

Dinamica dei nuclei

Tratteremo la dinamica dei nuclei quantisticamente; il problema sarà assimilato a quello del moto di particelle puntiformi di massa ed interazione reciproca data. Per quanto riguarda la determinazione delle forze interagenti fra i nuclei si veda la dispensa sulla trattazione del moto elettronico.

In vicinanza del minimo della funzione potenziale V che descrive l'interazione tra N nuclei, posizione di equilibrio, è possibile espandere la funzione potenziale in serie di Taylor e tenere conto del fatto che le derivate prime sono nulle per ottenere la nota approssimazione armonica:

$$V(x) = V_0 + \frac{K}{2}x^2$$

per il moto descritto da una sola variabile spaziale e più in generale

$$V(x) = V_0 + \frac{1}{2}\bar{x}Kx$$

dove x è il vettore di dimensione $3N$ che descrive lo spostamento di N nuclei dalla posizione di equilibrio e

$$K_{ij} = \frac{\partial^2 V}{\partial x_i \partial x_j}$$

è la matrice che descrive le forze di interazione tra i nuclei.

Per motivi didattici risolveremo prima il problema del moto monodimensionale. L'equazione di Schrödinger associata sarà:

$$\left(\frac{P}{2}p^2 + \frac{K}{2}x^2 \right) \psi_i = H\psi_i = \epsilon_i \psi_i$$

dove abbiamo indicato con P l'inverso della massa associata all'oscillatore armonico. Possiamo passare a nuovi operatori:

$$\begin{aligned} \eta^+ &= ax - ibp & \Rightarrow & \eta^+ \eta^- = a^2 x^2 + b^2 p^2 - ba\hbar \\ \eta^- &= ax + ibp & & \eta^- \eta^+ = a^2 x^2 + b^2 p^2 + ba\hbar \end{aligned} \quad (1)$$

e scegliendo $b = \sqrt[4]{K/4P}$ e $a = \sqrt[4]{P/4K}$

$$\begin{aligned} \frac{\hbar\omega}{2}(\eta^+ \eta^- + \eta^- \eta^+) &= H \\ \eta^- \eta^+ - \eta^+ \eta^- &= \hbar \end{aligned}$$

dove abbiamo posto $\omega = \sqrt{KP}$.

Gli operatori η^+ e η^- sono dotati di utili proprietà di commutazione con l'hamiltoniana:

$$\begin{aligned} [H, \eta^+] &= \hbar\omega[\eta^+ \eta^-, \eta^+] = \hbar\omega(\eta^+ \eta^- \eta^+ - \eta^+ \eta^+ \eta^-) = \hbar\omega\eta^+ \\ [H, \eta^-] &= \hbar\omega[\eta^+ \eta^-, \eta^-] = \hbar\omega(\eta^+ \eta^- \eta^- - \eta^- \eta^+ \eta^-) = -\hbar\omega\eta^- \end{aligned}$$

pertanto

$$\begin{aligned} H\eta^+ &= \eta^+ H + \hbar\omega\eta^+ \\ H\eta^- &= \eta^- H - \hbar\omega\eta^- \end{aligned}$$

Si può meglio comprendere l'azione dei due nuovi operatori esplicitandola sulle autofunzioni di H ; sia $H\psi = \epsilon\psi$, allora:

$$\begin{aligned} H\eta^+\psi &= \eta^+(H + \hbar\omega)\psi = (\epsilon + \hbar\omega)\eta^+\psi \\ H\eta^-\psi &= \eta^-(H - \hbar\omega)\psi = (\epsilon - \hbar\omega)\eta^-\psi \end{aligned}$$

ovvero $\eta^\pm\psi$ è ancora autofunzione di H con autovalore $\epsilon \pm \hbar\omega$. Per tale motivo gli operatori η^+ e η^- vengono detti rispettivamente operatore di salita o creazione ed operatore di discesa o distruzione. Tuttavia l'hamiltoniana armonica essendo somma di quadrati ha uno spettro definito positivo, pertanto esiste una funzione ψ_0 di energia minima tale che $\eta^-\psi_0 = 0$. L'autovalore dell'energia per tale funzione è:

$$\epsilon_0 = \frac{\langle 0|H|0\rangle}{\langle 0|0\rangle} = \frac{\langle 0|\hbar\omega(\frac{1}{2} + \eta^+\eta^-)|0\rangle}{\langle 0|0\rangle} = \frac{\hbar\omega}{2}$$

pertanto lo spettro dell'hamiltoniana armonica consiste di tutti i valori della forma $\epsilon_i = \hbar\omega(1/2 + i)$ a partire da $i = 0$. L'uguaglianza della distanza tra i livelli suggerisce di riconsiderare formalmente il sistema in termini di un singolo stato suscettibile di occupazione da parte di particelle non interagenti, detti fononi. E' anche evidente che $\eta^+\eta^-|i\rangle = i|i\rangle$, pertanto l'operatore $\eta^+\eta^-$ restituisce il numero di occupazione dello stato fononico di energia $\hbar\omega$ associato all'oscillatore armonico.

Calcoliamo gli elementi matriciali di η^+ e η^- :

$$\begin{aligned} \langle i|\eta^+\eta^-|i\rangle &= i\langle i|i\rangle = \langle \eta^-i|\eta^-i\rangle \Rightarrow \eta^-|i\rangle = \sqrt{i}|i-1\rangle \\ \langle i|\eta^-\eta^+|i\rangle &= \langle i|\eta^+\eta^- + 1|i\rangle = \langle \eta^+i|\eta^+i\rangle \Rightarrow \eta^+|i\rangle = \sqrt{i+1}|i+1\rangle \end{aligned}$$

Per ottenere la forma delle funzioni d'onda possiamo approfittare della relazione

$$\eta^-|0\rangle = 0 \Rightarrow \left(\frac{\partial}{\partial x} + \sqrt{\frac{K}{P}}x \right) \psi_0 = 0$$

la cui soluzione è

$$\psi_0 = \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}} e^{-\alpha x^2} \quad \alpha = \sqrt{\frac{D}{4P}}$$

da ψ_0 attraverso la relazione

$$\eta^+ = \sqrt{\frac{4D}{P}}x - \eta^-$$

si possono ottenere le autofunzioni di indice arbitrario per ricorrenza:

$$\psi_{i+1} = \sqrt{\frac{4D}{P}}x\psi_i - \sqrt{i}\psi_{i-1}.$$

Notiamo incidentalmente che la conoscenza della forma delle funzioni $|i\rangle$ nello spazio delle posizioni spesso non è richiesta. Per esempio, il valore di aspettazione dell'operatore x , coinvolto nel calcolo del momento dipolare e delle probabilità di transizione per l'eccitazione elettromagnetica, può essere più semplicemente calcolato:

$$\sqrt{\frac{4D}{P}}x = \eta^+ + \eta^- \Rightarrow \langle i|x|j\rangle = \sqrt{\frac{P}{4D}}(\sqrt{j}\delta_{i,j-1} + \sqrt{j+1}\delta_{i,j+1})$$

e mostra come l'interazione dell'oscillatore armonico con la radiazione elettromagnetica richieda che la variazione del numero quantico dell'oscillatore armonico vari di una unità in seguito all'assorbimento o all'emissione di un fotone.

Passiamo ora alla soluzione del problema dell'oscillatore armonico a più gradi di libertà. Possiamo lasciare parzialmente immutata la notazione del problema, l'hamiltoniana

$$\left(\bar{p} \frac{P}{2} + \bar{x} \frac{K}{2} x \right) \psi = H \psi$$

dove P è la matrice diagonale delle masse associate a ciascuno dei gradi di libertà dell'oscillatore armonico. Adesso η^\pm , x e p sono vettori di dimensione $3N$, la trasformazione (1) va pertanto intesa nel senso più generale di una trasformazione lineare in questo spazio:

$$\begin{aligned} \eta^+ &= ax - ibp \\ \eta^- &= ax + ibp \end{aligned} \Leftrightarrow \begin{aligned} \eta_m^+ &= \sum_n a_{mn} x_n + ib_{mn} p_n \\ \eta_m^- &= \sum_n a_{mn} x_n - ib_{mn} p_n \end{aligned}$$

la cui inversa è

$$\begin{aligned} x &= \frac{1}{2} a^{-1} (\eta^+ + \eta^-) = c(\eta^+ + \eta^-) \\ p &= \frac{i}{2} b^{-1} (\eta^+ - \eta^-) = id(\eta^+ - \eta^-) \end{aligned}$$

Ricordiamo che gli operatori x e p verificano le relazioni di commutazione $[x_m, p_n] = i\hbar \delta_{mn}$, la relazione di indeterminazione vale cioè in effetti solo per operatori associati allo stesso grado di libertà. In analogia a quanto già fatto per il caso unidimensionale, imponremo condizioni analoghe sugli operatori η^\pm , ovvero

$$[\eta_m^-, \eta_n^+] = 2i \sum_{p,q} (a_{mp} x_p b_{nq} p_q - b_{mq} p_q a_{np} x_p) = 2\hbar \sum_{p,q} a_{mp} b_{nq} \delta_{pq} = -2\hbar \sum_p a_{mp} b_{np} = 2\hbar a \bar{b}$$

e ponendo $2a\bar{b} = I$ otterremo $[\eta_m^-, \eta_n^+] = \hbar \delta_{mn}$. Riscriviamo ora la funzione hamiltoniana in funzione di η^\pm :

$$H = \frac{1}{2} (\bar{p} P p + \bar{x} K x) = \frac{1}{2} ((\bar{\eta}^+ + \bar{\eta}^-) \bar{c} P c (\eta^+ + \eta^-) - (\bar{\eta}^+ - \bar{\eta}^-) \bar{d} K d (\eta^+ - \eta^-))$$

ovvero

$$H = \frac{1}{2} (\bar{\eta}^+ (\bar{c} P c - \bar{d} K d) \eta^+ + \bar{\eta}^- (\bar{c} P c - \bar{d} K d) \eta^- + \bar{\eta}^+ (\bar{c} P c + \bar{d} K d) \eta^- + \bar{\eta}^- (\bar{c} P c + \bar{d} K d) \eta^+)$$

A condizione che poniamo $\bar{c} P c - \bar{d} K d = 0$, otterremo analogamente al caso monodimensionale

$$H = \frac{1}{2} (\bar{\eta}^+ (\bar{c} P c + \bar{d} K d) \eta^- + \bar{\eta}^- (\bar{c} P c + \bar{d} K d) \eta^+)$$

Anche la condizione è analoga, essendo $2c\bar{d} = I$, $a = 2\bar{d}$, $b = 2\bar{c}$ avremo infatti:

$$\begin{aligned} 4P &= \bar{b} b K \bar{b} b & 4P &= K b^4 \\ 4K &= \bar{a} a P \bar{a} a & 4K &= P a^4 \end{aligned}$$

abbiamo affiancato a destra le relazioni ottenute unidimensionalmente per permettere di coglierne meglio le analogie.

Inoltre possiamo sempre scegliere a o b in modo che sia

$$\bar{c} P c = \bar{d} K d = \Omega$$

con Ω diagonale e positiva. Inoltre

$$\bar{c} P c \bar{d} K d = \bar{c} P K d = d^{-1} P K d = \Omega^2$$

gli autovalori di Ω sono pertanto le radici degli autovalori, necessariamente positivi di PK , ancora una volta in analogia al caso unidimensionale, dove ottenevamo $\omega = \sqrt{PK}$.

Abbiamo pertanto perseguito quanto ci proponevamo, cioè il disaccoppiamento dell'hamiltoniana del sistema in una somma di termini indipendenti, con la forma di oscillatori armonici monodimensionali:

$$H = \frac{1}{2} \sum_m \eta_m^+ \omega_m \eta_m^- + \eta_m^- \omega_m \eta_m^+$$

Ciascuno di tali oscillatori si può trovare indipendentemente dagli altri su un livello energetico di indice arbitrario k_m assumendo l'energia

$$\epsilon_m = \hbar \omega_m \left(\frac{1}{2} + k_m \right)$$

e l'energia complessiva del sistema sarà la somma delle energie dei singoli oscillatori. Possiamo anche dare un significato ai vettori definiti dalla matrice di trasformazione a ,

$$x_m = a_{mn} x_n$$

essi descrivono i modi normali di vibrazione, cioè moti del sistema in cui tutti gli atomi si muovono sincronamente. Se la matrice K contiene solo forze interne al sistema, alcuni dei valori ω_i così trovati risulteranno nulli e gli autovettori corrispondenti saranno una rappresentazione dei gradi di libertà traslazionali e rotazionali del sistema.

Consideriamo ora un sistema caratterizzato da simmetria traslazionale. Affrontiamo per semplicità il caso monodimensionale e, per iniziare, la cella elementare sia di dimensione a e contenga un solo nucleo di massa inversa P . ξ_n denoti lo spostamento del nucleo della cella elementare n dalla posizione di equilibrio an . Pertanto la soluzione del problema consiste nel determinare le equazioni temporali per l'insieme di tutti gli ξ_n . Sia inoltre K la costante di forza che caratterizza le interazioni tra nuclei vicini, e pertanto l'energia potenziale del sistema abbia la forma:

$$V = \sum_n \frac{K}{2} (\xi_n - \xi_{n-1})^2$$

Introduciamo condizioni periodiche al contorno sulle soluzioni del problema, nella forma $\xi_{n+N} = \xi_n$ con N intero da stabilire in maniera che l'imposizione delle condizioni al contorno non muti significativamente la natura delle soluzioni.

La fisica ondulatoria classica suggerisce di cercare le soluzioni nella forma di onde stazionarie di lunghezza d'onda massima Na . Introduciamo perciò le coordinate collettive A_m :

$$A_m = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{n=1}^N \xi_n e^{i \frac{2\pi}{N} mn},$$

la trasformazione così introdotta ha la proprietà:

$$\sum_n e^{i \frac{2\pi}{N} pn} e^{i \frac{2\pi}{N} qn} = N \delta_{p+q}$$

che permette di invertire facilmente la trasformazione:

$$\xi_n = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_m A_m e^{-i \frac{2\pi}{N} mn}.$$

E' ora necessario riscrivere l'energia potenziale in termini delle coordinate collettive:

$$\begin{aligned} V &= \sum_n \frac{D}{2} \left(\frac{1}{\sqrt{N}} \sum_m A_m e^{-i \frac{2\pi}{N} mn} - \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_m A_m e^{-i \frac{2\pi}{N} m(n-1)} \right)^2 \\ &= \frac{D}{2N} \sum_{n,m,m'} A_m A_{m'} \left(e^{-i \frac{2\pi}{N} (m+m')n} + e^{-i \frac{2\pi}{N} (m+m')(n-1)} - e^{-i \frac{2\pi}{N} (mn+m'(n-1))} - e^{-i \frac{2\pi}{N} (m(n-1)+m'n)} \right) \\ &= \frac{D}{2} \sum_m A_m A_{-m} \left(2 - e^{i \frac{2\pi}{N} m} - e^{-i \frac{2\pi}{N} m} \right) = \sum_m A_m A_{-m} \frac{D_m}{2} \end{aligned}$$

dove $D_m = D(2 + 2\cos(2\pi m/N))$. In più, affinché la soluzione sia reale deve essere $A_m = A_{-m}$. Pertanto, nella base A , l'energia potenziale si esprime come una somma di termini indipendenti.

Gli operatori B_m definiti dalla trasformazione:

$$B_m = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{n=1}^N p_n e^{-i\frac{2\pi}{N}mn},$$

sono coniugati degli operatori A_m , cioè verificano la relazione $[B_m, A_n] = i\hbar\delta_{m,n}$. Pertanto abbiamo ridotto l'hamiltoniana del sistema nella forma:

$$H = \sum_n \frac{P}{2} B_n^2 + \frac{D_n}{2} A_n^2$$

dove B ed A verificano le stesse relazioni formali di p ed x . Pertanto il sistema è caratterizzato da un insieme di N oscillatori indipendenti di energia o frequenza di eccitazione $\omega_n = \sqrt{D_n P}$. L'andamento delle frequenze in funzione del vettore d'onda $k = \frac{2\pi}{a} \frac{n}{N}$ è detto curva di dispersione.

Se la cella elementare contiene g nuclei, per ogni valore del vettore d'onda k bisognerà risolvere il problema:

$$\left(B_n^T \frac{P}{2} B_n + A_n^T \frac{D_n}{2} A_n \right) \psi_i = H \psi_i$$

di dimensionalità g ed analogo a quello già risolto per il moto nucleare nelle molecole traslazionalmente libere. Corrispondentemente la curva di dispersione sarà caratterizzata da g rami.

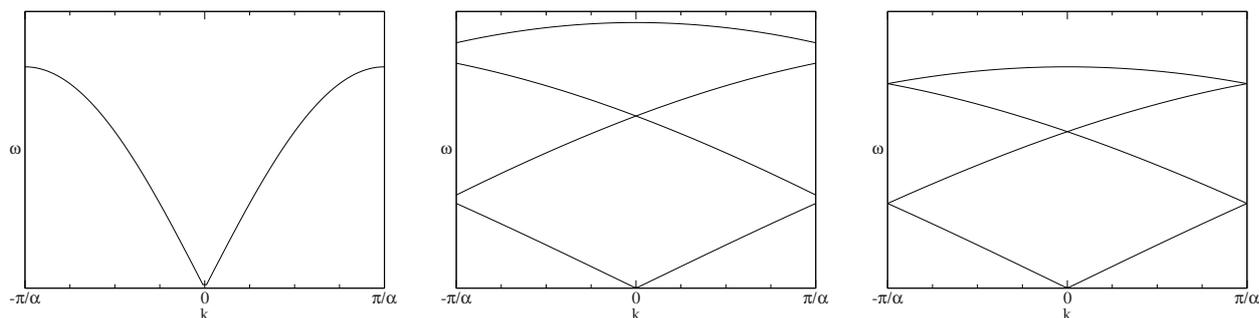


fig.1 da sinistra a destra curve di dispersione per: una cella elementare monoatomica, una cella elementare tetraatomica, una cella elementare di quattro atomi uguali

Esiste sempre un ramo della curva di dispersione delle vibrazioni di un cristallo che passa per l'origine. Poichè l'andamento di tale ramo corrisponde a quello previsto per la curva di dispersione della propagazione sonora nei mezzi elastici, tale ramo è detto acustico. Una analisi delle coordinate normali associate ai fononi acustici mostrano come questi corrispondano ad un moto dei nuclei della cella elementare nella stessa direzione. L'analogia con la fattorizzazione dei gradi di libertà rototraslazionali nelle molecole isolate è completa.

Gli altri rami, detti ottici perchè attivi nell'infrarosso purchè la simmetria della distribuzione di carica della cella elementare lo consenta, corrispondono ai gradi di libertà vibrazionali nelle molecole, rappresentano cioè variazioni della geometria interna della cella elementare.

E' ovviamente necessario che le proprietà della descrizione delle vibrazioni del cristallo non varino quando si passa da una cella elementare ad un multiplo della stessa. Come mostrato in figura, i rami della curva di dispersione diventano degeneri agli estremi della cella elementare dello spazio reciproco quando i nuclei hanno la stessa massa. Difatti, a causa dell'invarianza dei vettori del reticolo reciproco per traslazione tramite i vettori di base dello stesso, i grafici a sinistra ed a destra di figura 1 sono solo una diversa rappresentazione della medesima curva di dispersione.

In un cristallo tridimensionale, ad ogni atomo sono associati tre gradi di libertà. La soluzione del problema del moto dei nuclei porta in tal caso a $3g$ rami, di cui 3 acustici.

Determiniamo ora il contributo dei gradi di libertà vibrazionali alla termodinamica del sistema. Gli stati energetici del sistema sono descritti da tanti indici quanti sono gli oscillatori indipendenti che lo compongono

$$E = \sum E_n = \sum_n \omega_n (i_n + 1/2)$$

poichè il numero di fononi non si conserva, ci conviene applicare l'insieme canonico, è possibile mostrare come ciò equivalga a porre identicamente nullo il potenziale chimico dei fononi in un grancanonico. Otteniamo:

$$\beta F = \sum_n \ln \sum_{i=0}^{\infty} e^{-\beta \omega_n i}$$

tutte le funzioni termodinamiche additive fattorizzano pertanto in una somma sui vari modi vibratorii normali, dato che questi sono meccanicamente e statisticamente indipendenti. Calcoliamo pertanto le funzioni termodinamiche E e C_V per un oscillatore generico di frequenza armonica ω .

$$E = \frac{\sum_i \omega (i + \frac{1}{2}) e^{-\beta \omega (i+1/2)}}{\sum_i e^{-\beta \omega (i+1/2)}} = \frac{\partial}{\partial \beta} \ln(1 - e^{-\beta \omega}) + \frac{\omega}{2} = \omega \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{e^{\beta \omega} - 1} \right)$$

Con una definizione di C_V adatta all'uso in termodinamica statistica:

$$C_V = \frac{\partial E}{\partial (1/\beta)} = \frac{\beta^2 \omega e^{\beta \omega}}{e^{\beta \omega} - 1}$$

Quindi, in generale, per calcolare E e C_V è necessario conoscere l'andamento delle curve di dispersione. Alle alte temperature tuttavia il comportamento del solido è più semplice, infatti abbiamo:

$$\begin{aligned} E_{\beta \omega \ll 1} &= 1/\beta \\ C_{V \beta \omega \ll 1} &= 1 \end{aligned}$$

Pertanto, E e C_V sono in queste condizioni legati solo alla densità di vibratorii del cristallo, che è tre volte la densità del numero di nuclei. A temperature sufficientemente basse che il contributo dei rami ottici possa essere trascurato, invece, in considerazione dell'andamento lineare limite della curva di dispersione dei fononi acustici, si ha:

$$\beta F_{\beta \omega_o \gg 1} = \sum_n^{\text{acustici}} \ln \left(\frac{1}{1 - e^{-\beta \omega_n}} \right) = \frac{NV}{(2\pi)^3} \int \ln \left(\frac{1}{1 - e^{-\beta \omega(k)}} \right) dk$$

dove ω_o designa il limite inferiore della banda di dispersione dei fononi ottici. Poichè in questo regime è $\omega = vk$, dove

$$v = \left(\frac{\partial \omega}{\partial k} \right)_{k=0}$$

è anche la velocità di propagazione del suono nella direzione di k ed estendendo il volume di integrazione ad infinito approfittando del peso statistico nullo delle onde d'alta frequenza, possiamo risolvere l'integrale ottenendo

$$\beta F = -\frac{VN\pi^2}{30v^3\beta^3}$$

e di conseguenza

$$\begin{aligned} E &= \frac{V\pi^2 N}{10v^3\beta^4} \\ C_V &= \frac{2\pi^2}{5V^3\beta^3} \end{aligned}$$