

# Vibraciones cristalinas

Bibl. Kittel, Intro to Solid State Physics, Cap. 4.

Grosso y Pastori P., Solid State Physics, Cap IX.

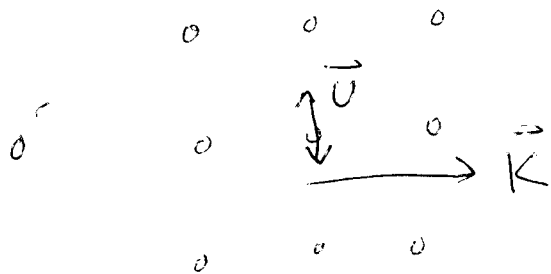
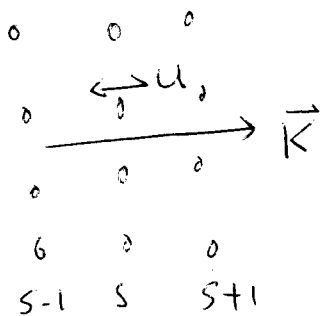
Consideremos

- Cristal cúbico (simple)
- 1 átomo por celda unidad
- Onda que se propaga en dirección  $[100]$ ,  $[110]$ ,  $[111]$ .

Las soluciones son simples y se pueden encontrar

2 soluciones con movimiento transversal

1 solución con movimiento longitudinal



Sea  $u_s$  el desplazamiento (igual) de cada átomo del plano  $S$ .

Oscilaciones pequeñas.

Fuerzas sobre cada átomo proporcionales a los cambios de separación entre planos.

Sobre átomo en plano  $s$

$$F_s = C(u_{s+1} - u_s) + C(u_{s-1} - u_s) \quad \left[ \begin{array}{l} \text{Int. a } 1 \text{ res} \\ \text{vecinos} \end{array} \right]$$
$$= C(u_{s+1} + u_{s-1} - 2u_s)$$

Ecuación de movimiento del átomo, con masa  $M$

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

Simetría de traslación sugiere

$$u_s \propto e^{ikx}, \quad \boxed{x = sa}$$

Linealidad en  $\frac{d^2}{dt^2}$  sugiere

$$u_s \propto e^{-i\omega t}$$

$$u_s(x, t) = A e^{i(kx - \omega t)}$$

$$\frac{d^2 u_s}{dt^2} = -\omega^2 u_s$$

$$u_{s\pm 1}(t) = A e^{-i\omega t} e^{\pm ika}$$

$$= A e^{i(kx - \omega t)} e^{\pm ika} = u_s(t) e^{\pm ika}$$

Sust. en la ecuación

$$-M\omega^2 u_s = C u_s (e^{ika} + e^{-ika} - 2)$$

Simplificando  $U_s$ , que es  $\neq 0$

$$-M\omega^2 = C \cdot 2 [\cos(ka) - 1]$$

$$\omega_{(k)}^2 = \frac{2C}{M} (1 - \cos(ka))$$

Nombre  
↓  
Ley de dispersión

Propiedad:  $\omega(k) = \omega(k + \frac{2\pi}{a}n)$

$$\frac{1 - \cos(ka)}{2} = \sin^2\left(\frac{ka}{2}\right)$$

$$\therefore \omega(k) = \pm \sqrt{\frac{4C}{M}} \left| \sin\left(\frac{ka}{2}\right) \right|$$

¿ Cual signo escogemos?

¿ Que valores de  $k$ ?

Sea  $\omega > 0$  y  $k > 0$

$$U_s = \text{Re} A e^{i(kx - \omega t)} = A \cos(kx - \omega t)$$

Sea  $\omega(k) < 0$  y  $k > 0$ ,  $\omega = -|\omega|$

$$U_s = A \cos(kx + |\omega|t) = A \cos(-kx - |\omega|t) \\ = A \cos(\cancel{k}x - |\omega|t)$$

$\omega < 0, k > 0 \iff \omega = |\omega|, k = -|k| < 0$  Basta tomar 1

Entonces consideraremos  $\omega > 0$  y  $k < 0$  y  $> 0$

que relevancia tiene la periodicidad de  $\omega(k)$ .

$$U_s(k) = A e^{i(kx_s - \omega t)} = A e^{i(k\delta a - \omega t)}$$

$$U_s(k + \frac{2\pi}{a}) = A e^{i(k\delta a + \frac{2\pi}{a}\delta a - \omega t)}$$

$$= U_s(k)$$

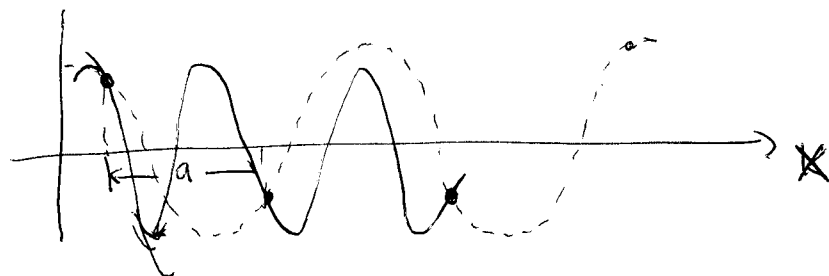
Entonces cualquier intervalo  $k_0 < k < k_0 + \frac{2\pi}{a}$   
cubre todas las soluciones distintas

Escogemos

$$\boxed{-\frac{\pi}{a} < k < \frac{\pi}{a}}$$

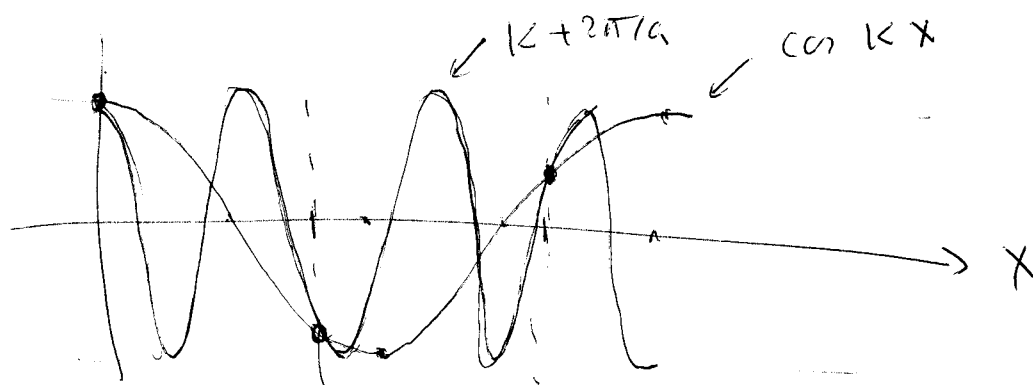
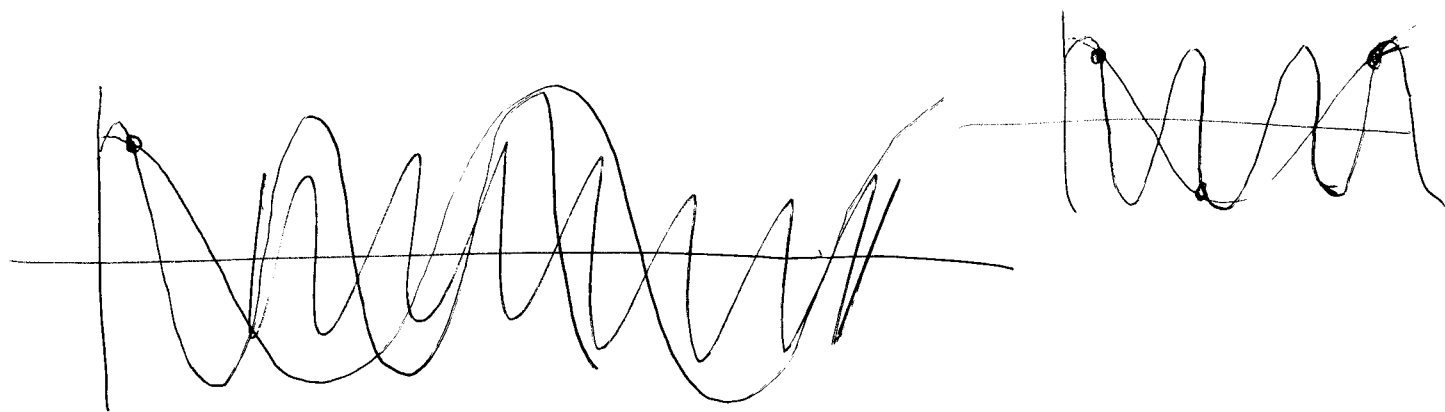
o sea, la 1ra zona de Brillouin

Relacion de las soluciones  $k$  y  $k + \frac{2\pi}{a}$ . Si  $-\frac{\pi}{a} < k < \frac{\pi}{a}$



$$k \rightarrow \lambda = \frac{2\pi}{k} > a$$

$$k + \frac{2\pi}{a} \rightarrow \lambda' = \frac{2\pi}{k + \frac{2\pi}{a}} < a$$

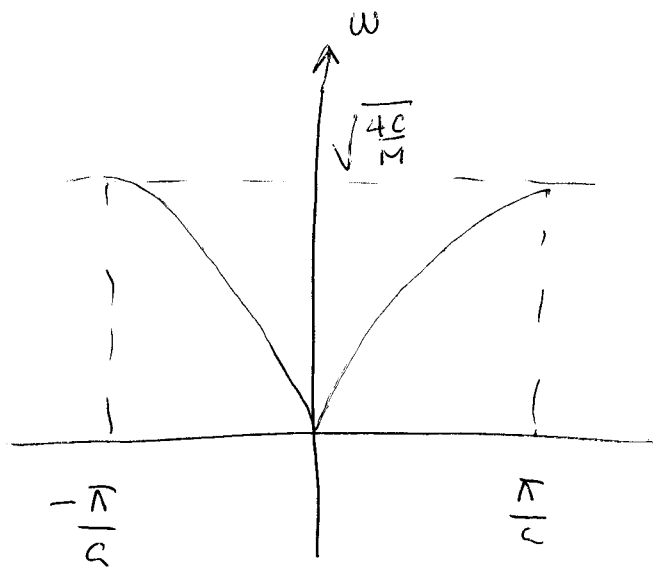


Las ondas ~~en~~  $U_s(k)$  y  $U_s(k + \frac{2\pi}{a})$

toman los mismos valores en las posiciones

$x = na$ . Los demás valores son irrelevantes.

$U_s(k)$  y  $U_s(k + \frac{2\pi}{a})$  tienen la misma información



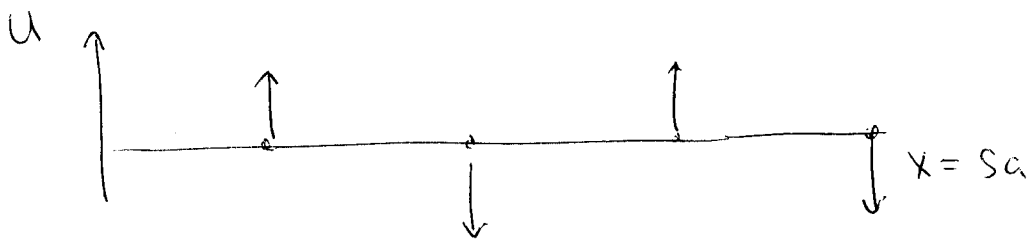
No te que llega con  
 $\frac{d\omega}{dk} = 0$

Solucion en la frontera de zona  $k_{max} = \pm \pi/a, x = Sa$

$$U_s = A e^{i(\pm \frac{\pi}{a} Sa - \omega t)} = A e^{\pm i\pi s} e^{-i\omega t}$$

$$U_s = (-1)^s e^{-i\omega t}$$

$$\frac{U_{s+1}}{U_s} = -1, \quad \frac{U_{s+2}}{U_s} = 1$$



Representan ondas estacionarias donde ~~en~~ planes  
 contiguos oscilan en fases opuestas.

~~Note que~~ No hay propagacion

Velocidad de grupo.

$$v_g = \frac{d\omega}{dk} \quad \text{o} \quad \vec{v}_g = -\nabla_{\vec{k}} \omega(\vec{k})$$

Tomando  $\omega(k) = \sqrt{\frac{4C}{M}} \left| \sin\left(\frac{ka}{2}\right) \right|$

$$v_g = \sqrt{\frac{Ca^2}{M}} \cos\left(\frac{ka}{2}\right)$$

Note que  $v_g(k_{\max}) = 0$ .  $k_{\max} = \pi/a$ .

... Un paquete de onda con  $k = \pm \frac{\pi}{a}$  No se propaga.

---

Limite  $k \ll \frac{1}{a}$  (o  $\lambda \gg a$ )

---

$$\omega = \sqrt{\frac{4C}{M}} \left| \frac{ka}{2} \right| = \sqrt{\frac{Ca^2}{M}} k = v_g k$$

Esto es exactamente lo que predice la teoría del continuo de propagación de ondas elásticas (sonido)

Recordemos la ecuación del movimiento

$$M \frac{d^2 U_s}{dt^2} = C (U_{s+1} + U_{s-1} - 2U_s)$$

Si  $U_s(t) = U(t, x=sa)$

$$\frac{U_{s+1} + U_{s-1} - 2U_s}{a^2} \approx \frac{\partial^2 U}{\partial x^2} \quad \text{Exacto en el límite } a \rightarrow 0$$

$$\frac{d^2 U_s}{dt^2} \equiv \frac{\partial^2 U(t, x)}{\partial t^2}$$

$$\frac{\partial^2 U_s}{\partial t^2} = \frac{Ca^2}{M} \frac{\partial^2 U}{\partial x^2}$$

Con  $v_0^2 = \frac{Ca^2}{M} \Rightarrow \frac{1}{v_0^2} \frac{\partial^2 U}{\partial t^2} = \frac{\partial^2 U}{\partial x^2}$  Ecuación de onda.

Soluciones  $U(t, x) = U_0 e^{i(kx - \omega t)}$

$$\omega = v_0 k$$

Moralaja: Si  $\lambda \gg a$  o'  $|k| \ll \frac{\pi}{a}$ , ~~es un~~ ~~valor~~

~~se pierde~~ la teoría continua i se pierde información de la distribución microscópica de la masa.



En metales, las fuerzas efectivas tienen un rango de acción muy largo. No vale la interacción sólo con los planos vecinos.

Es fácil demostrar que

$$\omega^2 = \frac{2}{M} \sum_{p>0} C_p (1 - \cos(pk a))$$

Si de alguna forma se conoce  $\omega(k)$ , se puede hacer

$$\int dk \omega^2(k) \cos(rka) = \frac{2}{M} \sum_{p>0} C_p \int_{-\pi/a}^{\pi/a} dk (1 - \cos(pk a)) \cos(rka)$$

La integral es  $\neq 0$  sólo para  $p=r$  ( $r$  natural)

$$= -2\pi \frac{C_r}{a}$$

$$\therefore C_r = -\frac{Ma}{2\pi} \int_{-\pi/a}^{\pi/a} dk \omega_k^2 \cos(rka)$$

Hasta  $r=20$  se han encontrado  $C_r \neq 0$ .

## Conteo de modos de vibración para un cristal finito.

Para cada  $\vec{k}$  hay 3 modos (2 transversales + 1 long).  
las  $C$  son distintas.

Supongamos que el cristal tiene  $N = N_1 N_2 N_3$

$$\vec{k} = \frac{n_1}{N_1} \vec{b}_1 + \frac{n_2}{N_2} \vec{b}_2 + \frac{n_3}{N_3} \vec{b}_3, \quad n_i = -\frac{N_i}{2}, \dots, \frac{N_i}{2}$$

Hay  $N = N_1 N_2 N_3$  valores de  $\vec{k}$ .

$3N$  modos de vibración = # de grados de libertad

No todos son vibraciones.

$k=0$  admite 3 soluciones,  $U_s = \text{cte}$ ,  $\omega = 0$ .

Son las traslaciones.

Además hay 3 rotaciones, que no se pueden describir en la aproximación de plano que hicimos.

# Cristales con 2 átomos por celda primitiva

Planos de átomos con masas  $M_1$  y  $M_2 \implies$  Ejemplos  $\begin{cases} (111) \text{ NaCl} \\ (100) \text{ CsCl} \end{cases}$

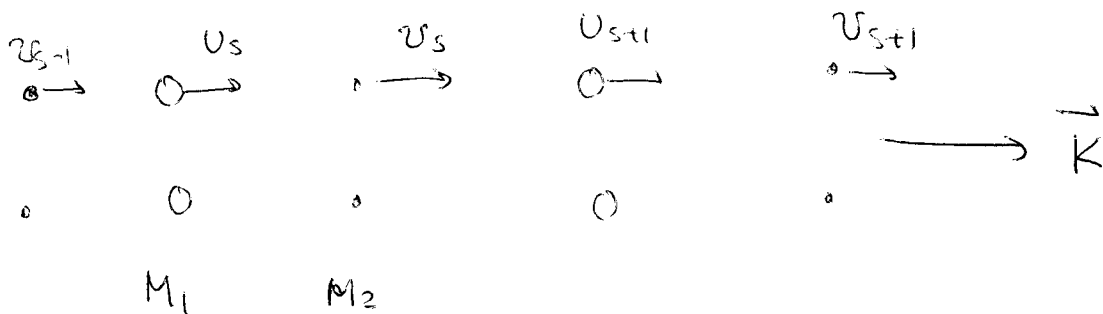


Ilustración para modo longitudinal

Ejemplo pueden ser los planos  $(111)$  en NaCl  
 $(100)$  en CsCl

Ecuaciones de movimiento

$$M_1 \frac{d^2 u_s}{dt^2} = C (v_s - u_s) + C (v_{s-1} - u_s)$$

$$= C (v_s + v_{s-1} - 2u_s)$$

$$M_2 \frac{d^2 v_s}{dt^2} = C (u_{s+1} - v_s) + C (v_s - u_s)$$

$$= C (u_{s+1} + u_s - 2v_s)$$

¡ Intente obtener 2 ecuaciones diferenciales si  $a \rightarrow 0$  !

Soluciones propuestas:

$$U_s = u e^{i(ksa - \omega t)}$$

$$v_s = v e^{i(ksa - \omega t)}$$

Substituyendo se obtiene

$$-\omega^2 M_1 u = C v [1 + e^{-ika}] - 2Cu$$

$$-\omega^2 M_2 v = Cu [e^{ika} + 1] - 2Cv$$

Solución no trivial se es 0 el determinante

$$\begin{bmatrix} 2C & -C[1+e^{ika}] \\ -C[1+e^{ika}] & 2C \end{bmatrix} \begin{bmatrix} u \\ v \end{bmatrix} = \omega^2 \begin{pmatrix} M_1 & 0 \\ 0 & M_2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} u \\ v \end{pmatrix}$$

$$\begin{bmatrix} \frac{2C}{M_1} & -\frac{C}{\sqrt{M_1 M_2}} [1+e^{-ika}] \\ -\frac{C}{\sqrt{M_1 M_2}} [1+e^{ika}] & \frac{2C}{M_2} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \sqrt{M_1} u \\ \sqrt{M_2} v \end{bmatrix} = \omega^2 \begin{pmatrix} \sqrt{M_1} u \\ \sqrt{M_2} v \end{pmatrix}$$

$\bar{D}(k)$  Matriz dinámica

$$\tilde{v} = \begin{pmatrix} \sqrt{M_1} u \\ \sqrt{M_2} v \end{pmatrix}$$

$$\boxed{\bar{D}(k) \tilde{v} = \omega^2 \tilde{v}}$$

Problema de autovalores.

Las  $\omega^2$  son los autovalores de la matriz dinámica

$\tilde{V}$  son los autovectores y

$$u = \frac{1}{\sqrt{M_1}} \tilde{V}_1, \quad v = \frac{1}{\sqrt{M_2}} \tilde{V}_2$$

$$|D(k) - \omega^2 \mathbb{I}| = 0$$

$$\begin{vmatrix} \frac{2c}{M_1} - \omega^2 & -\frac{c}{\sqrt{M_1 M_2}} [1 + e^{-ika}] \\ -\frac{c}{\sqrt{M_1 M_2}} [1 + e^{ika}] & \frac{2c}{M_2} - \omega^2 \end{vmatrix} = 0$$

[Puedo saltar directamente a la solución]

$$\left(\frac{2c}{M_1} - \omega^2\right) \left(\frac{2c}{M_2} - \omega^2\right) - \frac{c^2}{M_1 M_2} [1 + e^{ika}] [1 + e^{-ika}] = 0$$

Sea  $\frac{c}{M_1} = c_1$ ,  $\frac{c}{M_2} = c_2$

$$(1 + e^{ika})(1 + e^{-ika}) = 1 + e^{ika} + e^{-ika} + 1 = 2(1 + \cos ka)$$

$$(2c_1 - \omega^2)(2c_2 - \omega^2) - c_1 c_2 \cdot 2(1 + \cos ka) = 0$$

$$\omega^4 - 2(c_1 + c_2)\omega^2 + 4c_1 c_2 - 2c_1 c_2 - 2c_1 c_2 \cos ka = 0$$

$$(\omega^2)^2 - 2(c_1 + c_2)\omega^2 + 2c_1 c_2(1 - \cos ka) = 0$$

Solucion exacta

$$x^2 + px + q = 0 \rightarrow x = \frac{-p}{2} \pm \sqrt{\left(\frac{p}{2}\right)^2 - q}$$

$$\omega^2 = c_1 + c_2 \pm \sqrt{(c_1 + c_2)^2 + 2c_1c_2 \cos ka - 2c_1c_2}$$

$$\omega^2 = c_1 + c_2 \pm \sqrt{c_1^2 + c_2^2 + 2c_1c_2 \cos ka}$$

Note que  $\sqrt{\quad} < \sqrt{(c_1 + c_2)^2} = c_1 + c_2$

entonces las 2 signos  $\pm$  dan  $\omega^2 > 0$ .

Caso límites:

$$ka \rightarrow 0 \quad \cos ka \approx 1 - \frac{(ka)^2}{2}$$

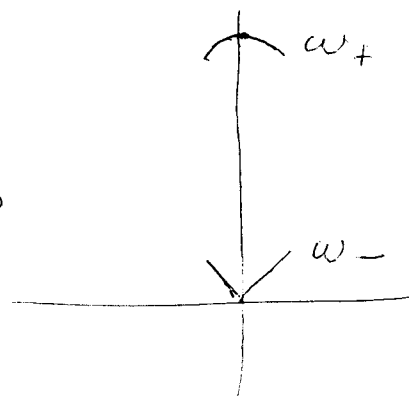
$$\begin{aligned} \sqrt{\quad} &= \sqrt{(c_1 + c_2)^2 - c_1c_2 (ka)^2} \\ &= (c_1 + c_2) \left( 1 - \frac{c_1c_2}{(c_1 + c_2)^2} (ka)^2 \right)^{1/2} \end{aligned}$$

$$\approx (c_1 + c_2) \left( 1 - \frac{1}{2} \frac{c_1c_2}{(c_1 + c_2)^2} k^2 a^2 \right)$$

$$(\omega_+)^2 \approx 2(c_1 + c_2) - \frac{c_1c_2}{2(c_1 + c_2)} k^2 a^2$$

$$(\omega_-)^2 \approx + \frac{c_1c_2}{2(c_1 + c_2)} k^2 a^2$$

$\Rightarrow$



En los bordes de zona tenemos,

$$ka = \pm \frac{\pi}{a} a = \pm \pi$$

$$\cos(ka) = \cos(\pm \pi) = -1$$

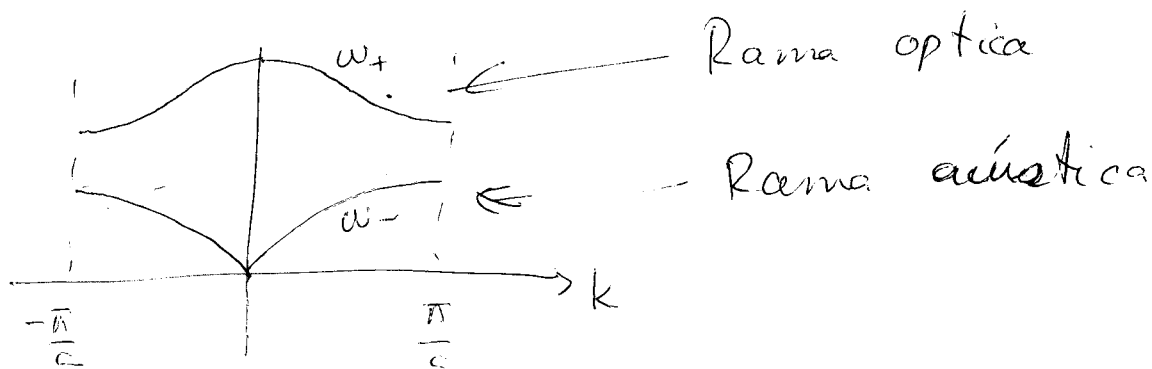
$$\sqrt{\dots} = \sqrt{(c_1 - c_2)^2} = |c_1 - c_2|$$

$$\omega^2 = c_1 + c_2 \pm (c_1 - c_2) = \begin{cases} 2c_1 \\ 2c_2 \end{cases}$$

Supongamos  $c_1 > c_2$  ( $m_1 < m_2$ )

$$\omega_+ = \sqrt{2c_1} = \sqrt{\frac{2c}{m_1}}$$

$$\omega_- = \sqrt{2c_2} = \sqrt{\frac{2c}{m_2}}$$

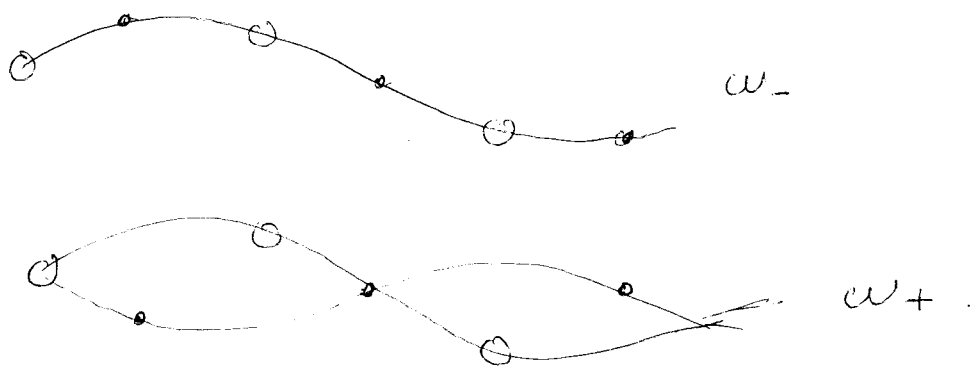


Desplazamientos cuando  $k \approx 0$  ( $|ka| \ll 1$ )

$$\omega_- = \sqrt{\frac{c_1 c_2}{2(c_1 + c_2)}} a k \quad , \quad u = v$$

$$\omega_+ \approx 2(c_1 + c_2) \quad , \quad \frac{u}{v} = -\frac{M_2}{M_1}$$

$k$  finito:



$\omega_-$  se comporta como el caso de un átomo. Son ondas acústicas si  $|ka| \ll 1$

$\omega_+$  puede excitarse con luz infrarroja si los átomos tienen cargas opuestas (como en NaCl)

Por eso se llama rama óptica.

Note que para la luz  $k \approx \frac{2\pi}{400 \text{ nm}}$

$$ka \approx \frac{2\pi}{400 \text{ nm}} \cdot 0.5 \text{ nm} \approx 10^{-2} - 10^{-3} \ll 1$$



Conteo de soluciones:

2 átomos, mov. en una dirección  $\Rightarrow$  2 soluciones  $\omega_{\pm}$ .

mov. en 3 direcciones  $\Rightarrow$  6 soluciones

Generalización

$p$  átomos, 3 direcciones  $\Rightarrow$   $3p$  soluciones para cada  $\vec{k}$

Si el cristal tiene  $N = N_1 N_2 N_3$  celdas, hay  $N$   $\vec{k}$

Total de modos =  $3pN$  = Número de átomos.

Ref: Grosso y Pastore P. IX.3

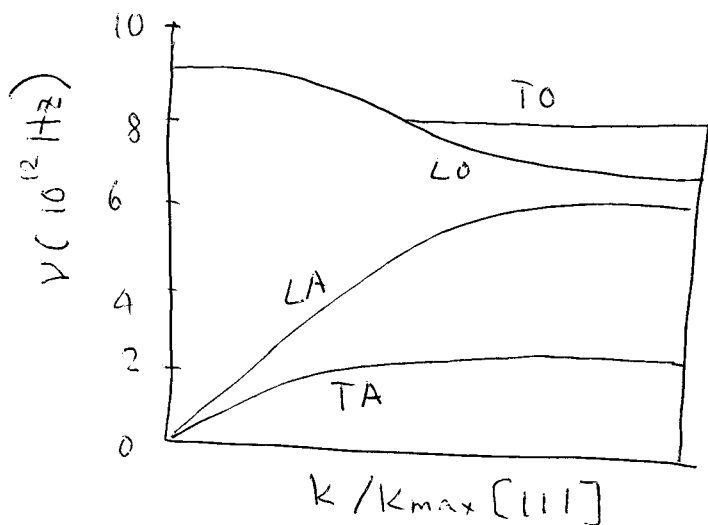
Las frecuencias se denotan

$$\omega_{\alpha}(\vec{k}), \quad \alpha = 1, 2, \dots, 3p.$$

La matriz dinámica tiene  $3p \times 3p$  elementos.

$$\begin{aligned} \vec{D}(\vec{k}) &\longrightarrow \text{autovalores} = \omega_{\alpha}(\vec{k})^2 \\ &\longrightarrow \text{autovectores} = \sqrt{m_i} u_i \end{aligned}$$

Ej: Germanio



# Quantización de los ondas vibratorias

---

Energía de la onda.

Ejemplo, cristal monoatómico

$$U = \sum_{s,a} \frac{M}{2} \dot{u}_s^2 + \sum_s \left\{ \frac{1}{2} C (u_s - u_{s-1})^2 + \frac{1}{2} C (u_s - u_{s+1})^2 \right\}$$

$$u_s = A \operatorname{Re} e^{i(ksa - \omega t)}$$

$$\dot{u}_s = \operatorname{Re} (-i\omega A e^{i(ksa - \omega t)})$$

$$U \propto |A|^2 N$$

Existe un procedimiento bien definido para transformar el hamiltoniano del cristal y expresarlo como una suma de osciladores, y aplicarles las reglas de cuantización.

Vease Apéndice C de Kittel.

IX.4 de Grosso y Pastore P. (para cadena lineal)

$$H = \sum_{k,\alpha} \hbar \omega_\alpha(k) \left( \hat{a}_{\alpha,\vec{k}}^\dagger \hat{a}_{\alpha,\vec{k}} + \frac{1}{2} \right)$$

la energía es 
$$U = \sum_{k,\alpha} \hbar \omega_\alpha(\vec{k}) \left( n_{\alpha,\vec{k}} + \frac{1}{2} \right)$$

Se dice que el modo  $\alpha, \vec{k}$  está excitado con el número cuántico  $n_{\alpha, \vec{k}}$ , o que está "ocupado por  $n_{\alpha, \vec{k}}$  fonones".

1 fonón es un cuanto de energía de un modo de vibración

La energía de un fonón es  $\hbar \omega_{\alpha}(\vec{k})$

Es una manera de hablar de un movimiento colectivo

Ej:  $U_s(\vec{k}) = u_0 e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r}_s - \omega t)}$ , cuya amplitud está cuantizada

Hagamos un estimado simple de

$$U_s(t) = \text{Re} \{ u_0 e^{i(ksa - \omega t)} \} \sim u_0 \cos(ksa - \omega t)$$

Cada partícula vibra como un oscilador

Energía de un oscilador

$$U = \frac{1}{2} C u_{\max}^2 + \frac{1}{2} M (\dot{u}_{s \max})^2 \\ = \frac{1}{2} M \omega^2 u_0^2$$

Como son ~~30~~  $N$  átomos con ~~3~~ grados de libertad

$$U = \frac{30 N M \omega^2 u_0^2}{2}$$

$$N M = \rho V$$

$$\frac{\rho V \omega^2 u_0^2}{2} = (n + \frac{1}{2}) \hbar \omega$$

Se dice que el modo de vibración está ocupado por  $n$  fonones

$$u_0^2 = \frac{2 \hbar}{\rho V \omega} (n + \frac{1}{2}) = \frac{2}{N} \frac{\hbar}{M \omega} (n + \frac{1}{2})$$

## Momento del fonón.

Un fonón no tiene momento propiamente dicho,  
son movimientos oscilatorios

Sin embargo, intervienen en procesos de interacción de excitaciones, creándose o aniquilándose.

Vimos que la dispersión elástica de rayos  $x$  satisface

$$\vec{k}' = \vec{k} + \vec{G}$$

Existen procesos inelásticos (ej. efecto Raman),  
donde

$$\vec{k}' + \vec{K} = \vec{k} + \vec{G}$$

Creación de fonón

$$\vec{k}' = \vec{k} + \vec{G} + \vec{K}$$

Aniquilación de fonón.

Los neutrones interactúan con los núcleos atómicos y no con los electrones. Resultan convenientes para probar los fonones

Las leyes básicas de conservación para los neutrones,  
son

$$\vec{k} + \vec{G} = \vec{k}' \pm \vec{K}$$

$$\frac{\hbar^2 k^2}{2m} = \frac{\hbar^2 k'^2}{2m} \pm \hbar \omega_K$$

$\vec{k}, \vec{k}'$ , vectores de onda  
del neutrón incidente  
y dispersado

Los experimentos miden la ganancia o pérdida de  
energía de un haz de neutrones como función de  $\vec{k} - \vec{k}'$

Bibl. Cap 5 - Kittel.

## Capacidad calorífica de los Fonones.

A volumen constante

$$C_v \equiv \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_N$$

La contribución de los fonones se denota

$C_{\text{red}}$

La matriz se indexan con  $k$ : vector de ondas  
energía térmica  $p$ : índice de autovector de la matriz dinámica

$$U_{\text{red}} = \sum_k \sum_p U_{k,p} = \sum_k \sum_p \langle n_{k,p} \rangle \hbar \omega_{k,p}$$

donde  $\langle n_{k,p} \rangle$  es el promedio térmico de los números de ocupación (distribución de Planck)

$$\langle n_{k,p} \rangle = \frac{1}{\exp\left(\frac{\hbar \omega_{k,p}}{k_B T}\right) - 1}$$

Esto es un tema del curso de Mecánica

Estadística. Véase deducción en Kittel, cap 5

~~Esto~~

Un aspecto interesante es que  $\langle n \rangle$  se deduce

$$P_n = \frac{e^{-n\hbar\omega/k_B T}}{Z}, \quad Z = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-n\hbar\omega/k_B T} = \frac{1}{1 - e^{-\frac{\hbar\omega}{k_B T}}}$$

(serie geométrica)

$$\langle n \rangle = \sum_n n P_n = \dots \frac{1}{e^{\hbar\omega/k_B T} - 1}$$

Antes de las ideas de cuantización, se consideraba que todas las energías eran posibles, entonces

$$\sum_{n=0}^{\infty} \dots \text{ se hacía como } \int_0^{\infty} dn$$

El tratamiento con  $\int dn$  lleva al resultado

de que  $C_{red} = 3R$  para un mole (Ley de Dulong-Petit), véase en Ashcroft & Mermin

Planck introdujo la idea de cuantización para el gas de fotones (radiación electromagnética de cuerpo negro) y Einstein para el calor específico del sólido.



$$U_{\text{red}} = \sum_{k,p} \langle n_{k,p} \rangle \hbar \omega_{k,p} = \sum_{k,p} \frac{\hbar \omega_{k,p}}{e^{\hbar \omega_{k,p}/k_B T} - 1}$$

Como los  $k$  forman un cuase continuo (o cuase discrete) se usa el concepto de densidad de estados (per

$$U_{\text{red}} = \sum_p \int d\omega D_p(\omega) \frac{\hbar \omega}{e^{\hbar \omega/k_B T} - 1} \quad \left[ \begin{array}{l} \text{pendiente hallar} \\ D_p(\omega) \end{array} \right]$$

Derivando

$$C_{\text{red}} = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = k_B \sum_p \int d\omega D_p(\omega) \frac{x^2 e^x}{(e^x - 1)^2}, \quad x = \frac{\hbar \omega}{k_B T}$$

Calculos de  $D(\omega)$

D( $\omega$ ) para la cadena lineal



$$U_s = U e^{i(ksa - \omega_k t)} \quad , \quad \omega_k = \sqrt{\frac{4C}{m}} \sin \left| \frac{ka}{2} \right|$$

Condiciones de frontera periódicas

$$U_{s+N} = U_s \Rightarrow e^{iKNa} = 1$$

$$KNa = 2\pi n$$

$$k = \frac{2\pi}{a} \frac{n}{N} \quad , \quad n = 0, \pm 1, \dots, \frac{N}{2}$$

Segun esta cuantizacion, a cada modo le corresponde un  $\Delta k = \frac{2\pi}{aN} = \frac{2\pi}{L}$   $(-\pi/a \leq k \leq \pi/a)$

$$\text{corresponde un } \Delta k = \frac{2\pi}{aN} = \frac{2\pi}{L}$$

$$\text{En 2D } \Delta^2 k = \left(\frac{2\pi}{L}\right)^2$$

$$\text{En 3D } \Delta^3 k = \left(\frac{2\pi}{L}\right)^3 = \frac{(2\pi)^3}{V}$$

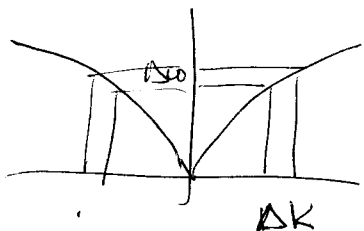
Sea  $\Delta\omega$  el rango de frecuencia que alberga 1 modo

$$D(\omega) \Delta\omega = \frac{\Delta k}{(2\pi/L)} \approx \frac{L}{2\pi} \frac{dk}{d\omega} \Delta\omega \quad (\text{Exacto si } \Delta\omega \rightarrow 0)$$

$$D(\omega) d\omega = \frac{L}{2\pi} \frac{1}{d\omega/dk} d\omega$$

extra 2

Hay un factor 2 extra porque  $\omega(-k) = \omega(k)$



A cada  $\omega$  le corresponden  $k$  y  $-k$ .

$$D(\omega) = 2 \frac{L}{2\pi} \frac{1}{d\omega/dk} = \frac{L}{\pi} \frac{1}{v_g}$$

$$v_g = \frac{d\omega}{dk} = \sqrt{\frac{c}{m}} a^2 \cos\left(\frac{ka}{2}\right) \quad \text{vel. de grupo}$$

$$D(\omega) = \frac{L}{\pi} \sqrt{\frac{m}{ca^2}} \frac{1}{\cos(ka/2)}$$

Tiene singularidad cuando  $\frac{d\omega}{dk} = 0$ .

Densidad de estados en 3 dimensiones

a) Modelo de Debye

$$\omega(k) = v k \quad \left( \begin{array}{l} \text{Elasticidad - medio continuo} \\ \text{valido si } \lambda \gg a \end{array} \right)$$

Las superficies  $\omega(k) = \omega$  son esferas.

$$\text{El "volumen" de un } k \text{ es } \left(\frac{2\pi}{L}\right)^3 = \frac{8\pi^3}{V}$$

Numero de modos en un cascaron  $dk$

$$dN = D_1(\omega) d\omega = \frac{4\pi k^2 dk}{(2\pi/L)^3}$$

usando  $\omega = vK$

$$D_1(\omega) = \frac{4\pi K^2}{8\pi^3/V} \frac{dK}{d\omega} = \frac{V}{2\pi^2} (\omega/v)^2 \cdot \frac{1}{v}$$

$$D_1(\omega) = \frac{V}{2\pi^2} \frac{\omega^2}{v^3}$$

$D_1(\omega)$  esta sumado solamente por  $K$ .

Para cada  $K$  hay 3 modos de oscilacion.

2 transversales y 1 longitudinal

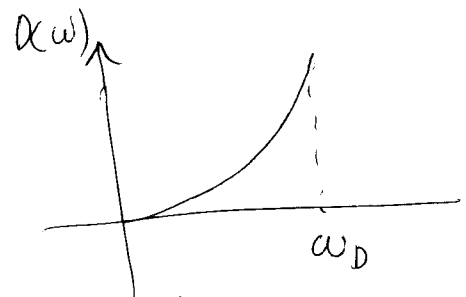
Generalmente tienen velocidades distintas

$$\begin{aligned} 2 &\rightarrow v_T \\ 1 &\rightarrow v_L \end{aligned}$$

$$D(\omega) = \frac{V}{2\pi^2} \omega^2 \left( \frac{2}{v_T^3} + \frac{1}{v_L^3} \right) \equiv \frac{V \omega^2}{2\pi^2} \cdot \frac{3}{v^3}$$

Si hay  $N$  celdas en el cristal, el numero de modos acusticos es  $3N$

$$3N = \int_0^{\omega_D} d\omega D(\omega)$$



Se ha impuesto una frecuencia de corte  $\omega_D$ .

Para que no haya mas modos de lo permitido

$$3N = \frac{3}{\bar{v}^3} \frac{V}{2\pi^2} \int_0^{\omega_D} \omega^2 d\omega = \frac{V}{2\pi^2 \bar{v}^3} \omega_D^3$$

$$\omega_D^3 = 6\pi^2 \bar{v}^3 \frac{N}{V} \quad \frac{N}{V} = \frac{1}{\text{Volumen}} \text{ no}$$

Temperatura de Debye

$$T_D = \frac{\hbar \omega_D}{k_B} = \frac{\hbar \bar{v}}{k_B} \left(6\pi^2 \frac{N}{V}\right)^{1/3}$$

depende de la forma específica del cristal.

Energía térmica

$$U = \sum_p \int d\omega D_p(\omega) \frac{\hbar \omega}{e^{\hbar \omega / k_B T} - 1}$$

$\sum_{p=1}^3 D_p(\omega)$  es la  $D(\omega)$  obtenida aquí

$$U = \int_0^{\omega_D} d\omega \frac{3V \omega^2}{2\pi^2 \bar{v}^3} \frac{\hbar \omega}{e^{\hbar \omega / k_B T} - 1} \quad (\star)$$

Sea  $\frac{\hbar \omega}{k_B T} = X$  ,  $\frac{\hbar \omega_D}{k_B T} = X_D = \frac{T_D}{T}$

Queda 
$$U = \frac{3V k_B^4 T^4}{2\pi^2 \bar{v}^3 \hbar^3} \int_0^{X_D = T_D/T} dx \frac{x^3}{e^x - 1}$$

⇓ Arreglo

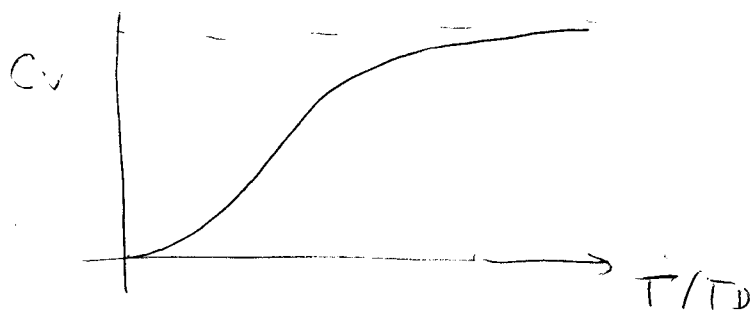
Se puede arreglar

$$U = 9N k_B T \left( \frac{\Gamma}{T_D} \right)^3 \int_0^{T/T_D} dx \frac{x^3}{e^x - 1}$$

La forma más simple de derivar respecto a  $T$  es usando la expresión ~~(\*)~~ y se obtiene

$$\begin{aligned} C_{\text{red}} &= \frac{dU_{\text{red}}}{dT} = \frac{3V \hbar^2}{2\pi^2 \bar{v}^3 k_B T^2} \int_0^{\omega_D} d\omega \frac{\omega^4 e^{\hbar\omega/k_B T}}{(e^{\hbar\omega/k_B T} - 1)^2} \\ &= 9N k_B \left( \frac{\Gamma}{T_D} \right)^3 \int_0^{X_D} dx \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} \end{aligned}$$

$C_{\text{red}}$  se suma al calor específico electrónico  $C_{el}$ , que está presente en metales y ausente en aislantes



Bajas temperaturas:  $X_D = T_D/T \rightarrow \infty$ ,  $\int_0^{\infty} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx = \frac{4\pi^4}{15}$

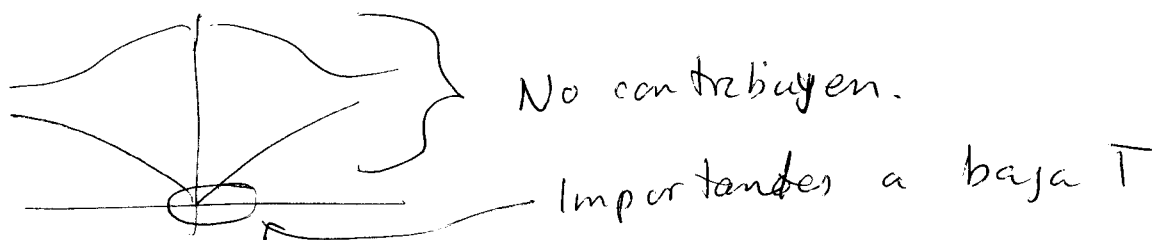
$$C_{\text{red}} = \frac{12\pi^4}{5} N k_B \left( \frac{\Gamma}{T_D} \right)^3, \quad \text{si } T \ll T_D$$

Justificación.

$$n(\omega) = \frac{1}{e^{\hbar\omega/k_B T} - 1}$$

~~n~~  $n \neq 0$  solo para los modos con  $\frac{\hbar\omega}{k_B T} < 1$

Si  $T \rightarrow 0$ , solo los modos con  $\omega \rightarrow 0$  contribuyen.



Por eso tuvo éxito el modelar  $\omega = v k$ .

Para  $T$  elevada es importante usar  $\omega(k)$  precisa.

Modelo de Einstein (previo al de Debye)

$$D(\omega) = 3N \delta(\omega - \omega_0)$$

$$C_{red} = k_B \int d\omega N \delta(\omega - \omega_0) \frac{x^2 e^x}{(e^x - 1)^2}, \quad x = \frac{\hbar\omega}{k_B T}$$

$$C_{red} = 3N k_B \left( \frac{\hbar\omega_0}{k_B T} \right)^2 \frac{e^{\hbar\omega_0/k_B T}}{(e^{\hbar\omega_0/k_B T} - 1)^2}$$

Es adecuado como aproximación a los ramos ópticos

DOS  $D(\omega)$  para  $\omega(\vec{k})$  general.

Consideremos la superficie  $\omega(\vec{k}) = \omega$

y la capa entre

$$\omega(\vec{k}) = \omega$$

$$\text{y } \omega(\vec{k}) = \omega + d\omega$$

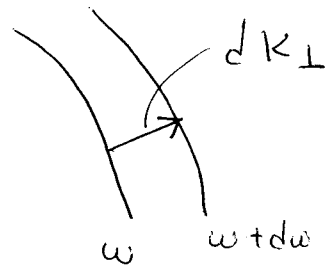
El # de vectores  $\vec{k}$  correspondiente a esta capa es

$$dN = D_1(\omega) d\omega = \frac{1}{(2\pi/L)^3} \int_{\text{capa}} d^3k$$

Sea  $dS_\omega$  un elemento de área de esa superficie

$dK_\perp$  el grosor de la capa

$$\int_{\text{capa}} d^3k = \int dS_\omega dK_\perp$$



Se puede relacionar  $d\omega$  con  $dK_\perp$

$$d\omega = |\nabla_{\vec{k}} \omega| dK_\perp$$

$$\therefore dS_\omega dK_\perp = dS_\omega \frac{d\omega}{|\nabla_{\vec{k}} \omega|} \quad \text{no te que } \nabla_{\vec{k}} \omega = \vec{v}_g$$

$$\therefore D_1(\omega) d\omega = \left(\frac{L}{2\pi}\right)^3 \int_{\vec{k}} \frac{dS_\omega}{v_g} d\omega$$



$$D_i(\omega) = \left(\frac{L}{2\pi}\right)^3 \int_{\mathbf{K}} \frac{dS_\omega}{v_g} \quad \begin{array}{l} \text{es una integral} \\ \text{en espacio } \mathbf{K} \\ \text{en la superficie } \omega(\mathbf{K}) = \omega \end{array}$$

En el caso de  $\omega(\vec{k}) = \omega(K)$  (las superficies son esferas)

$$dS_\omega = k_\omega^2 d\Omega$$

$$D_i(\omega) = \left(\frac{L}{2\pi}\right)^3 \int \frac{k(\omega)^2 d\Omega}{v_g(\omega)} = \left(\frac{L}{2\pi}\right)^3 \frac{k(\omega)^2}{v_g(\omega)} \cdot 4\pi$$

$$\text{Si } \omega = v k \Rightarrow k(\omega) = \frac{\omega}{v}, \quad v_g = v.$$

$$D_i(\omega) = \left(\frac{L}{2\pi}\right)^3 \frac{\omega^2}{v^3} \cdot 4\pi = \frac{V}{2\pi^2} \frac{\omega^2}{v^3} \quad (\text{Debye}).$$

### Nota sobre aproximaciones físicas

1. Aproximación armónica (fuerzas elásticas).  $\odot$   
 Inválido a altas  $T$ .
2. Cuantización del movimiento nuclear. Es especialmente importante para  $T < T_D$ .  
 Dinámica molecular clásica no permite obtener  $C_V$ .  
 Hay que calcular los fonones y  $D(\omega)$ .  
 En realidad, sí, calculando  $D(\omega)$  a partir de  $\langle \vec{v}(0) \cdot \vec{v}(t) \rangle$  y transformando Fourier