

# Tecniche sperimentali per l'indagine della dinamica vibrazionale nei cristalli: una panoramica generale

F Piazza

*Dipartimento di Fisica, Via G. Sansone 1, Polo scientifico, 50019 Sesto F.no (FI) Italy*

17 dicembre 2001

## Indice

|          |  |           |
|----------|--|-----------|
| <b>1</b> | <b>Introduzione</b>  | <b>1</b>  |
| 1.1      | Interazione di neutroni, raggi X ed elettroni con la materia . . . . .   | 2         |
| 1.2      | Scattering anelastico . . . . .  | 2         |
| <b>2</b> | <b>Lo scattering anelastico di neutroni</b>  | <b>3</b>  |
| 2.1      | Sorgenti e rivelatori di neutroni . . . . .  | 3         |
| 2.2      | Il <i>triple-axis spectrometer</i> . . . . .   | 3         |
| 2.3      | Determinazione degli spettri fononici . . . . .  | 5         |
| <b>3</b> | <b>Scattering elastico di neutroni: la misura degli spostamenti quadratici medi atomici</b>                            | <b>6</b>  |
| <b>4</b> | <b>La spettroscopia Mössbauer</b>  | <b>8</b>  |
| 4.1      | L'effetto Mössbauer . . . . .  | 8         |
| 4.2      | Calcolo della frazione Mössbauer $f$ . . . . .   | 10        |
| 4.3      | Determinazione dello spostamento quadratico medio mediante il metodo dell'area di assorbimento . . . . .               | 10        |
| <b>5</b> | <b>Dinamica vibrazionale di superconduttori ad alta <math>T_c</math>: studi Mössbauer e di diffrazione di neutroni</b> | <b>11</b> |
| <b>6</b> | <b>Scattering inelastico di fotoni: spettroscopia Raman e infrarossa</b>   | <b>12</b> |

## 1 Introduzione

In questa relazione cercherò di descrivere le principali tecniche sperimentali usate in fisica dello stato solido per lo studio della dinamica vibrazionale dei cristalli. Dopo una breve introduzione, ogni paragrafo sarà dedicato a una diversa tecnica, di cui cercherò di evidenziare gli ambiti specifici di applicazione oltre ai principali limiti e vantaggi. Un piccolo cappello riguardante fondamenti di teoria esposti in modo elementare ma chiaro fungerà da introduzione in ciascun caso, mentre il resoconto di un particolare studio di rilevanza nell'ambito della superconduttività ad alta temperatura chiuderà, a titolo di esempio, ognuna di tali piccole monografie.

Una precisazione di natura semantica: in questa relazione useremo indifferentemente la parola inglese *scattering* e la parola italiana *diffusione* per indicare l'interazione delle particelle sonda con gli atomi del campione.

## 1.1 Interazione di neutroni, raggi X ed elettroni con la materia

Ci sono importanti differenze nell'interazione di neutroni, raggi X ed elettroni con un solido cristallino.

I raggi X interagiscono essenzialmente con gli elettroni del solido e ciò si riflette in una rapida crescita del fattore di scattering  $f$  con il numero atomico degli atomi del cristallo. Ciò rende difficile lo studio di materiali con atomi leggeri per mezzo di raggi X. Inoltre, a causa di fenomeni di interferenza, il fattore di scattering diminuisce rapidamente all'aumentare dell'angolo di scattering.

A causa della forte interazione nucleare, i neutroni interagiscono con i nuclei atomici. A differenza dei raggi X, il fattore di scattering non mostra una rapida crescita con il numero atomico dell'atomo diffusore. Ciò, ad esempio, rende possibile l'applicazione della diffrazione neutronica allo studio della struttura di solidi contenenti atomi leggeri. Inoltre, i neutroni possiedono un momento magnetico e quindi possono interagire con il momento magnetico atomico degli atomi in un cristallo.<sup>1</sup> Ciò rende i neutroni un efficace strumento per lo studio di solidi dotati di un ordine magnetico.

Come i raggi X, gli elettroni interagiscono in un solido con gli elettroni atomici. Tuttavia la loro interazione è molto più forte e ciò ha due importanti conseguenze. Da una parte un fascio incidente di elettroni di moderata energia (lunghezze d'onda dell'ordine delle distanze interatomiche) viene rapidamente attenuato all'interno del campione. Questo rende gli elettroni un utile strumento di indagine per le proprietà delle superfici dei solidi. In particolare, essendo particelle cariche, gli elettroni possono essere direzionati a piacere e focalizzati per lo studio di piccole porzioni di superficie. In secondo luogo, la consueta trattazione perturbativa di singolo scattering non è più valida con gli elettroni, ed effetti di multiplo scattering divengono importanti. Il che complica notevolmente l'analisi teorica di simili esperimenti. Nella presente rassegna non aggiungeremo altro riguardo alle tecniche di spettroscopia con elettroni.

Concludiamo questa introduzione con delle considerazioni sulle scale di energia coinvolte dalle diverse tecniche di indagine.

## 1.2 Scattering anelastico

Se si vogliono studiare le vibrazioni reticolari di un solido è necessario misurare le variazioni di energia (frequenza) della radiazione impiegata. Le energie tipiche delle eccitazioni reticolari (fononi) sono non superiori all'energia di Debye  $k_B\Theta_D$  ( $k_B = 8.6 \times 10^{-5}$  eV/K costante di Boltzmann), cioè circa nell'intervallo 0.01 – 0.1 eV ( $\approx 100 - 1000$  K). Dunque è necessario avere una risoluzione almeno dello stesso ordine di grandezza nella misura dell'energia delle particelle incidenti e diffuse. Nella tabella 1 riportiamo le energie caratteristiche di neutroni, fotoni ed elettroni con una lunghezza d'onda  $\lambda = 2 \text{ \AA}$  ( $k \approx 10^8 \text{ cm}^{-1}$ ), dello stesso ordine cioè delle distanze interatomiche. È

evidente che molta maggior risoluzione in energia è richiesta nel caso di fotoni ed elettroni che nel caso dei neutroni. D'altra parte fotoni di minor energia avrebbero lunghezze d'onda troppo grandi rispetto alle distanze interatomiche. Se aggiungiamo che è possibile garantire la conservazione dell'impulso per

|           | $E$ (eV)        | $T$ (K)         |
|-----------|-----------------|-----------------|
| Neutroni  | 0.02            | 230             |
| Raggi X   | $5 \times 10^4$ | $6 \times 10^8$ |
| Elettroni | 40              | $5 \times 10^5$ |

Tabella 1: *Energie caratteristiche corrispondenti alla lunghezza d'onda  $\lambda = 2 \text{ \AA}$  ( $k \approx 10^8 \text{ cm}^{-1}$ ).*

<sup>1</sup>L'interazione con i momenti magnetici nucleari può di norma essere trascurata, dato che i momenti magnetici nucleari sono di solito minori di quelli elettronici di un fattore circa 2000.

lo scattering anelastico di neutroni di energia arbitrariamente piccola,<sup>2</sup> è facile comprendere come questi ultimi siano lo strumento ideale per lo studio delle vibrazioni di un solido. Il prezzo da pagare per tale versatilità di impiego è normalmente in termini di intensità. Da una parte, infatti, le sorgenti di neutroni sono intrinsecamente deboli (tipicamente  $I = 10^{15} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$  per neutroni prodotti in un reattore). Inoltre la procedura di selezione dell'intervallo di energia richiesto riduce ulteriormente l'intensità del fascio policromatico in uscita dalla sorgente. Con i raggi X, al contrario, è facilmente possibile produrre un fascio di raggi X monocromatici di elevata intensità. Degno di nota a questo proposito è stato lo scatto in avanti reso possibile dalla luce di sincrotrone per simili esperimenti, in alternativa agli ormai obsoleti tubi catodici.

## 2 Lo scattering anelastico di neutroni

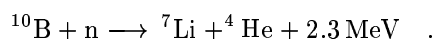
Un esperimento di scattering anelastico di neutroni prevede (i) una sorgente, (ii) un sistema di rivelamento delle particelle diffuse e (iii) un sistema di misura dell'energia dei neutroni incidenti e diffusi.

### 2.1 Sorgenti e rivelatori di neutroni

Un flusso continuo di neutroni può essere ottenuto da un reattore a fissione. Il fascio uscente, di energia troppo elevata, viene fatto passare attraverso un *moderatore* (solitamente grafite<sup>3</sup>) la cui azione è quella di conferire al fascio una distribuzione di energie molto prossima alla distribuzione di Maxwell-Boltzmann, approssimativamente centrata su  $E = 0.025 \text{ eV}$  ( $= k_B T$  a temperatura ambiente). Per questa ragione, tali neutroni sono detti *termici*.

È possibile ottenere neutroni di energia maggiore da sorgenti pulsate, cosiddette *spallation sources*, nelle quali un fascio pulsato di protoni di energia dell'ordine del centinaio di MeV bombarda atomi bersaglio (ad es. uranio, nel qual caso ogni protone produce circa 30 neutroni). Di nuovo, il fascio di neutroni uscenti viene fatto passare attraverso un moderatore (polietilene in questo caso), il cui spessore viene calibrato in accordo alle necessità dell'esperimento. Si producono in questo modo impulsi di circa  $10 \mu\text{s}$ , dunque dallo spettro di frequenze piuttosto ampio.

Il problema del rilevamento dei neutroni diffusi viene risolto sfruttando certe reazioni nucleari prodotte da neutroni di debole energia, nelle quali vengono prodotti ioni fortemente energetici. Una di queste, caratterizzata da un'elevata sezione d'urto, è



La reazione avviene in un contatore proporzionale riempito di  $\text{BF}_3$  (arricchito dell'isotopo  $^{10}\text{B}$ ), la cui ionizzazione viene rivelata.

### 2.2 Il *triple-axis spectrometer*

In questo paragrafo daremo una concisa descrizione dell'apparato sperimentale più usato in esperimenti di scattering anelastico di neutroni, il cosiddetto *triple-axis spectrometer*. Vedremo in particolare come sia possibile usare tale apparato per la ricostruzione sperimentale delle curve di dispersione dei fononi in

<sup>2</sup>Ciò consegue dal fatto che la relazione di dispersione dei neutroni si annulla quadraticamente per  $k \rightarrow 0$  ed è non limitata superiormente, mentre la relazione di dispersione dei fononi  $\omega(q)$  si annulla linearmente per  $q \rightarrow 0$  ed è limitata superiormente. Il risultato è che è sempre possibile almeno un processo di emissione di un fonone.

<sup>3</sup>Fermi docet!



### 2.3 Determinazione degli spettri fononici

Diamo in questo paragrafo una breve descrizione teorica del processo di scattering anelastico dei neutroni termici in un cristallo. A temperature finite il cristallo non è perfettamente periodico, a causa delle vibrazioni termiche degli ioni. Supponiamo per semplicità che nel cristallo sia presente un'onda monocromatica di frequenza  $\omega(\mathbf{q})$  e vettore d'onda  $\mathbf{q}$  del tipo

$$\mathbf{r}_n = \mathbf{r}_n^0 + \mathbf{u} \cos[\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_n^0 - \omega t] \quad , \quad (2)$$

dove  $\mathbf{r}_n^0$  indica la posizione di equilibrio dell'atomo sul sito reticolare  $n$ . Indichiamo con  $\mathbf{k}$  e  $\mathbf{k}'$  i vettori d'onda del neutrone incidente e diffuso, rispettivamente. L'ampiezza  $A$  della funzione d'onda del neutrone diffuso si può scrivere in generale come

$$A = \sum_n f_n e^{-i(\mathbf{K} \cdot \mathbf{r}_n + \Omega t)} \quad , \quad (3)$$

dove  $\mathbf{K} = \mathbf{k}' - \mathbf{k}$ ,  $f_n$  è il fattore di scattering dell'atomo  $n$ -esimo e la somma è estesa a tutti gli atomi del cristallo. Sostituendo l'espressione (2) nella (3), e sfruttando il fatto che  $|\mathbf{u}| \ll |\mathbf{r}_n^0|$ , si ottiene

$$A = \sum_n f_n e^{-i(\mathbf{K} \cdot \mathbf{r}_n^0 + \Omega t)} \{1 - i\mathbf{K} \cdot \mathbf{u} \cos[\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_n^0 - \omega t] - \dots\} \quad , \quad (4)$$

che si può riscrivere nella più conveniente forma

$$A = \sum_n f_n e^{-i(\mathbf{K} \cdot \mathbf{r}_n^0 + \Omega t)} + \quad (5)$$

$$- \frac{i}{2} \mathbf{K} \cdot \mathbf{u} \sum_n f_n e^{-i[(\mathbf{K}-\mathbf{q})+(\Omega+\omega)t]} - \frac{i}{2} \mathbf{K} \cdot \mathbf{u} \sum_n f_n e^{-i[(\mathbf{K}+\mathbf{q})+(\Omega-\omega)t]} + \mathcal{O}(|\mathbf{u}|^2) \quad .$$

Le somme nella (5) hanno un netto massimo quando tutti i contributi addendi sono in fase. Per il primo termine ciò significa  $\mathbf{K} = \mathbf{G}$ , con  $\mathbf{G}$  vettore del reticolo reciproco. Come sappiamo, questa è la condizione di Laue per lo scattering elastico da parte della famiglia di piani reticolari perpendicolari a  $\mathbf{G}$ . Tale termine oscilla alla frequenza  $\Omega$  delle particelle incidenti e corrisponde allo scattering elastico di Bragg. Per gli altri due termini, la condizioni di interferenza costruttiva dei vari contributi implica, rispettivamente,

$$\mathbf{k}' = \mathbf{k} + \mathbf{q} + \mathbf{G} \quad \text{e} \quad \mathbf{k}' = \mathbf{k} - \mathbf{q} + \mathbf{G} \quad . \quad (6)$$

Si tratta della conservazione dell'impulso per il processo di scattering anelastico. Le leggi di conservazione dell'energia sono evidenti dalle frequenze dei corrispondenti termini di oscillazione temporale

$$\hbar\Omega' = \hbar\Omega + \hbar\omega \quad \text{e} \quad \hbar\Omega' = \hbar\Omega - \hbar\omega \quad . \quad (7)$$

Il primo caso corrisponde dunque all'*assorbimento* di un fonone di energia  $\hbar\omega$  mentre nel secondo si ha l'*emissione* di un fonone della stessa energia. Si noti la solita conservazione dell'impulso a meno di vettori d'onda del reticolo reciproco.<sup>4</sup> Comprendiamo adesso meglio l'uso della configurazione a  $\mathbf{K}$  fisso dello spettrometro triple-axis. Si fissa il valore di  $\mathbf{K}$  al valore del vettore d'onda fononico  $\mathbf{q}$  in corrispondenza del quale si desidera misurare la frequenza  $\omega(\mathbf{q})$ . Il numero dei conteggi di neutroni diffusi in funzione della loro energia sarà dunque piccato alle energie corrispondenti alle leggi di conservazione (7). Notiamo che i

<sup>4</sup>È questo il noto concetto di quasi-impulso dei fononi. Di fatto un fonone di dato vettore d'onda  $\mathbf{q}$  può essere equivalentemente rappresentato, a causa della natura discreta del cristallo, da una vibrazione di vettore d'onda  $\mathbf{q} + \mathbf{G}$ , con  $\mathbf{G}$  vettore qualsiasi del reticolo reciproco.

picchi di assorbimento e quelli di emissione non hanno ovviamente la stessa intensità, a causa del diverso peso (nel senso della termodinamica statistica) degli stati iniziali relativi ai due casi. In particolare, un calcolo quantistico più rigoroso di quello qui riportato mostra che le due intensità  $\mathcal{I}_{as}(\omega)$  e  $\mathcal{I}_{em}(\omega)$  stanno nel rapporto

$$\frac{\mathcal{I}_{em}(\omega)}{\mathcal{I}_{as}(\omega)} = \frac{\bar{n}(\omega, T) + 1}{\bar{n}(\omega, T)} \quad , \quad (8)$$

dove  $\bar{n}(\omega, T) = 1/[\exp(\hbar\omega/k_B T) - 1]$  è il numero medio di fononi con energia  $\hbar\omega$ . In particolare, a basse temperature solo processi di emissione sono possibili.

### 3 Scattering elastico di neutroni: la misura degli spostamenti quadratici medi atomici

In questo paragrafo discuteremo brevemente esperimenti di scattering elastico di neutroni (diffrazione). Tali misure complementano i risultati ottenibili mediante la diffrazione di raggi X (ad esempio nel caso di solidi contenenti atomi leggeri), e permettono di studiare le vibrazioni reticolari attraverso la misura degli spostamenti quadratici medi dagli atomi. L'apparato sperimentale comunemente usato



temperatura l'ampiezza degli spostamenti atomici aumenta e conseguentemente l'intensità dei picchi diminuisce. È opportuno notare che la teoria in questo caso è piuttosto intricata. In particolare, è prassi consolidata l'adozione del semplice modello armonico delle vibrazioni reticolari nell'implementazione dei programmi di fit degli spettri sperimentali. La teoria è più maneggevole e di conseguenza i programmi sono più veloci. A tale proposito, è istruttivo calcolare l'intensità  $\mathcal{I}$  esplicitamente. Per il calcolo dettagliato di seguito abbiamo seguito l'esemplare trattazione di Warren [1]. Per definizione, si ha (omettiamo qui la dipendenza temporale)

$$\mathcal{I} = AA^* = \sum_{n,n'} f_n f_{n'}^* e^{-i\mathbf{K}\cdot[\mathbf{r}_n - \mathbf{r}_{n'}]} \quad . \quad (11)$$

I vettori posizione atomici si possono scrivere nella forma

$$\mathbf{r}_n = \mathbf{r}_n^0 + \mathbf{u}_n \quad ,$$

dove gli  $\mathbf{u}_n$  rappresentano i vettori spostamento. Sostituendo nella (11), si ha

$$\mathcal{I} = \sum_{n,n'} f_n f_{n'}^* e^{-i\mathbf{K}\cdot[\mathbf{r}_n^0 - \mathbf{r}_{n'}^0]} e^{-i\mathbf{K}\cdot[\mathbf{u}_n - \mathbf{u}_{n'}]} \quad . \quad (12)$$

La quantità osservata sperimentalmente è l'intensità media, ossia

$$\langle \mathcal{I} \rangle = \sum_{n,n'} f_n f_{n'}^* e^{-i\mathbf{K}\cdot[\mathbf{r}_n^0 - \mathbf{r}_{n'}^0]} \langle e^{-i\mathbf{K}\cdot[\mathbf{u}_n - \mathbf{u}_{n'}]} \rangle = \sum_{n,n'} f_n f_{n'}^* e^{-i\mathbf{K}\cdot[\mathbf{r}_n^0 - \mathbf{r}_{n'}^0]} \langle e^{-iK[u_n^\perp - u_{n'}^\perp]} \rangle \quad . \quad (13)$$

Nell'ultimo passaggio abbiamo indicato con  $K$  il modulo del vettore d'onda di scattering

$$K = |\mathbf{K}| = |\mathbf{k}' - \mathbf{k}| = 2 \left( \frac{2\pi}{\lambda} \right) \sin \theta$$

e con  $u^\perp$  le componenti degli spostamenti atomici nella direzione del vettore di scattering. È importante osservare che, per le condizioni di Laue (ovvero di Bragg), tale direzione non è altro che la direzione normale ai piani di scattering.

Se gli spostamenti  $u$  sono piccoli<sup>5</sup> e si fa l'ipotesi che essi abbiano una uguale probabilità di assumere valori positivi e negativi, si può sviluppare in serie la media a fattore nell'equazione (13) e sfruttare il fatto che la media delle potenze dispari di  $u$  è nulla. Si ha

$$\langle e^{-iu} \rangle = 1 - i\langle u \rangle - \frac{1}{2!}\langle u^2 \rangle + \frac{i}{3!}\langle u^3 \rangle + \mathcal{O}(\langle u^4 \rangle) \approx e^{-\langle u^2 \rangle / 2} \quad . \quad (14)$$

Ne consegue che

$$\langle e^{-iK[u_n^\perp - u_{n'}^\perp]} \rangle = e^{-K^2 \langle (u_n^\perp - u_{n'}^\perp)^2 \rangle / 2} = e^{-K^2 \langle (u_n^\perp)^2 \rangle / 2} e^{-K^2 \langle (u_{n'}^\perp)^2 \rangle / 2} e^{K^2 \langle (u_n^\perp u_{n'}^\perp) \rangle}$$

Ponendo

$$e^{-K^2 \langle (u_n^\perp)^2 \rangle / 2} = e^{-M_n} \quad e \quad e^{K^2 \langle (u_n^\perp u_{n'}^\perp) \rangle} = 1 + \left( e^{K^2 \langle (u_n^\perp u_{n'}^\perp) \rangle} - 1 \right)$$

e raggruppando in una costante il contributo del reticolo all'equilibrio all'intensità media (13), si può dunque scrivere

$$\langle \mathcal{I} \rangle = \sum_{n,n'} \mathcal{I}_{nn'} e^{-M_n} e^{-M_{n'}} + \sum_{n,n'} \mathcal{I}_{nn'} \left[ e^{K^2 \langle (u_n^\perp u_{n'}^\perp) \rangle} - 1 \right] \quad , \quad (15)$$

---

<sup>5</sup>Il risultato è esatto per spostamenti arbitrari distribuiti secondo una Gaussiana.

dove

$$\mathcal{I}_{nn'} = f_n f_{n'}^* e^{-i\mathbf{K} \cdot [\mathbf{r}_n^0 - \mathbf{r}_{n'}^0]}$$

Riportiamo, in osservanza alla consuetudine invalsa in letteratura, le seguenti definizioni

$$M_n = B_n^2 \left( \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2} \right)$$

con

$$B_n^2 = 8\pi^2 (u_n^\perp)^2 \quad .$$

I fattori  $B_n^2$  sono la quantità usualmente presentata nei lavori che riportano la misura dello spostamento quadratico medio atomico mediante diffrazione di neutroni.

Abbiamo in effetti dimostrato che gli spostamenti quadratici medi regolano, solamente con la loro proiezione sulla direzione normale ai piani di scattering, l'intensità dei picchi di diffrazione. Il secondo termine nell'espressione (15) viene detto *temperature diffuse scattering*. Esso rappresenta un contributo *diffuso* allo spettro, che non origina picchi ben risolti. Infatti esso si annulla per grandi valori di  $|\mathbf{r}_n^0 - \mathbf{r}_{n'}^0|$  (i valori che originano picchi ben definiti) dato che gli spostamenti  $u_n^\perp$  e  $u_{n'}^\perp$  divengono ben presto scorrelati nel cristallo all'aumentare della distanza tra i siti  $n$  e  $n'$ . Osserviamo che è proprio tale contributo all'intensità misurata il più difficile da trattare, in particolare perché contiene gran parte delle informazioni sulle correlazioni tra i moti atomici. Di fatto è prassi comune valutare tale termine nell'ambito dell'usuale teoria armonica di Debye. Bisogna comunque tenere presente che un fit degli spettri di diffrazione con un simile modello è destinato a dare dei risultati inaffidabili laddove nel cristallo siano presenti ad esempio correlazioni anomale o vibrazioni anarmoniche di grande ampiezza.

## 4 La spettroscopia Mössbauer

La spettroscopia Mössbauer è una tecnica di indagine sperimentale molto precisa e di grande utilità nello studio delle vibrazioni reticolari di un solido. In particolare, essa permette di misurare gli spostamenti quadratici medi di certe specie atomiche in un cristallo con una precisione elevatissima. Nel seguito daremo una breve descrizione dell'effetto omonimo, su cui la tecnica sperimentale si basa. Passeremo poi all'analisi di un caso particolare: il metodo cosiddetto dell'area di assorbimento (*absorption area method*). È questa una strategia combinata di di misura/analisi dei dati che permette di determinare in modo diretto e molto affidabile lo spostamento quadratico medio di un atomo.

### 4.1 L'effetto Mössbauer

Consideriamo l'emissione di un fotone  $\gamma$  di energia  $E_\gamma = h\nu$  da parte di un atomo in un gas a seguito della transizione nucleare  $E_2 \rightarrow E_1$  ( $E_2 > E_1$ ). Sia  $M$  la massa dell'atomo e  $v_0$  la sua velocità prima della transizione. A seguito dell'emissione l'atomo acquisterà una componente di velocità  $\Delta v = h\nu/Mc$  in direzione opposta alla direzione di propagazione del fotone  $\gamma$  emesso. Se non ci fosse rinculo, l'energia del fotone emesso sarebbe esattamente pari all'energia  $\Delta E = E_2 - E_1$  corrispondente alla transizione. La differenza  $\Delta E - E_\gamma$  può essere calcolata considerando il bilancio energetico del sistema atomo+fotone relativo alla transizione. Si ha

$$\Delta E + \frac{1}{2} M v_0^2 \xrightarrow{\text{transizione}} E_\gamma + \frac{1}{2} M (v_0 + \Delta v)^2 \quad ,$$



il che implica

$$\Delta E - E_\gamma = E_R + \Delta E_D = \frac{E_\gamma^2}{2Mc^2} + \left(\frac{v_0}{c}\right) E_\gamma \quad .$$

Il primo termine a secondo membro rappresenta l'energia di rinculo, mentre il secondo rappresenta la correzione dovuta all'effetto Doppler. Osserviamo che quest'ultima dipende dal segno della velocità iniziale dell'atomo, mentre l'energia di rinculo ovviamente no, e pertanto produrrà uno spostamento casuale della riga di emissione in accordo alla legge statistica che governa la distribuzione della velocità  $v_0$ . Vediamo in sostanza che la riga di emissione sarà centrata sull'energia  $h\nu_{em} = \Delta E - E_R$  e mostrerà un allargamento  $\Gamma_D = (\Delta v_0/c)E_\gamma$  con  $\Delta v_0 = \sqrt{\langle(v - v_0)^2\rangle}$ . Un'analisi simile porta alla conclusione che la riga spettrale corrispondente a un processo di assorbimento di un fotone  $\gamma$  da parte di un atomo in un gas sarà centrata sull'energia  $h\nu_{as} = \Delta E + E_R$  e allargata della stessa quantità  $\Gamma_D = (\Delta v_0/c)E_\gamma$ . Ecco perché in un gas non è possibile osservare assorbimento risonante di radiazione  $\gamma$  a meno che l'allargamento Doppler nelle righe di emissione e assorbimento non sia tale da dare una significativa sovrapposizione delle due righe. Nella tabella 2 riportiamo, quale utile raffronto, i valori di  $E_R$  e  $\Delta E_D$  per le due sorgenti  $^{119}\text{Sn}$  (23.87 KeV) e  $^{57}\text{Fe}$  (14.41 KeV). Il valore dell'allargamento Doppler è stato calcolato considerando

$$\Delta v_0 \approx \sqrt{\frac{k_B T}{M}} \quad .$$

|                   | $E_R$ (meV) | $\Delta E_D$ (meV) | $\tau$ (ns) | $\Gamma_n$ (meV)     |
|-------------------|-------------|--------------------|-------------|----------------------|
| $^{119}\text{Sn}$ | 2.57        | 16.3               | 17.86       | $3.6 \times 10^{-5}$ |
| $^{57}\text{Fe}$  | 1.96        | 10                 | 97.8        | $6.6 \times 10^{-6}$ |

Tabella 2: *Scale di energia e di tempo caratteristiche dell'emissione di un fotone  $\gamma$  a seguito della transizione Mössbauer nei nuclei indicati.*

Nella stessa tabella riportiamo i valori caratteristici della vita media  $\tau$  del livello nucleare coinvolto nell'emissione e la corrispondente larghezza naturale  $\Gamma_n = \hbar/\tau$ . Notiamo che l'allargamento Doppler è un'ordine di grandezza superiore allo spostamento delle righe, mentre larghezza naturale è di diversi ordini di grandezza più piccola sia di  $E_R$  che di  $\Delta E_D$ .

Quando l'atomo che emette o assorbe un fotone  $\gamma$  è immerso in un solido, lo scenario cambia drasticamente. In tal caso, l'energia di legame dello ione nel reticolo, dell'ordine di  $\hbar\omega_D$ , può essere maggiore dell'energia di rinculo dell'atomo isolato. Questo rende possibile che una certa frazione  $f$  di fotoni  $\gamma$  siano emessi senza rinculo (*recoil-less photons*). Inoltre il periodo di vibrazione caratteristico di un atomo in un cristallo, dell'ordine di  $1/\omega_D \approx 10^{-4}-10^{-5}$  ns, è molto più breve della vita media dei livelli nucleari coinvolti nei processi di emissione e assorbimento. La conseguenza è che la velocità media nell'intervallo di tempo rilevante può essere considerata nulla e così quindi l'allargamento Doppler delle righe. È, quello appena descritto, l'effetto Mössbauer: l'emissione e l'assorbimento di fotoni  $\gamma$  da parte di certi ioni in un cristallo avvengono per una certa frazione  $f$  senza rinculo né allargamento Doppler. L'unico allargamento residuo, è quello naturale dovuto al principio di indeterminazione di Heisemberg! Ecco dunque la ragione della estrema precisione della spettroscopia Mössbauer.

Brevemente, uno spettro Mössbauer si ottiene nel seguente modo. Il campione deve contenere l'atomo *attivo*, cioè l'assorbitore, mentre la sorgente è costituita da un materiale nel quale sia presente un atomo che emetta radiazione  $\gamma$  risonante con un'opportuna transizione nucleare (o più) nell'atomo assorbitore. Alla radiazione in uscita dalla sorgente viene impartito un piccolo shift addizionale in energia per effetto Doppler attraverso un motorino di precisione che comunica alla sorgente una piccola velocità (dell'ordine di qualche mm/s). La radiazione, attraversato il campione, viene rivelata e il segnale analizzato da un contatore multicanale, un canale per ogni valore della velocità della sorgente. Uno spettro Mössbauer consiste quindi nell'insieme di valori  $N(v)$ , conteggi per canale. Tale spettro mostra picchi più o meno risolti associati con le diverse transizioni nucleari avvenute nel campione, ognuno centrato sulla velocità corrispondente all'energia della transizione e allargato in proporzione alla vita media associata.

## 4.2 Calcolo della frazione Mössbauer $f$

L'ampiezza di probabilità  $W$  che un nucleo, inizialmente nello stato  $|i\rangle$ , passi allo stato  $|f\rangle$  a seguito dell'assorbimento Mössbauer di un fotone  $\gamma$  può essere scritta in generale nel seguente modo

$$W = \langle\langle i; C | \mathcal{H}'(\mathbf{r}_l) | f; C \rangle\rangle_T \quad , \quad (16)$$

dove abbiamo indicato con  $C$  l'insieme delle coordinate che descrivono lo stato del reticolo (imperturbato a seguito dell'assorbimento senza rinculo). L'operazione  $\langle\langle \dots \rangle\rangle_T$  rappresenta la media termodinamica, e l'operatore  $\mathcal{H}'(\mathbf{r}_l)$  descrive l'interazione tra la radiazione e il nucleo al sito  $l$ . Scrivendo il potenziale vettore del campo elettromagnetico come sovrapposizione di onde piane e introducendo i vettori spostamento dei nuclei  $\mathbf{u}_l = \mathbf{r}_l - \mathbf{r}_l^0$ , si può scrivere

$$W = \langle i | \mathcal{H}'(0) | f \rangle e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_l^0} \langle\langle C | e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{u}_l} | C \rangle\rangle_T \quad , \quad (17)$$

dove  $\mathbf{k}$  è il vettore d'onda del fotone assorbito. Il primo fattore rappresenta l'ampiezza di probabilità della transizione nucleare, e il secondo fattore è quindi l'ampiezza di probabilità che un processo di assorbimento avvenga senza rinculo. Si ha quindi

$$f = |\langle\langle C | e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{u}_l} | C \rangle\rangle|^2 \quad . \quad (18)$$

La frazione Mössbauer  $f$  (o fattore di Lamb-Mössbauer) può quindi essere valutata con argomenti identici a quelli esposti per il calcolo del fattore di Debye-Waller dell'intensità di un fascio diffratto di neutroni. Si ottiene

$$\boxed{f = \exp[-\langle(\mathbf{k} \cdot \mathbf{u}_l)^2\rangle_T] = \exp[-k^2 \langle x_l^2 \rangle_T]} \quad , \quad (19)$$

dove  $x_l$  è la proiezione dello spostamento atomico dell'atomo al sito  $l$  lungo la direzione di propagazione del fotone  $\gamma$ .

## 4.3 Determinazione dello spostamento quadratico medio mediante il metodo dell'area di assorbimento

Diamo adesso una breve descrizione del metodo dell'area di assorbimento, grazie al quale è possibile misurare con grande precisione lo spostamento quadratico medio dell'atomo assorbitore nel campione mediante la misura della frazione Mössbauer  $f$ . Notiamo che, nel caso in cui il campione sia un monocristallo, è possibile determinare lo spostamento quadratico medio lungo le tre direzioni cristallografiche orientando opportunamente il campione rispetto alla radiazione  $\gamma$  in uscita dalla sorgente.

Per velocità della sorgente sufficientemente elevate ( $v \rightarrow \infty$ ) non si ha assorbimento risonante, dunque

$$N(\infty) = N_B + N_\gamma \quad , \quad (20)$$

dove  $N_B$  è il conteggio relativo alla radiazione di fondo e  $N_\gamma$  il conteggio relativo all'emissione della sorgente. Per velocità più piccole il conteggio  $N(v)$  si può scrivere nella seguente forma

$$N(v) = N(\infty) - \varepsilon(v)N_\gamma \quad , \quad (21)$$

dove  $\varepsilon(v)$  è la frazione di  $N_\gamma$  che viene assorbita senza rinculo. Combinando le relazioni (20) e (21) si può scrivere

$$\varepsilon(v) = \frac{N(\infty) - N(v)}{N(\infty) - N_B} \quad . \quad (22)$$

L'area di assorbimento  $A$ , cioè l'area sottesa dallo spettro sperimentale,<sup>6</sup> è quindi calcolabile a partire dai dati sperimentali come

$$A = \int_{-\infty}^{+\infty} \varepsilon(v) dv \quad . \quad (23)$$

Introduciamo il parametro adimensionale  $t_a$ , che descrive uno spessore *efficace* di assorbimento

$$t_a = f_a n_a \sigma_0 \quad , \quad (24)$$

dove  $f_a$  è la frazione di fotoni assorbiti senza rinculo da un atomo nel campione,  $n_a$  la densità per unità di area di atomi assorbitori nel campione e  $\sigma_0$  la massima sezione d'urto di assorbimento risonante. È possibile definire, attraverso la relazione (23) una funzione di assorbimento  $F(t_a)$  nel seguente modo

$$A = \int_{-\infty}^{+\infty} \varepsilon(v) dv = f_s F(t_a) \quad , \quad (25)$$

dove  $f_s$  la frazione di fotoni  $\gamma$  emessi senza rinculo da un atomo nella sorgente. Se si fa l'ipotesi che la riga spettrale che descrive tale emissione sia ben approssimata da una Lorenziana, è possibile calcolare la funzione di assorbimento  $F$  secondo la seguente espressione

$$F(t_a) = \frac{1}{\Gamma_n} \int_{-\infty}^{+\infty} \left\{ 1 - e^{-n_a \sigma(E, \Gamma_a)} \right\} dE \quad , \quad (26)$$

dove  $\sigma(E, \Gamma_a)$  è la sezione d'urto per l'assorbimento risonante, funzione dell'energia e della larghezza *effettiva* della riga di assorbimento. Notiamo che il termine  $\exp[-n_a \sigma(E, \Gamma_a)]$  rappresenta la probabilità di *trasmissione* di un fotone  $\gamma$  di energia  $E$ , e di conseguenza  $\{1 - \exp[-n_a \sigma(E, \Gamma_a)]\}$  non è altro che la probabilità di *assorbimento* per lo stesso fotone.

L'integrale nella (26) si può calcolare analiticamente nel caso in cui la funzione  $\sigma(E, \Gamma_a)$  sia una Lorentziana. Si ottiene infine

$$A = f_s F(t_a) = f_s \left( \frac{\pi t_a}{2} \right) \frac{\Gamma_a}{\Gamma_n} e^{-t_a/2} [I_0(t_a/2) + I_1(t_a/2)] \quad , \quad (27)$$

dove  $I_n$  ( $n = 0, 1$ ) è la funzione di Bessel modificata di ordine  $n$ . La frazione  $f_a$  può quindi essere calcolata, tenuto conto della (24), a partire dal valore sperimentale di  $A$  mediante l'espressione (27).

## 5 Dinamica vibrazionale di superconduttori ad alta $T_c$ : studi Mössbauer e di diffrazione di neutroni

Riportiamo, a titolo di esempio, alcuni risultati sperimentali sulla dinamica vibrazionale di cuprati superconduttori. Un tema che si è ormai affermato all'interno del dibattito sul ruolo delle vibrazioni reticolari nel meccanismo microscopico della superconduttività ad alta  $T_c$  è quello dell'anarmonicità vibrazionale. Nei primi anni '90 furono pubblicati dal gruppo del Dott. Cianchi all'IROE i risultati di un esperimento Mössbauer su campioni di  $\text{Eu}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{CuO}_{7-\delta}$ . Il risultato, inaspettato, fu quello di una chiara evidenza di anarmonicità di bassa temperatura nelle vibrazioni dello ione europio. Tali misure furono poi perfezionate ed effettuate di nuovo su campioni di  $\text{Eu}_1\text{Ba}_2\text{CuO}_{7-\delta}$  in polveri non orientate (1995) e orientate (1999). Il risultato originale è stato confermato dall'analisi effettuata sugli spettri mediante il metodo

<sup>6</sup>Gli spettri Mössbauer sono per tradizione riportati come spettri di trasmissione. Quando parliamo di picchi di assorbimento si deve quindi pensare ad un picco *rovesciato*.

dell'area di assorbimento. In particolare, è stata stabilita la presenza in corrispondenza del sito occupato dall'europio di un potenziale a fondo piatto in direzione  $c$  (ortogonale ai piani  $\text{CuO}_2$ ). I dati sperimentali hanno permesso di stimare la parte piatta del minimo in circa  $0.1 \text{ \AA}$ . Si tratta quindi di un effetto molto pronunciato. In contraddizione con questi risultati, misure di spostamento quadratico medio effettuate su campioni di YBCO mediante diffrazione di neutroni non rivelano alcuna anomalia vibrazionale associata al sito occupato dallo ione ittrio (lo stesso occupato dall'europio in EuBCO). Notiamo che una simile discrepanza esiste riguardo al moto degli ioni in posizione apicale. Esperimenti di spettroscopia EXAFS hanno determinato la presenza di un potenziale a doppia buca in corrispondenza del sito occupato dagli ossigeni apicali in YBCO. Le misure succitate di diffrazione neutronica anche in questo caso non rivelano alcuna anarmonicità. È interessante notare che un simile scenario esiste anche per il materiale  $\text{Nb}_3\text{Sn}$ . Misure Mössbauer determinano un fattore di Debye–Waller  $f$  piccolo e poco sensibile a variazioni di temperatura, il che implica uno spostamento quadratico medio dello ione Sn grande e anch'esso poco dipendente dalla temperatura. Ciò porta gli autori a concludere in favore della presenza di anarmonicità di bassa temperatura [2]. Tuttavia, misure di diffrazione di raggi X determinano uno spostamento quadratico medio dello ione Sn pari a circa la metà di quello trovato mediante spettroscopia Mössbauer. In più, la sua dipendenza dalla temperatura può essere spiegata mediante la convenzionale teoria di Debye con una temperatura  $\Theta_D$  in ragionevole accordo con altre misure indipendenti.

Esiste dunque una causa di disaccordo riguardo misure di spostamenti quadratici medi, che accomuna da una parte Mössbauer e EXAFS e dall'altra diffrazione di neutroni e raggi X. Nel caso del Mössbauer è stato suggerito che tale tecnica sia intrinsecamente più sensibile all'anarmonicità della diffrazione a causa dei termini di ordine superiore (?) [3]. Senz'altro si può osservare che sia Mössbauer che EXAFS forniscono misure sull'intorno *locale* dell'atomo *attivo*, mentre il fattore di Debye–Waller della diffrazione contiene lo spostamento quadratico medio di atomi giacenti su set di piani reticolari (in direzione perpendicolare a tali piani), e si può considerare una misura *non locale*. Le correlazioni tra i moti atomici influenzano dunque la misura degli spostamenti quadratici, e non sempre è il loro un contributo facilmente calcolabile se non nell'ambito della teoria di Debye. Si pensi all'esempio semplice di un modo vibrazionale che coinvolga spostamenti di grande ampiezza e positivamente correlati di ioni giacenti su piani reticolari adiacenti. È chiaro che una *sonda* non locale vedrà il reticolo come se fosse molto vicino all'equilibrio. La questione tuttavia rimane ancora aperta.

## 6 Scattering inelastico di fotoni: spettroscopia Raman e infrarossa

I modi vibrazionali di un cristallo possono essere studiati direttamente mediante spettroscopia infrarossa. I quanti di radiazione infrarossa hanno infatti l'energia necessaria per eccitare fononi ( $0.01\text{--}0.1 \text{ eV}$ ). Tuttavia il loro vettore d'onda ( $\approx 10^5 \text{ cm}^{-1}$ ) è significativamente più piccolo delle dimensioni caratteristiche della zona di Brillouin ( $\approx 10^8 \text{ cm}^{-1}$ ). Ciò significa che solo i fononi nelle vicinanze del centro della zona di Brillouin ( $q \approx 0$ ) possono essere studiati mediante spettroscopia infrarossa. Le regole di selezione che discriminano i modi fononici che possono essere eccitati da un campo elettromagnetico possono essere dedotte da considerazioni di simmetria. La condizione è che deve essere diverso da zero l'elemento di matrice dell'operatore che descrive l'interazione dipolare elettrica  $\mathcal{H} \propto \mathbf{x}$  (con  $\mathbf{x}$  operatore posizione)

$$\Delta = \langle i | \mathcal{H} | f \rangle \quad .$$

La simmetria dello stato iniziale  $|i\rangle$  è nota e dunque la condizione  $\Delta \neq 0$  discrimina i modi eccitabili mediante assorbimento infrarosso (cosiddetti *infrared active modes*) da quelli non eccitabili.

Un'altra tecnica sperimentale molto usata per lo studio delle vibrazioni reticolari in fisica della materia è la spettroscopia Raman. Si tratta in questo caso di studiare lo scattering anelastico di un fascio di alta

intensità (generalmente un fascio laser) di lunghezza d'onda nel visibile. La radiazione diffusa in uscita dal campione, se analizzata in energia, contiene una grossa componente alla stessa energia del fascio in entrata (scattering elastico, o Rayleigh), oltre a componenti spostate rispetto al centro. Le componenti a energie inferiori (dette righe STOKES) testimoniano l'avvenuta emissione di un fonone, mentre le righe a energie superiori (righe ANTISTOKES) rappresentano processi di assorbimento di fononi. Facciamo due osservazioni. Primo, la limitazione ai modi prossimi al centro della zona di Brillouin vale ovviamente anche per lo scattering Raman. Non sono tuttavia valide le stesse regole di selezione, a causa della diversa natura del processo (non si tratta di un assorbimento risonante, ma di un processo di scattering a due fotoni). Vedremo nel seguito come si scrivono le regole di selezione nel caso dello scattering Raman. La seconda osservazione riguarda l'intensità delle righe STOKES e ANTISTOKES. Si dimostra che per le sezioni d'urto STOKES  $\sigma_S$  e ANTISTOKES  $\sigma_{AS}$  vale una relazione affatto analoga alla (8)

$$\frac{\sigma_S}{\sigma_{AS}} = \frac{\bar{n}(\omega, T) + 1}{\bar{n}(\omega, T)} \quad , \quad (28)$$

dove  $\bar{n}(\omega, T) = 1/[\exp(\hbar\omega/k_B T) - 1]$  è il numero medio di fononi con energia  $\hbar\omega$ . Per questo motivo le righe STOKES, più intense, sono le righe che vengono studiate solitamente in un esperimento Raman.

L'interazione tra la luce visibile e la materia avviene attraverso la polarizzazione degli elettroni di valenza. Le componenti del vettore polarizzazione  $\mathbf{P}$  si possono scrivere come

$$P_i = \epsilon_0 \sum_j \chi_{ij} \mathcal{E}_j \quad , \quad (29)$$

dove  $\chi_{ij}$  è il tensore di polarizzazione e  $\mathcal{E}_j$  sono le componenti del campo elettrico della radiazione incidente. La modulazione periodica di  $\mathbf{P}$  ad opera del campo incidente porta all'emissione di un'onda - la radiazione diffusa. La radiazione emessa in una certa direzione  $\hat{\mathbf{s}}$  è caratterizzata da una densità di flusso (modulo del vettore di Poynting)  $S(t)$  che si può scrivere nel seguente modo

$$S(t) \propto \frac{\omega^4 P^2 \sin^2 \theta}{r^2} \hat{\mathbf{s}} \quad , \quad (30)$$

dove  $\theta$  è l'angolo tra la direzione di osservazione  $\hat{\mathbf{s}}$  e la direzione di  $\mathbf{P}$ . Veniamo adesso al punto cruciale.

La polarizzabilità elettronica in un cristallo è una funzione delle coordinate dei nuclei atomici e dunque dipende dagli spostamenti atomici associati alle vibrazioni reticolari. In generale si può pensare che essa dipenda da una generica eccitazione collettiva della forma descritta da una variabile  $X = X[\omega(\mathbf{q}), \mathbf{q}]$ . L'effetto sarà comunque debole e si potrà scrivere

$$\chi \approx \chi^0 + \frac{\partial \chi_{ij}}{\partial X} X \quad .$$

Supponendo che il campo elettrico incidente sia descritto da un'onda monocromatica della forma  $\mathcal{E} = \mathcal{E}^0 \cos \omega_0 t$ , e considerando per semplicità  $X = X^0 \cos \omega(\mathbf{q})t$ , la (29) diventa

$$P_i = \epsilon_0 \sum_j \chi_{ij}^0 \mathcal{E}_j^0 \cos \omega_0 t + \epsilon_0 X^0 \sum_j \frac{\partial \chi_{ij}}{\partial X} \mathcal{E}_j^0 \cos \omega(\mathbf{q})t \cos \omega_0 t \quad (31)$$

$$= \epsilon_0 \sum_j \chi_{ij}^0 \mathcal{E}_j^0 \cos \omega_0 t + \frac{1}{2} \epsilon_0 X^0 \sum_j \frac{\partial \chi_{ij}}{\partial X} \mathcal{E}_j^0 \{ \cos[\omega_0 + \omega(\mathbf{q})]t + \cos[\omega_0 - \omega(\mathbf{q})]t \} \quad . \quad (32)$$

Si vede dunque che la modulazione della suscettibilità elettronica produce due componenti spostate rispetto alla frequenza centrale  $\omega_0$ , il cui *shift* viene detto Raman shift. Esso è determinato dalla frequenza delle vibrazioni reticolari coinvolte. Righe Raman sono presenti in uno spettro di scattering anelastico circa fino a lunghezze d'onda dell'ordine di  $3000 \text{ cm}^{-1}$  ( $\approx 0.06 \text{ eV}$ ). Le righe più vicine al picco elastico,

dovute allo scambio di energia con onde acustiche, sono dette righe Brillouin. Notiamo che l'intensità della radiazione diffusa anelasticamente è circa  $10^6$  volte meno intensa rispetto alla radiazione incidente.

Le regole di selezione per modi vibrazionali Raman-active dipendono dalla quantità  $\partial\chi/\partial X$ . Se un certo modo vibrazionale lascia la polarizzabilità invariata esso non potrà scambiare energia con la radiazione incidente. In questo senso spettroscopia Raman e spettroscopia infrarossa sono da considerarsi tecniche complementari. Infatti, spesso fononi Raman-active non sono infrared-active e viceversa. Un esempio classico sono i modi di stretching in molecole biatomiche omonucleari. La polarizzazione chiaramente dipende dallo stretching (il modo è dunque Raman-active), ma il momento di dipolo non varia (in particolare rimane nullo) e dunque l'assorbimento di radiazione infrarossa è proibito.

Finiamo citando alcune misure Raman di rilevanza per la superconduttività, che si riallacciano alle considerazioni esposte in precedenza riguardo l'anarmonicità degli ioni apicali. Nel caso in cui sia possibile associare un dato picco dello spettro Raman con la vibrazione di un certo ione della cella, è possibile determinare la presenza di specifiche anomalie vibrazionali. È questo il caso dell'ossigeno apicale in (Pr,Y)-BCO, dove sono stati osservati due modi ravvicinati associati alla vibrazione dello ione ossigeno apicale, attribuiti alle due diverse posizioni di equilibrio in un potenziale a doppio minimo. Questo risultato è in accordo con i risultati della struttura dei battimenti nell'EXAFS di Cu alla soglia K.

Un altro caso molto interessante di applicazione della spettroscopia Raman allo studio delle vibrazioni reticolari è offerto da recenti misure sul *nuovo* superconduttore  $\text{MgB}_2$  [4]. Si tratta di un materiale la cui struttura è stratificata, con piani di ioni B intercalati a piani di ioni Mg e B. Recentemente, si sono avute evidenze convincenti di una marcata anarmonicità di bassa temperatura associata ad un modo vibrazionale nel quale solo gli ioni B si muovono e i loro spostamenti sono paralleli ai piani. È stato suggerito che un tale modo sia fortemente accoppiato con la banda di conduzione (banda di carattere  $\sigma$ , parzialmente occupata) in prossimità della superficie di Fermi, calcolando un corrispondente incremento della temperatura di transizione circa del 10 %. Tale modo appartiene a una banda ottica ed ha  $q = 0$ . Inoltre è Raman-active. L'esperimento Raman summenzionato studia il picco associato a questo modo, *ricosciuto* perché localizzato in corrispondenza di una frequenza in ottimo accordo con calcoli teorici,<sup>7</sup> in funzione di una pressione esterna. L'anomala larghezza del picco e la sensibile dipendenza della sua frequenza dalla pressione portano gli autori a confermare la forte anarmonicità vibrazionale e l'accoppiamento con le eccitazioni elettroniche.

## Riferimenti bibliografici

- [1] B. E. Warren, *X-ray diffraction*, Dover editions (1990).
- [2] J. S. Sheir and R. D. Taylor, *Phys. Rev.*, **174**, 346 (1968).
- [3] G. R. Hearne, P. R. Stoddart and H. Pollack, *Physica C*, **67**, 415 (1990).
- [4] A. F. Goncharov *et al*, cond-mat/0104042.

---

<sup>7</sup>Notiamo che un certo picco in uno spettro Raman può essere associato a un'eccitazione collettiva di vario genere: un'onda longitudinale di plasma o un'eccitazione magnetica.