

PROPIEDADES TÉRMICAS: CAPACIDAD CALORÍFICA, EXPANSIÓN Y CONDUCTIVIDAD TÉRMICAS

1. Introducción. Definición de c_P , c_V , α , k
2. Introducción de Física Estadística: Formalismo microcanónico.
3. Modelo de Einstein para la capacidad calorífica de un sólido.
4. Modos de vibración de la red cristalina: fonones. Red con un átomo por celda. Ejemplo unidimensional. Aprox. de Debye
5. Varios átomos por celda. Modos ópticos. Ejemplo unidimensional.
6. Densidad de estados fonónicos. Aprox de Born-von Karman
7. Anarmonicidad. Expansión térmica. Conductividad térmica.

Referencias: C. Kittel, cap,4 y 5 "Fonones I y II"
E.S.R. Gopal "Specific heats at low temperatures"
Para Física Estadística: H.B. Callen,
"Thermodynamics..." 2ª edición en inglés

Definición de las propiedades térmicas de sólidos

Capacidad calorífica molar (U, S, F, V para un mol de sustancia)

Se calcula

$$c_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = -T \left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2} \right)_V$$

Relación entre c_P y c_V

Se mide experimentalmente

$$c_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P$$

$$c_P - c_V = \frac{TV\alpha^2}{\kappa_T} \cong Ac_P^2 T \ll c_V$$

Compresibilidad isoterma
(propiedad mecánica)

$$\kappa_T \equiv \frac{1}{B} = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T$$

Aprox de Nernst- Lindemann

Coef. de expansión térmica volumétrico

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$$

Conductividad térmica K :

$$\mathbf{J}_Q = -K \vec{\nabla} T$$

Ley de Fourier

(igual que la de Fick para la difusión)

Funciones termodinámicas a partir de medidas de c_P , α , y κ_T

Entropía

$$c_P = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P \Rightarrow S(T, P) = \int_0^T \frac{c_P(T, P)}{T} dT$$

Normalmente sólo se mide c_p a $P_0 = P_{atm} \cong 0$ (para sólidos)

Entalpía

$$dH(T, P) = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T dP = c_P dT + V(1 - \alpha T) dP$$

Termo (Callen)

$$H(T, P) = H_0 + \int_{T_0}^T c_P(T, P_0) dT + \int_{P_0}^P V(T, P) [1 - T\alpha(T, P)] dP$$

$H_0 \equiv H(T_0, P_0) = \text{"entalpía de formación"}$

Energía interna

$$U = H - PV$$

Energía libre de Helmholtz

$$F = H - PV - TS$$

Energía libre de Gibbs

$$G(T, P) = H - TS$$

Contribuciones a la capacidad calorífica

Normales (aparecen siempre y dependen suavemente de la temperatura):

De las vibraciones atómicas: **Objeto de este tema**

De los electrones de conducción (Propiedades eléctricas): $c_e = \frac{2}{3} \pi^2 k_B^2 V D(\epsilon_F) T$

Magnones: Propiedades magnéticas (en sólidos con momentos magnéticos ordenados)

Anómalas (sólo en algunos compuestos y varían bruscamente con la temperatura):

Primer orden:

- * Pico estrecho
- * Calor latente ($c_p \rightarrow \infty$)
- * Histéresis térmica
- * Discontinuidad en S , V , etc

Segundo orden:

- * Sin discontinuidad en S , V
- * Sin calor latente ni histéresis
- * Forma de letra griega λ
- * Aprox: teoría de Landau (campo medio)

Transiciones de fase:

(picos en c_p)

Cristalográficas

Orden-desorden

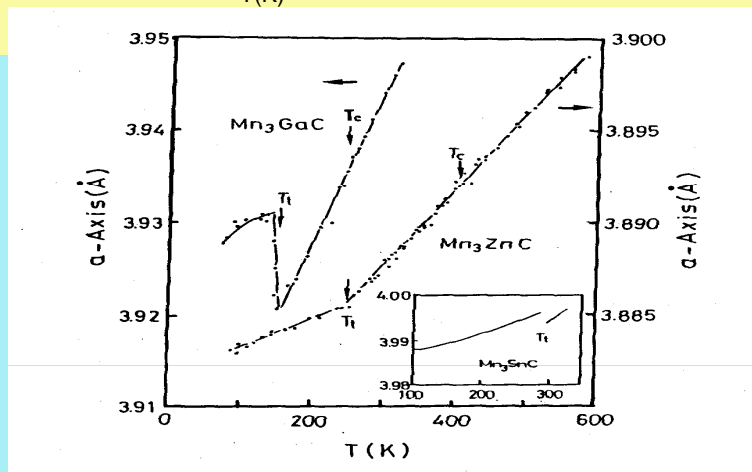
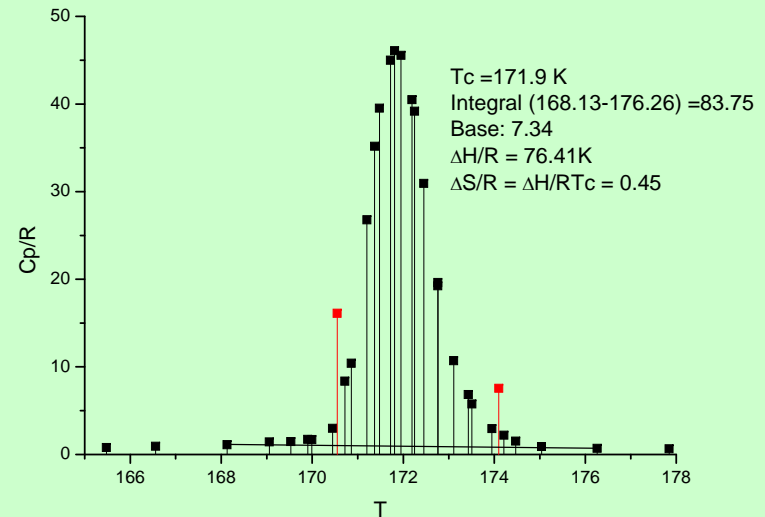
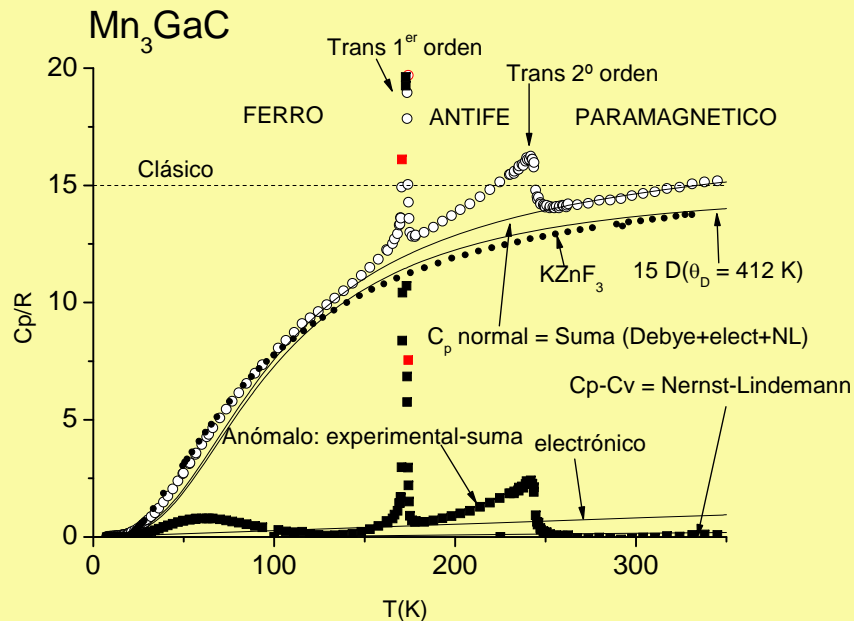
Magnéticas

Ferroeléctricas

Superconductoras.....

Anomalías de Schottky: Dependen suavemente de T

Ejemplos: compuesto con contribuciones sólo normales (KZnF₃) y también anómalas (Mn₃GaC)



Detalle del pico en Cp correspondiente a la transición de 1er orden:

$$\text{Calor latente } L = \Delta H = \int [c_{P,\text{exp}}(T) - c_{P,\text{normal}}(T)] dT$$

Salto de entropía.
$$\Delta S = \int \frac{c_{P,\text{exp}} - c_{P,\text{normal}}}{T} dT$$

Breve introducción de Física Estadística: Formalismo microcanónico \Rightarrow para sistemas con $U = \text{cte}$

Para un sistema de N partículas un estado cuántico de energía definida es una función de onda de las coordenadas de todas ellas. $\psi = \psi(r_1, r_2, \dots, r_N)$

En un sistema de muchas partículas hay muchos estados cuánticos que corresponden a una misma energía total U (excepto para el estado fundamental que es no degenerado).

La hipótesis fundamental de la Física Estadística es que a energía total constante el sistema visita **TODOS los Ω estados cuánticos ACCESIBLES** con igual probabilidad.

Se **DEFINE entropía** del estado **macroscópico** del sistema como:

$$S \equiv k_B \ln \Omega$$

• $k_B \equiv R/N_A = 1.38062 \times 10^{-23}$ J/K es una cte universal (“cte de Boltzmann”). Se introduce en la definición de S porque las unidades de temperatura y entropía se había definido anteriormente.

* S es aditiva: un sistema formado por dos iguales (con $2N$ partículas y energía $2U$) tiene Ω^2 estados. Su entropía es $k_B \ln \Omega^2 = 2 k_B \ln \Omega = 2S$

* Si se libera una restricción algunos estados que no eran accesibles pasan a serlo luego aumenta su número, luego la entropía aumenta \Rightarrow 2º principio de Termodinámica.

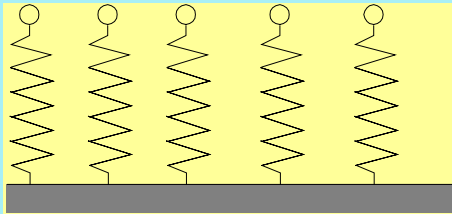
* La entropía es función creciente de la energía, pues a mayor U hay más posibilidades de distribuirla.

* $S = 0$ para el más bajo valor posible de U , ya que la Mec. Cuántica indica que el estado fundamental no es degenerado. (III principio, enunciado de Planck)

* **La entropía es positiva, tiene un valor bien definido y no se le puede añadir una constante aditiva** (como sí ocurre a la energía). *Aunque en la práctica para muchas aplicaciones sólo interesen variaciones de entropía.*

Ejemplo: Conjunto de osciladores armónicos casi-independientes

Ejemplo: sistema de $N (\approx 10^{23})$ osciladores armónicos cuánticos **idénticos** pero **independientes**



Cada uno(el i -ésimo) puede estar en un estado cuya función de onda es

$$\psi_i(x_i) = cte \times H_{n_i}(x_i) \exp\left(-\frac{m\omega^2 x_i^2}{2\hbar}\right)$$

Y cuya energía es

$$E_{n_i} = \hbar\omega\left(n_i + \frac{1}{2}\right); n_i = 0,1,2\dots$$

Un estado cuántico cualquiera del sistema con energía definida está determinado por los números n_1, n_2, n_N para cada oscilador

$$\psi = \psi_1(x_1) \cdot \psi_2(x_2) \cdot \dots \cdot \psi_N(x_N)$$

La energía total

$$U = \frac{1}{2}N\hbar\omega + n_1\hbar\omega + n_2\hbar\omega + n_3\hbar\omega + \dots + n_N\hbar\omega$$

Esta misma energía se corresponde a muchísimos otros estados cuánticos : **todas las posibles formas de escoger los 10^{23} números n_1, n_2, \dots que den la misma suma.**

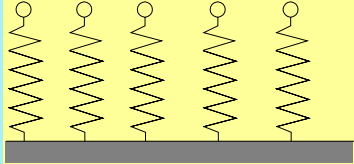
Sea

$$\Omega(U)$$

el número (enorme) de estados que corresponden a la energía U

Si los osciladores fueran RIGUROSAMENTE independientes un estado cuántico de energía definida no evoluciona en el tiempo, pero la **más imperceptible interacción** no considerada en principio provoca transiciones entre los estados de modo que el sistema evoluciona pasando por todos los Ω estados cuánticos

Contribución de las vibraciones de la red a la capacidad calorífica c_V . Modelo de Einstein



Consideremos el sistema de N osciladores armónicos casi-independientes como un sistema puramente teórico interesante.

Contaremos las energías a partir del estado fundamental, al que asignamos el valor $U \equiv 0$ ($n_1 = n_2 = \dots = n_N = 0$)

Queremos obtener la entropía $S \equiv k_B \ln \Omega$

Dividamos la energía total en m paquetes de energía


$$\delta E = \hbar \omega; \quad m = \frac{U}{\hbar \omega}$$

Es problema es ¿de cuántas maneras se pueden distribuir los m paquetes entre los N osciladores?

Respuesta: es el número de formas de distribuir m bolas en N cajas

Pensemos en poner en línea las m bolas y las $(N-1)$ separaciones entre caja y caja.

Tenemos $N-1+m$ elementos (bola o separación), especificar una **combinación es dar la posición de las separaciones.**



$$C_{N-1+m}^{N-1} = C_{N-1+m}^m \equiv \binom{N-1+m}{m} = \frac{(N-1+m)!}{(N-1)!m!} = \frac{(N+m)!}{N!m!} \cdot \frac{N}{N+m}$$

Para calcular el logaritmo usemos la aproximación de Stirling ("exacta" para números muy grandes):

$$n! \cong \sqrt{2\pi n} \cdot n^n \cdot e^{-n}$$

$$\ln n! = n \ln n - n + \dots$$

Ejemplo: para $n = 100$, $n! = 9.33262 \times 10^{157}$, $\ln n! = 363.74$

y $n \ln n - n = 100 \ln 100 - 100 = 360.52\dots$ pero en realidad $n \approx 10^{23}$ (!!!)

$$\begin{aligned} S/k_B &= \ln \left[\frac{(N+m)!}{N!m!} \frac{N}{N+m} \right] \cong (N+m) \ln(N+m) - (N+m) - N \ln N + N - m \ln m + m = \\ &= (N+m) \ln(N+m) - N \ln N - m \ln m = N \ln \left(1 + \frac{m}{N} \right) + m \ln \left(1 + \frac{N}{m} \right) = \\ &= N \ln \left(1 + \frac{U}{\hbar\omega N} \right) + \frac{U}{\hbar\omega} \ln \left(1 + \frac{\hbar\omega N}{U} \right) \end{aligned}$$

Para un mol $N = N_A$:

$$S = R \left[\ln \left(1 + \frac{U}{\hbar\omega N_A} \right) + \frac{U}{\hbar\omega} \ln \left(1 + \frac{\hbar\omega N_A}{U} \right) \right]$$

Ecuación fundamental termodinámica

La temperatura:

$$\frac{1}{T} \equiv \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_V = (\text{derivar}) = \frac{k_B}{\hbar\omega} \ln \left(1 + \frac{\hbar\omega}{U} \right)$$

Invirtiendo la relación:

$$U = \frac{N_A \hbar\omega}{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right) - 1}$$

Fórmulas de Einstein
(Ejercicio: obtenerlas)

$$f_E(x) = \frac{x^2 e^x}{(e^x - 1)^2}; x \equiv \frac{\hbar\omega}{k_B T} \equiv \frac{T_E}{T}$$

Derivando respecto de T

$$c_V \equiv \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = R \left(\frac{\hbar\omega}{k_B T} \right)^2 \frac{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right)}{\left[\exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right) - 1 \right]^2} \equiv R f_E\left(\frac{T_E}{T}\right)$$

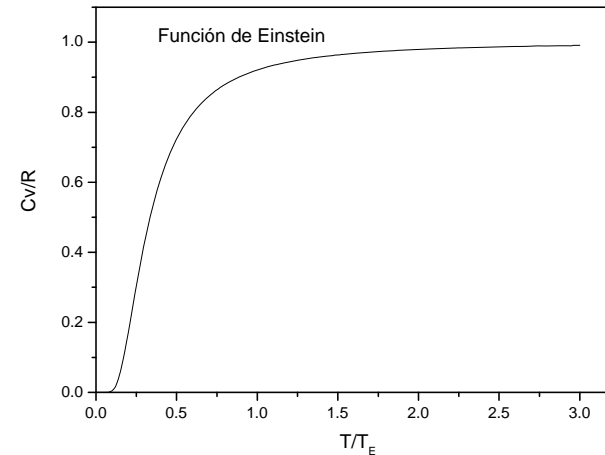
$$\frac{\hbar\omega}{k_B} \equiv \text{cte} \equiv T_E$$

"temperatura de Einstein"

Análisis de los resultados

$$f_E(x) = \frac{x^2 e^x}{(e^x - 1)^2}; x \equiv \frac{\hbar\omega}{k_B T} \equiv \frac{T_E}{T}$$

$$c_V = R f_E\left(\frac{T_E}{T}\right) = R \frac{x^2 e^x}{(e^x - 1)^2}$$



* $\hbar\omega \ll k_B T$ ($\hbar \rightarrow 0$: clásico) $\Rightarrow T \gg T_E$; $c_V = R$ ¡independiente de "todo"! Este resultado se obtiene también a partir de la Fis. Est. Clásica (ley de Dulong y Petit)

* Si $T \ll T_E$ $c_V \rightarrow 0$ (De acuerdo con el III principio de Termodinámica).

Energía media de una partícula:

$$\langle E \rangle = \frac{U}{N_A} = \frac{\hbar\omega}{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right) - 1}$$

$\hbar\omega \ll k_B T$ ($\hbar \rightarrow 0$: clásico) \Rightarrow

$$\langle E \rangle = \frac{U}{N} = \frac{\hbar\omega}{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right) - 1} = \frac{\hbar\omega}{\frac{\hbar\omega}{k_B T} + \frac{1}{2!} \left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right)^2 + \frac{1}{3!} \left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right)^3 + \dots} \cong k_B T$$

$\hbar\omega \ll k_B T$ ($\hbar \rightarrow 0$: clásico) \Rightarrow

Oscilador clásico: $\langle E_c \rangle = \langle E_p \rangle = \frac{1}{2} \langle E \rangle = \frac{1}{2} k_B T$

(Ley de equipartición, resultado general de la F. Est. Clásica)

Modelo de Einstein para un sólido

Consideramos un sólido de N átomos como un **conjunto de osciladores armónicos tridimensionales** = $3N$ osciladores unidimensionales cuánticos independientes **con la misma frecuencia ω** (**parece razonable pero es FALSO como veremos pronto**)

Si la fórmula Química del compuesto tiene r átomos la capacidad calorífica molar ($N = rN_A$ átomos) estará dada por:

$$C_V / R = 3r f_E(x) = 3r \frac{x^2 e^{-x}}{(e^x - 1)^2}; x \equiv \frac{\hbar\omega}{k_B T} \equiv \frac{T_E}{T}$$

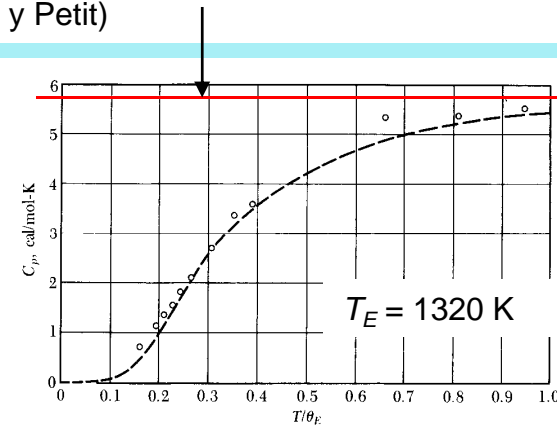
Aciertos del modelo de Einstein:

- * Cuantificación: predice $c_V = c_P \rightarrow 0$ para $T \rightarrow 0$
- * Coincide con el valor clásico a $T \gg T_E$

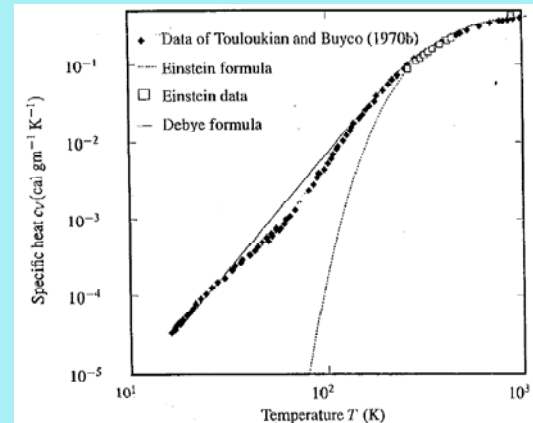
Fallo principal (datos más recientes Touloukian & Buyco 1970):

Para $T \ll T_E$ $C_{V,exp} \gg C_{V,teórica}$ (por órdenes de magnitud)
(en 1912 sólo había medidas desde 200 K, para comparar)

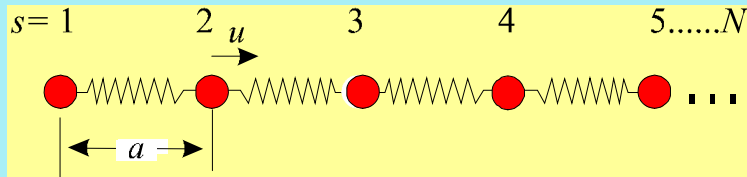
Predicción Fis. Estad. Clásica: $c_V = 5.96 \text{ cal/mol} = 3R$
(Dulong y Petit)



Comparación de la predicción de Einstein y los datos experimentales de C_p para el diamante en 1912



Aproximación simplificada a las vibraciones atómicas: Cadena lineal "monoatómica" e "infinita"



N ecuaciones del movimiento:

$$m \frac{d^2 u_s}{dt^2} = C(u_{s+1} - 2u_s + u_{s-1})$$

Busquemos soluciones **en forma de ondas**:

$$u_s(t) = u_0 e^{i(kx_s - \omega t)} = u_0 e^{i(ska - \omega t)} \Rightarrow \frac{d^2 u_s}{dt^2} = -\omega^2 u_0 e^{i(ska - \omega t)}$$

$$-m\omega^2 u_0 = Cu_0 (e^{ika} - 2 + e^{-ika}) = -2Cu_0 (1 - \cos ka) = -4Cu_0 \text{sen}^2 \frac{ka}{2}$$

Hay solución si

$$\omega = \sqrt{\frac{4C}{m}} \left| \text{sen} \frac{ka}{2} \right|$$

gráfica $\omega(k)$

página
siguiente

Sea una cadena de átomos iguales unidos por muelles iguales de long natural a (\cong parámetro de celda) y cte elástica C

Consideraremos sólo movimientos a lo largo de la cadena.

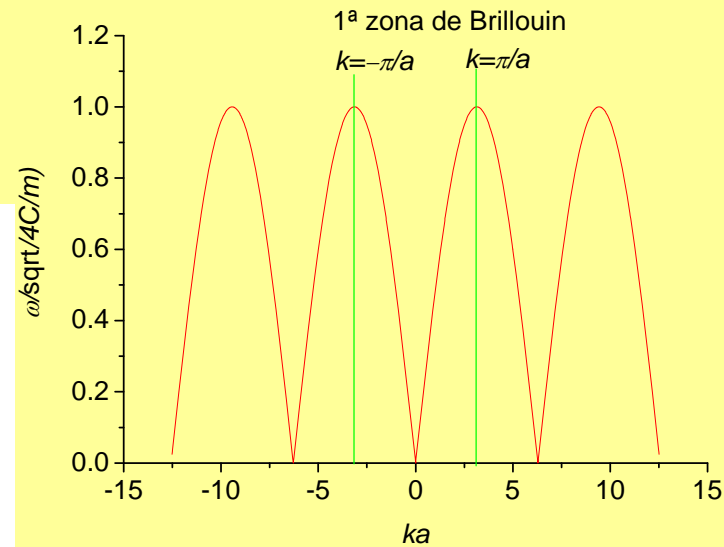
Modos normales de vibración: cuando TODOS los átomos oscilan con la misma frecuencia. Hay $N-1 \cong N$ modos.

Sean: $x_s \cong a s$ = posición de equilibrio del átomo s

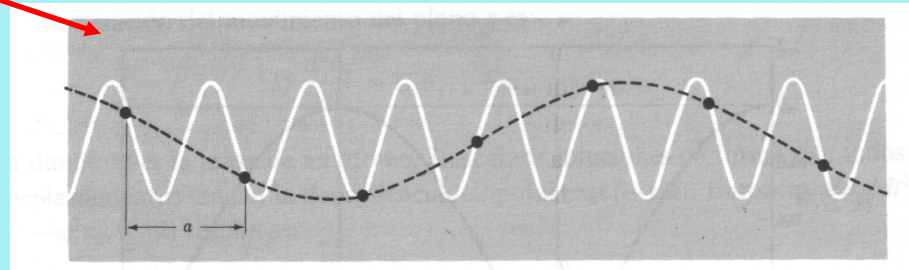
u_s = desplazamiento del átomo s con respecto a su posición de equilibrio

Análisis del resultado

- 1) ω depende periódicamente de k con periodo $2\pi/a \equiv a^*$
- 2) Los valores de k que se diferencian en $2\pi/a$ no representan ondas físicamente distintas, ver figura (desplazamientos dibujados en vertical)



En efecto



$$u_s\left(t, k + \frac{2\pi}{a}\right) = u_0 e^{i\left[\left(k + \frac{2\pi}{a}\right)x_s - \omega t\right]} = u_0 e^{i\left[\left(k + \frac{2\pi}{a}\right)as - \omega t\right]} = u_0 e^{i[kas - \omega t] + 2\pi i} = u_0 e^{i[kas - \omega t]} = u_s(t, k)$$

3) Para $ka \ll 1$, $\lambda = 2\pi/k \gg a$: se trata de ondas elásticas ordinarias: $\omega = \sqrt{\frac{4C}{m}}ka; v_L = \sqrt{\frac{4Ca^2}{m}}$

4) Para $k = \pi/a$, $\lambda = 2/a$ la velocidad de grupo es cero (son ondas estacionarias) y $u_s = -u_{s+1}$

$$\omega = \sqrt{\frac{4C}{m}}$$

Aproximación de Debye para las funciones termodinámicas

Dos características generales del espectro de fonones:

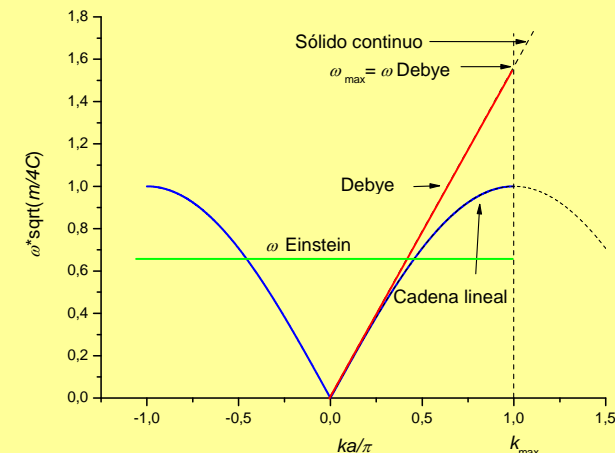
- Para frecuencias bajas, las ramas acústicas son ondas elásticas ordinarias (como en un sólido continuo), y para cada una $\omega = ck$ $c =$ velocidad del sonido.
- Hay una frecuencia máxima de oscilación, debido a la periodicidad del cristal.
- El número total de modos normales es grande pero finito: $3N$ ($N = n^0$ de átomos)

El modelo de Debye

- Se considera el sólido como continuo en todo, excepto en el hecho de que existe una frecuencia máxima, llamada ω_D (frecuencia de Debye)
- Supone que se cumple a) para TODOS los modos normales de vibración de la red, hasta ω_D
- Además cada modo se comporta como un oscilador armónico cuántico.

La energía interna y la capacidad calorífica es una suma de tantas funciones de Einstein como modos, **PERO...**

para $N = N_A$ hay $3 \times 6.023 \times 10^{23}$ modos normales: una suma "demasiado" larga



Densidad de estados en 3d

$dN_m \equiv \rho(\omega)d\omega \equiv n^0$ de modos cuya frecuencia (o energía) se encuentra entre ω y $\omega+d\omega$
 $\rho(\omega) \equiv$ "densidad de estados"

Consideremos un sólido cúbico de lado L y volumen $V = L^3$.

Las ondas elásticas estacionarias están dadas por (lo mismo que para fotones o electrones libres.), para una polarización dada:

$$\varphi_n = C_n \operatorname{sen}\left(\frac{n_1 \pi x}{L}\right) \operatorname{sen}\left(\frac{n_2 \pi y}{L}\right) \operatorname{sen}\left(\frac{n_3 \pi z}{L}\right) = \\ = C_n \operatorname{sen}(k_x x) \operatorname{sen}(k_y y) \operatorname{sen}(k_z z); \quad n_1, n_2, n_3 \text{ enteros y } \mathbf{n} \equiv (n_1, n_2, n_3)$$

La frecuencia de cada modo es $\omega_n^2 = k^2 c^2 = c^2 (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2) = \frac{\pi^2 c^2}{L^2} (n_1^2 + n_2^2 + n_3^2) = \frac{\pi^2 c^2}{L^2} |\mathbf{n}|^2$

Como ω sólo depende del módulo del "vector" n , el número de modos con frecuencia entre ω y $\omega+d\omega$ es el número de puntos que hay en la superficie de un octante de esfera de radio $n = L\omega/\pi c$ y espesor $dn = Ld\omega/\pi c$, es decir:

$$dN_m = \frac{1}{8} 4\pi n^2 dn = \frac{1}{8} \frac{4\pi L^3}{\pi^3 c^3} \omega^2 d\omega \Rightarrow \rho(\omega) \equiv \frac{dN_m}{d\omega} = \frac{V}{2\pi^2 c^3} \omega^2$$

Para las tres polarizaciones, tomemos c como una "velocidad media cúbica" del sonido:

$$\frac{3}{c^3} \equiv \left(\frac{1}{c_L^3} + \frac{2}{c_T^3} \right)$$

$$\rho(\omega) \equiv \frac{dN_m}{d\omega} = \begin{cases} \frac{3V}{2\pi^2 c^3} \omega^2 & \text{si } \omega < \omega_D \\ 0 & \text{si } \omega \geq \omega_D \end{cases}$$

Energía interna y capacidad calorífica

En la aproximación original de Debye la frecuencia máxima se obtiene imponiendo que el número total de modos sea $3rN_A$ ($r = n^0$ de átomos por fórmula química):

$$\int_0^{\omega_D} d(\omega)d\omega = \frac{3V_m}{2\pi^2 c^3} \int_0^{\omega_D} \omega^2 d\omega = \frac{V}{2\pi^2 c^3} \omega_D^3 = 3N_A r \Rightarrow \omega_D = \left(\frac{6\pi^2 N_A r}{V} \right)^{1/3} c$$

Se define la constante "temperatura de Debye" como

$$T_D \equiv \frac{\hbar \omega_D}{k_B}$$

Actualmente T_D se toma como un valor de ajuste, sin relación demasiado directa con la velocidad del sonido

La energía, la capacidad calorífica y cualquier otra función termodinámica se obtienen integrando (en lugar de sumar) las contribuciones de Einstein para las diferentes ω 's

$$U = \int_0^{\omega_D} \rho(\omega) U_{Einstein}(\omega) d\omega = U_0 + 3rk_B N_A T \cdot D\left(\frac{T_D}{T}\right) = U_0 + 3rRT \cdot D\left(\frac{T_D}{T}\right)$$

con $x \equiv \frac{T_D}{T}$

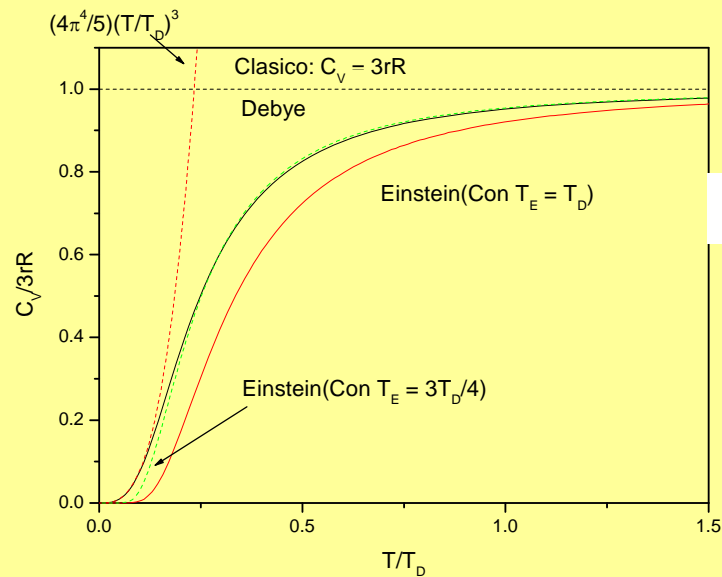
y $D(x) \equiv \frac{3}{x^3} \int_0^x \frac{t^3 dt}{e^t - 1} \equiv$ "función de Debye"

$$c_V = \int_0^{\omega_D} \rho(\omega) C_{V Einstein}(\omega) d\omega = \left(\frac{dU}{dT} \right)_V = 3rR [D(x) - xD'(x)] =$$

$$= 3rR \frac{12T^3}{T_D^3} \left[\int_0^{T_D/T} \frac{x^3 dx}{e^x - 1} - \frac{T_D/T}{e^{T_D/T} - 1} \right] = 3rR f_D(T/T_D)$$

$f_D(x)$ = función de Debye para c_V

Análisis del resultado



para $T \gg T_D$; $f_D(T/T_D) = 1 - \frac{1}{20} \left(\frac{T_D}{T} \right)^2 + \dots$

(ejercicio: demostrarlo)

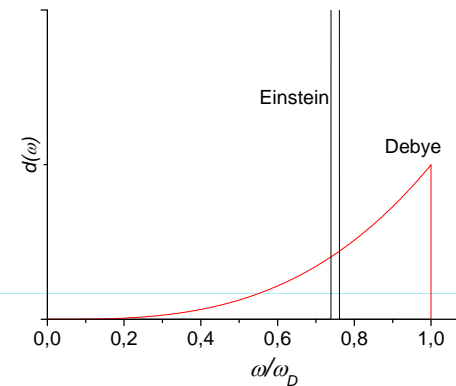
Es decir $c_V \rightarrow 3rR$ (valor clásico, como Einstein)

para $T \ll T_D$; $c_V = \frac{12\pi^4}{5} rR \left(\frac{T}{T_D} \right)^3 + \dots$

(dem: sustituir T_D/T por ∞ en la integral)

Comparación Debye- Einstein

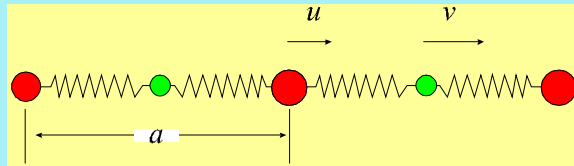
$$\omega_E \equiv \langle \omega \rangle = \frac{\int_0^{\omega_D} \omega \rho(\omega) d\omega}{\int_0^{\omega_D} \rho(\omega) d\omega} = \frac{\int_0^{\omega_D} \omega \cdot \omega^2 d\omega}{\int_0^{\omega_D} \omega^2 d\omega} = \frac{\omega_D^3 / 3}{\omega_D^3 / 3} = \frac{\omega_D}{3} = \frac{3}{4} \omega_D$$



Conclusiones

- * La función de Debye representa mejor que la de Einstein la C_V en un sistema monoatómico
- * Einstein coincide con Debye a temperaturas medias y altas

Aproximación simplificada a las vibraciones atómicas: Cadena lineal "diatómica" e "infinita"



$2N$ ecuaciones del movimiento:

$$m_1 \frac{d^2 u_s}{dt^2} = C(v_s + v_{s-1} - 2u_s)$$

$$m_2 \frac{d^2 v_s}{dt^2} = C(u_{s+1} + u_s - 2v_s)$$

Sea una cadena con dos tipos de átomos de masas m_1 y m_2 , $2N$ átomos en total

Modos normales de vibración $2N-1 \cong 2N$ modos.

u_s = desplazamiento del átomo tipo 1 en la celda s con respecto a su posición de equilibrio

v_s = desplazamiento del átomo tipo 2 en la celda s con respecto a su posición de equilibrio

Busquemos soluciones **en forma de ondas**: $u_s(t) = u_0 e^{i(ska - \omega t)}$; $v_s(t) = v_0 e^{i(ska - \omega t)}$

$$-m_1 \omega^2 u_0 = C v_0 [1 + e^{-ika}] - 2C u_0$$

$$-m_2 \omega^2 v_0 = C u_0 [e^{ika} + 1] - 2C v_0$$

Solución si

$$\begin{vmatrix} 2C - m_1 \omega^2 & -C[1 + e^{-ika}] \\ -C[1 + e^{+ika}] & 2C - m_2 \omega^2 \end{vmatrix} = 0 \Rightarrow$$

Ec. bicuadrada en ω , solución:

$$(2C - m_1 \omega^2)(2C - m_2 \omega^2) - C^2(1 + e^{-ika})(1 + e^{+ika}) = 0$$

$$\omega^2 = C \left(\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \right) \left\{ 1 \pm \sqrt{1 - \frac{2m_1 m_2}{(m_1 + m_2)^2} (1 - \cos ka)} \right\}$$

Análisis del resultado

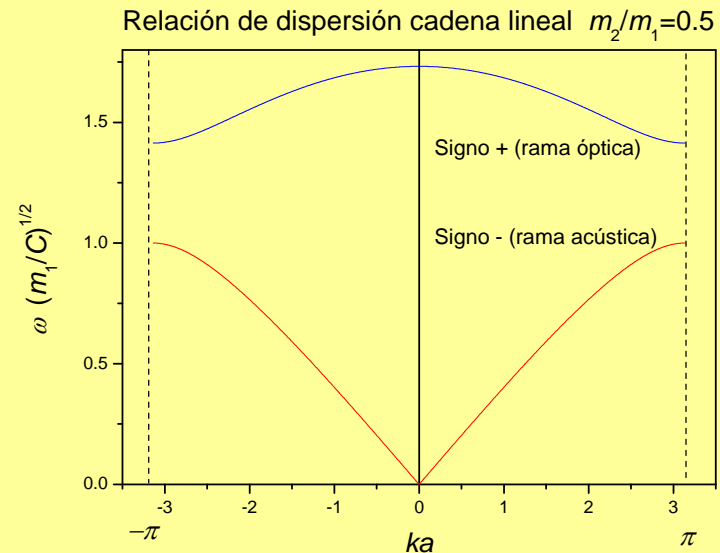
0) Ocurre todo lo que ocurría en la cadena monoatómica. Además

1) Hay dos ramas separadas.

La **roja** (signo +) se llama acústica: para $ka \ll 1$ corresponde a ondas elásticas ordinarias en la aprox de sólido continuo:

$$\omega^2 = \frac{Ca}{2(m_1 + m_2)} k^2 \Rightarrow \frac{\omega}{k} = \sqrt{\frac{Ca}{2(m_1 + m_2)}}$$

La **azul** (signo -) se llama óptica: para $ka=0$



$$\omega_{opt}^2(k=0) = 2C \left(\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \right)$$

Sustituyendo en las ecuaciones este valor se obtiene:

todos los átomos de tipo 1 oscilan en fase y en oposición a los de tipo 2

$$\frac{u_0}{v_0} = -\frac{m_2}{m_1} \text{ (rama óptica, con } k=0)$$

3) En $ka = \pi$ las frecuencias son: $\omega_{opt}^2 \left(k = \frac{\pi}{a} \right) = \frac{2C}{m_1}$; $\omega_{ac}^2 \left(k = \frac{\pi}{a} \right) = \frac{2C}{m_2}$

Sustituyendo se ve que $v_0=0$ para la rama óptica y $u_0=0$ para la acústica. Son iguales si $m_1 = m_2$ (ese caso es como si $a = a/2$, en cuanto a vibraciones)

4) Si se tuvieran en cuenta vibraciones transversales habría 3 ramas acústicas y 3 ópticas

Generalización a un sólido real. Ideas importantes

- 1) En un compuesto sólido con r **átomos por fórmula unidad** hay 3 ramas acústicas y $3r-3$ ópticas, correspondientes a ondas planas.
- 2) Cada rama se caracteriza por una dependencia $\omega(\mathbf{k})$, no sólo del valor sino de la dirección: "**relación de dispersión**"
- 3) Sólo cuando \mathbf{k} tiene la dirección de un eje de simetría los modos de vibración son longitudinales ($\mathbf{u} \parallel \mathbf{k}$) o transversales ($\mathbf{u} \perp \mathbf{k}$).
- 4) Los vectores \mathbf{k} que representan ondas físicamente distintas se encuentran dentro de la 1ª zona de Brillouin.
- 5) La velocidad de grupo $v_{gr} \equiv d\omega/dk = 0$ para el borde de la 1a zona de Brillouin y en los modos ópticos también para $k=0$.
- 6) Es relativamente fácil con un programa de ordenador resolver el sistema de $3r$ ecuaciones del movimiento. No es posible dar una regla general para todos los sólidos.

El sólido (un mol) se comporta como un conjunto de $3rN_A$ osciladores armónicos independientes con frecuencias distintas, $3r$ para cada vector k , y correspondientes a las $3r$ ramas de la relación de dispersión

Es similar a las ondas electromagnéticas en una cavidad pero hay 3 polarizaciones y el número de modos es limitado a N_A vectores k distintos

Cuantificación de ondas elásticas: fonones

Las vibraciones de los átomos de un sólido se pueden considerar como superposición de los modos normales, es decir de **ondas elásticas planas**, cada una correspondiente a un oscilador armónico.

La Mecánica Cuántica exige que la energía en uno cualquiera de los modos cuya frecuencia es ω sea:

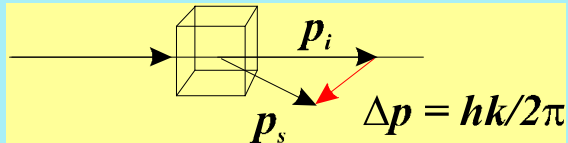
$$\left(n + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega$$

Se llama **fonón** (" mínima cantidad de sonido") al **cuanto mínimo de energía** en uno cualquiera de los modos normales, contando a partir de la energía del punto cero, o estado fundamental, que es $\frac{1}{2}\hbar\omega$

Los fonones son similares a los fotones (bosones) pero:

- 1) El momento lineal real del fonón es nulo. (excepto para $\omega = 0$, y $\mathbf{k} = 0$, que representa el movimiento del cdm del cristal)
- 2) La magnitud $\hbar\mathbf{k}$ se denomina casi-momento y está definida salvo un vector entero aditivo de la red recíproca. Es decir un fonón de vector de onda \mathbf{k} y otro de la misma rama y $\mathbf{k}' = \mathbf{k} + \mathbf{G}$ (\mathbf{G} vector de la red recíproca) son físicamente el mismo fonón.
- 3) En los choques de fonones con otras partículas se conserva la energía y el casi-momento.

Determinación experimental de curvas de dispersión: scattering inelástico de neutrones



Conservación del (casi) momento:

$$p' - p = \hbar q (+G)$$

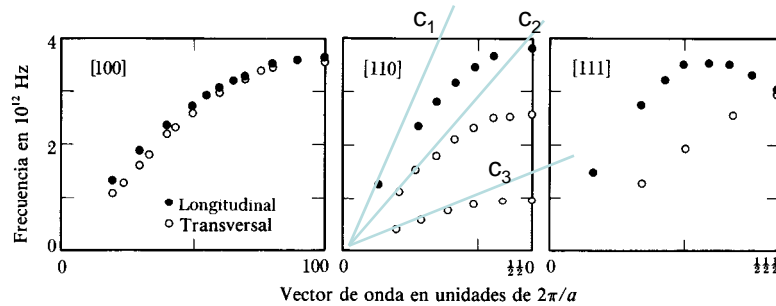


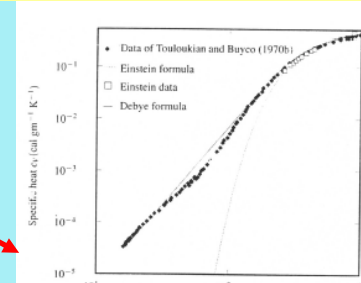
Figura 11. Curvas de dispersión del sodio correspondientes a fonones que se propagan en las direcciones [001], [110] y [111] a 90 K, según se determinan mediante dispersión inelástica de neutrones, según Woods, Brokhouse, March y Bowers.

Conservación de la energía:

$$\Delta E = \frac{p'^2}{2m_n} - \frac{p^2}{2m_n} = \frac{\hbar^2}{2m_n} (k'^2 - k^2) = \hbar \omega$$

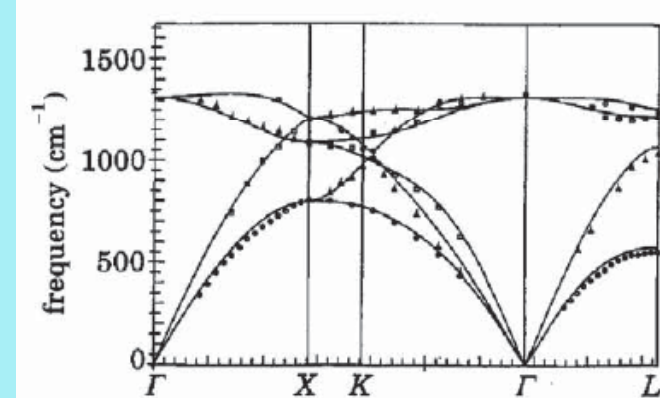
Mejoras simples al modelo de Debye: Modelo de Born-von Karman

Comparación Debye- Einstein y datos reales de c_V del diamante



Conclusiones:

- 1) El modelo de Debye ajusta mucho mejor los datos experimentales porque el espectro del diamante se parece al de la cadena lineal monoatómica.
- 2) El modelo de Einstein ajusta bastante bien a temperaturas medias y altas porque los dos modelos coinciden en ese rango.
- 3) Cuando hay modos ópticos los dos modelos fallan: uno por exceso y otro por defecto.



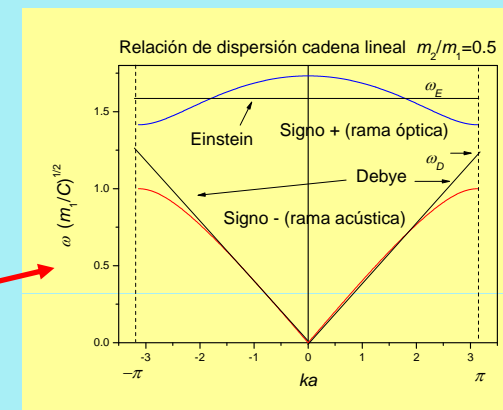
Espectro de fonones del diamante (Kresse et al. Europhys Lett. 32, 729 (1995))

Aproximación de Born-von Karman:

Modos ópticos → Einstein !!

Modos acústicos → Debye !!

Aproximación de Born -von Karman para la cadena lineal diatómica



Ejemplo práctico: KZnF_3 Burriel *et al*, J Phys C, 20, 2819, (1987)

Estructura: Perovskita. Cúbica simple con $Z=1$ fórmulas por celda unidad

$r = 5$, N^0 total de ramas fonónicas: $3r = 15$: Acústicas 3

Ópticas 12

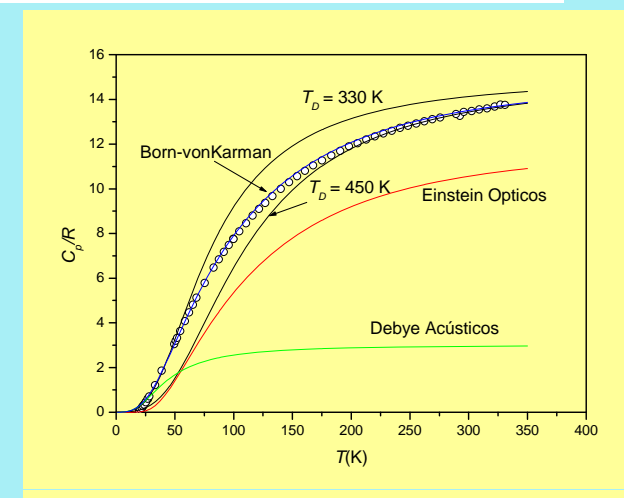
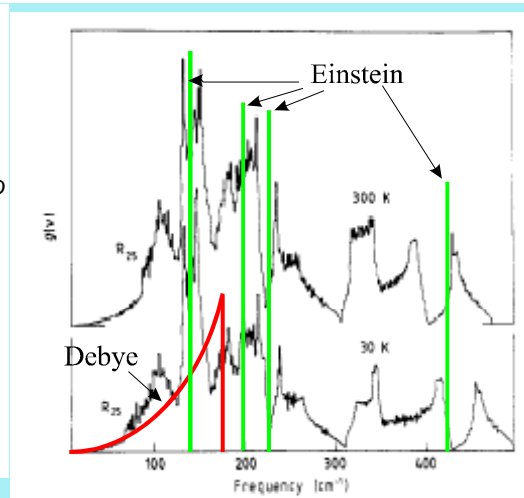
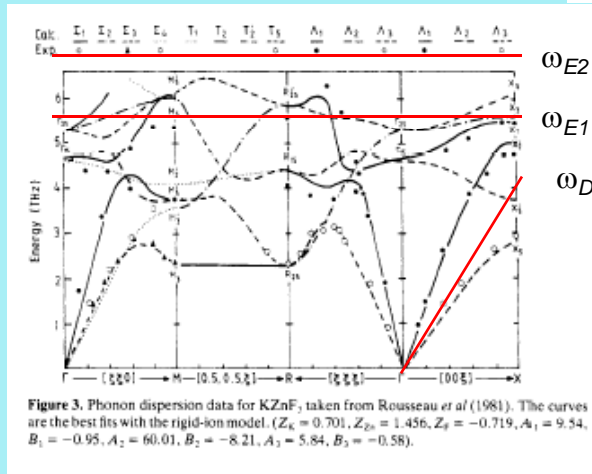
$c_V(\text{clásico})/R = 15$, $(c_P - c_V)/R < 0.27$ (a 300 K)

Frecuencias ópticas medidas en $k=0$ por espectr. infrarroja y Raman

$T_E = 3 \times 281 \text{ K}$, $3 \times 207 \text{ K}$, $3 \times 324 \text{ K}$, $3 \times 608 \text{ K}$

3 Modos acústicos, Debye: $T_D = 182 \text{ K}$ (ajustada)

$$c_{V, \text{teor}}(T) = 3f_D \left(\frac{T_D}{T} \right) + 3f_E \left(\frac{T_{E1}}{T} \right) + 3f_E \left(\frac{T_{E2}}{T} \right) + 3f_E \left(\frac{T_{E3}}{T} \right) + 3f_E \left(\frac{T_{E4}}{T} \right)$$



Espectro de fonones, densidad de estados y capacidad calorífica experimentales y calculadas según el modelo de Born-von Karman

Anarmonicidad: expansión térmica y conductividad térmica

* El potencial de interacción átomo-atomo no es armónico

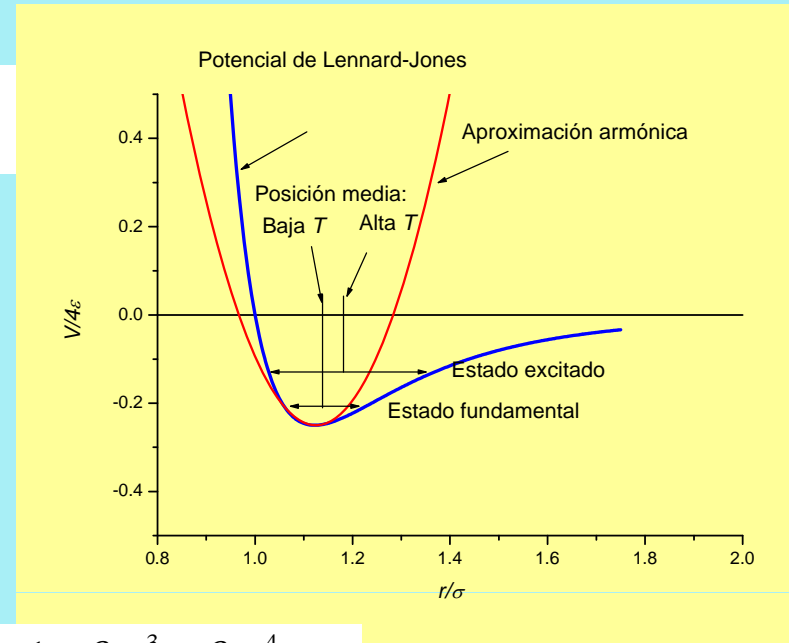
* más alta T \Rightarrow mayor probabilidad de estados excitados

* más alta T \Rightarrow mayor distancia interatómica media

Potencial:

$$V(x) = V_0 + \left. \frac{dV}{dx} \right|_{x_0} (x - x_0) + \frac{1}{2!} \left. \frac{d^2V}{dx^2} \right|_{x_0} (x - x_0)^2 + \dots =$$

$$= cte + cx^2 + gx^3 + fx^4 + \dots$$



Física estadística clásica:

$$\exp(-\beta gx^3 + fx^4) \cong 1 + \beta gx^3 + \beta gx^4 + \dots$$

$$\langle x \rangle = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} x \exp[-\beta V(x)] dx}{\int_{-\infty}^{\infty} \exp[-\beta V(x)] dx}$$

$$\langle x \rangle \cong \frac{\int_{-\infty}^{\infty} (x + \beta gx^4) \exp(-\beta cx^2) dx}{\int_{-\infty}^{\infty} \exp(-\beta cx^2) dx} = \frac{3g}{4c^2} k_B T$$

$$\beta \equiv \frac{1}{k_B T}$$

$$\alpha \equiv \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \cong \frac{3}{x_0} \frac{d\langle x \rangle}{dT} = \frac{3g}{4c^2 x_0} k_B$$

Conductividad térmica: por choques de los fonones con los defectos y entre sí (como un gas casi ideal)