

Antes de desarrollar el modelo de Debye quisiera hacer algunos comentarios sobre la clase pasada:

- **Sobre la finitud del tamaño de cristal y de los valores admisibles para los vectores de onda en la primera zona de Brillouin.**

Les mencioné que una forma en la que podemos incluir cuantitativamente el hecho de que el cristal es finito es tomando condiciones periódicas de contorno (o de Born-von Karman) sobre las soluciones. Ilustremoslo en una dimensión considerando una cadena lineal monoatómica formada por N celdas primitivas y de tamaño total $L = Na$. Si las soluciones para el desplazamiento de cada átomo de la red son como -ver la guía anterior- $u_s = A e^{i(ksa - \omega t)}$, donde k es un vector en la primera zona de Brillouin (PZB) debido a que la relación de dispersión es periódica en ésta, el pedir que $u_0 = u_N$ discretiza los posibles valores de k por medio de la relación $1 = e^{i(kNa)} \Rightarrow k_n = \frac{2\pi n}{Na}$, que pueden ser: $k = 0, \pm \frac{2\pi}{Na}, \dots, \pm \frac{(N-1)\pi}{Na}, \pm \frac{N\pi}{Na}$. Como la PZB para una cadena lineal es $(-\frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a})$, encontramos que hay N valores posibles para el número de onda en ella (recordar que la relación de dispersión es simétrica ante $k \rightarrow -k$). Esto puede generalizarse a dos y tres dimensiones.

El espaciado entre cada número de onda permitido en 1D está dado por $\Delta k = \frac{L_{PZB}}{N} = \frac{2\pi/a}{N} = \frac{2\pi}{L}$. Si N es grande como ocurre en sólidos macroscópicos, este espaciado es chico; esta es la razón por la que graficamos la relación de dispersión de manera continua aunque k tome valores discretos.

- **Sobre el cálculo de la energía interna y de la capacidad calorífica. Capacidad calorífica y calor específico.**

Si bien escribí la energía interna del sistema en términos de la densidad de estados o de modos $G(\omega)$, hay distintas formas (equivalentes) calcularla. Por ejemplo podría haber calculado la energía media del sólido de la siguiente manera:

$$U = \sum_{\vec{k}, p} U_{\vec{k}, p} = \sum_{\vec{k}, p} \frac{\hbar \omega_p(\vec{k})}{e^{\beta \hbar \omega_p(\vec{k})} - 1}$$
, donde $\beta = 1/kT$, omito términos que no dependen de la temperatura y sumo sobre vectores de onda permitidos y sobre ramas p (acústicas y ópticas)¹.

Puedo pasar a una integral debido a la alta densidad de modos de forma tal de conservar las unidades²:

$$U = \sum_p \int_{PZB} \frac{\hbar \omega_p(\vec{k})}{e^{\beta \hbar \omega_p(\vec{k})} - 1} \frac{V d\vec{k}}{(2\pi)^D}$$
, donde me refiero abusivamente a un volumen D dimensional (1D, longitud L ; 2D, superficie S) y el diferencial $d\vec{k}$ adopta las formas (ya integradas las variables angulares) $d\vec{k} = 2\pi k dk$ en 2D y $d\vec{k} = 4\pi k^2 dk$ en 3D.

Para hacer el cálculo de esta forma debe reemplazarse la relación de dispersión en función del vector de onda. No la utilicé porque quería incluir también los ejercicios anteriores en los que calculamos la densidad de modos $G(\omega)$ de distintos sistemas. Un comentario respecto a esta última es que en algunas referencias está normalizada en número total de partículas. Nosotros no la calculamos así en clase (hay varias formas más para hacerlo³) pero pueden usar la manera que les resulte más cómoda, siempre y cuando sean consistentes. Como último comentario quiero remarcar que en todo momento lo que calculé fue la capacidad calorífica; para calcular el calor específico deben dividir por el número total de partículas Nz del cristal.

¹Recuerden que la relación de dispersión de una red en D dimensiones con z átomos en la base presenta D ramas ACÚSTICAS y $D(z-1)$ ramas ÓPTICAS.

²El factor $\frac{d\vec{k}}{\Delta k}$ es adimensional.

³Ver por ejemplo la ecuación 23.34 del libro de Ashcroft y Mermin.

Modelo de Debye

Esta aproximación consiste en reemplazar todas las ramas de vibración -D ramas acústicas y D(z-1) ópticas- por D ramas idénticas e isótropas con relación de dispersión $\omega(k) = ck$, donde k necesariamente debe estar acotado por una condición como $0 \leq k \leq k_D$ para satisfacer la condición de normalización de la densidad de estados que integrada en frecuencias debe ser igual al número de modos normales del sistema. c es la velocidad del sonido en el cristal para ($k \rightarrow 0$) y k_D es llamado vector de onda de Debye.

- En 3D vimos que la densidad de estados de un medio elástico con relación de dispersión $\omega_p(k) = c_p k$ era $g_p(\omega) = \frac{V}{2\pi^2} \frac{\omega^2}{c_p^3}$. Entonces, bajo la hipótesis de Debye, la densidad de modos de las tres ramas acústicas degeneradas ($c_p = c$ para todo p) se escribe simplemente $G(\omega) = 3 \frac{V}{2\pi^2} \frac{\omega^2}{c^3} \equiv G_D(\omega)$. Suponiendo el cristal compuesto por N celdas primitivas y una base de z átomos, el número de modos normales debe ser $3Nz$, con lo cual $\int_0^\infty G_D(\omega) d\omega = \int_0^{\omega_D} G_D(\omega) d\omega = 3Nz \Rightarrow \omega_D = c(6\pi^2 n)^{1/3}$ donde $n = Nz/V$ es la densidad numérica de átomos. El vector de onda de Debye está dado entonces por $k_D = \omega_D/c = (6\pi^2 n)^{1/3}$. Noten que estamos sustituyendo una integral en la PZB por una integral en una esfera de radio k_D para contar todos los modos normales del sistema, con lo cual otra forma equivalente de calcular este vector de onda es pedir que $\frac{4}{3}\pi k_D^3 = Nz \Delta \bar{k} = Nz \frac{(2\pi)^3}{V}$. La forma funcional de la densidad de estado en 3D ($\sim \omega^2$) es compatible con lo observado por Debye al estudiar la sección eficaz de dispersión de rayos X por cristales metálicos como Al y Fe, los cuales ofrecían un comportamiento cuadrático a bajas frecuencias. A partir de la frecuencia máxima se hacen visibles las ramas ópticas de vibración.

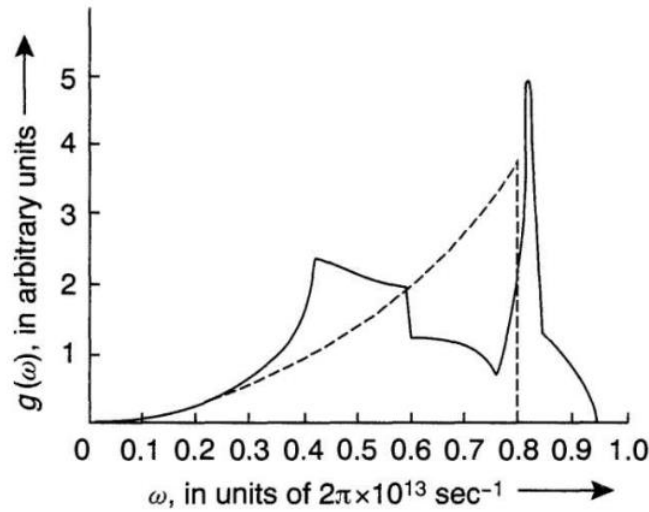


Figura 1: Distribución en frecuencia de los modos normales del aluminio. La curva sólida se deriva a partir de experimentos de difracción de Rx (Walker, 1956) y la línea punteada representa la aproximación cuadrática de Debye.

- En $2D^1$, $G_D(\omega) = 2\frac{S}{2\pi} \frac{\omega}{c^2} \Rightarrow \omega_D = c(4\pi\frac{Nz}{S})^{1/2} \Rightarrow k_D = (4\pi n)^{1/2}$.
- En $1D^2$, $G_D(\omega) = \frac{L}{\pi} \frac{1}{c} \Rightarrow \omega_D = c(\pi\frac{Nz}{L}) \Rightarrow k_D = \pi n$.

Por lo visto hasta acá se habrán percatado de que la aproximación de Debye puede usarse con muy buenos resultados para modelar las ramas acústicas de un sistema. La aproximación de Einstein en la cual todas las partes del cristal oscilan a la misma frecuencia es un buen modelo para las ramas ópticas. En la práctica es por esta razón que a temperaturas intermedias se usa una interpolación, mezcla entre el modelo de Debye y el de Einstein.

Cálculo de la energía media del cristal armónico y la capacidad calorífica en la aproximación Debye

Voy a restringirme al caso en tres dimensiones; los otros dos quedan como ejercicio para ustedes. Aunque estamos interesados principalmente en hallar la capacidad calorífica, en vez de usar la expresión para ella que escribí en la clase, voy primero a determinar la energía interna del sistema expresandola en término de una función de Debye -con límites conocidos- y a partir de su expresión derivar la capacidad calorífica.

Como en $3D$ $G_D(\omega) = 3\frac{V}{2\pi^2} \frac{\omega^2}{c^3} = 9Nz\frac{\omega^2}{\omega_D^3}$, puedo escribir la energía media (suprimiendo términos que no dependen de la temperatura) según:

$$U = \int_0^{\omega_D} \frac{G_D(\omega)\hbar\omega}{e^{\beta\hbar\omega}-1} d\omega = 9Nz\frac{1}{\omega_D^3} \int_0^{\omega_D} \frac{\hbar\omega^3}{e^{\beta\hbar\omega}-1} d\omega.$$

Cambiando de variables a $x = \beta\hbar\omega$ y definiendo $x_D = \beta\hbar\omega_D$ puedo reescribir la expresión anterior como:

$U = 3NzkT \frac{3}{x_D^3} \int_0^{x_D} \frac{x^3}{e^x-1} dx \equiv 3NzkT D_3(x_D)$, donde $D_3(x_D) = \frac{3}{x_D^3} \int_0^{x_D} \frac{x^3}{e^x-1} dx$ es la llamada tercera función de Debye.

La función de Debye presenta los siguientes límites:

- Si $x_D \gg 1$ tenemos un sólido duro³ -alta densidad, alta frecuencia de Debye- y/o frío -límite de baja temperatura-, podemos extender el límite de la integral con $x_D \rightarrow \infty$, y usando que $\int_0^\infty \frac{x^3}{e^x-1} dx = \frac{\pi^4}{15}$, $D_3(\infty) = \frac{\pi^4}{5x_D^3}$, por lo que en este límite:

$$U = 3Nz \frac{(\pi kT)^4}{5(\hbar\omega_D)^3} \Rightarrow C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{V,N} \sim T^3$$

En $1D$ y en $2D$ puede verificarse que a baja temperatura $C_V \sim T$ y $C_V \sim T^2$, respectivamente.

- Cuando $x_D \ll 1$ el sólido es blando y/o caliente -límite de alta temperatura- y en este caso desarrollando el denominador en la integral en serie, al orden más bajo se recupera la ley de Dulong-Petit:

$$U = 3NzkT D_3(x_D \rightarrow 0) \approx 3NzkT \Rightarrow C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{V,N} \sim (\text{constante})$$

¹El número de modos normales en $2D$ es $2Nz$.

²El número de grados de libertad en $1D$ es Nz .

³Se dice que la temperatura de Debye es una medida de la rigidez del sistema pues si se la define por $k\theta_D = \hbar\omega_D$, tomando una base de un átomo y una dimensión, $\omega_D \sim \sqrt{C/M} \Rightarrow \theta_D \sim \sqrt{C}$