Q_j - i\hat{P}_j) \quad (39)$$

trobem que $\hat{\mathcal{H}}_j = (a_j^+ a_j + 1/2)$. Si redefinim el zero d'energia podem fer desaparèixer la constant 1/2, de manera que l'hamiltonià del sistema queda reduït a:

$$\hat{\mathcal{H}} = \sum_j a_j^+ a_j \quad (40)$$

És costum redefinir les coordenades $q_j = \sqrt{\frac{\omega}{\hbar}} Q_j$ i $\hat{p}_j = -i\hbar \frac{\partial}{\partial q_j}$ de maera que $\hat{\mathcal{H}}_j = \hbar\omega_j (\frac{1}{2}\hat{p}_j^2 + \frac{1}{2}q_j^2) = \hbar\omega_j \hat{\mathcal{H}}_\xi$. Definim aleshores uns nous creadors i aniquiladors $a_j^+ = \frac{1}{\sqrt{2}}(q_j + i\hat{p}_j)$, $a_j = \frac{1}{\sqrt{2}}(q_j - i\hat{p}_j)$, de manera que finalment $\hat{\mathcal{H}} = \sum_j \hbar\omega_j a_j^+ a_j$.