

# Estructura de la Materia 2

Clase 6 - Teoría

## Docentes

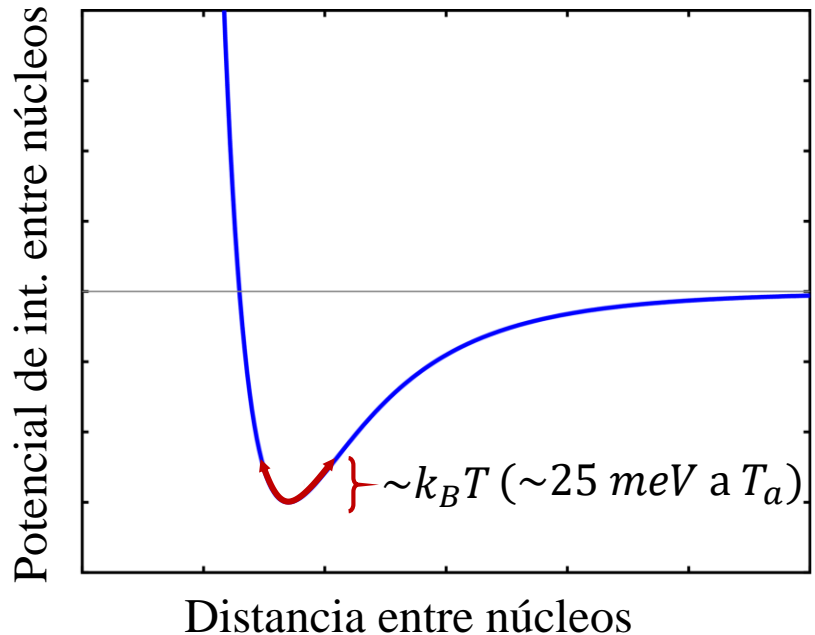
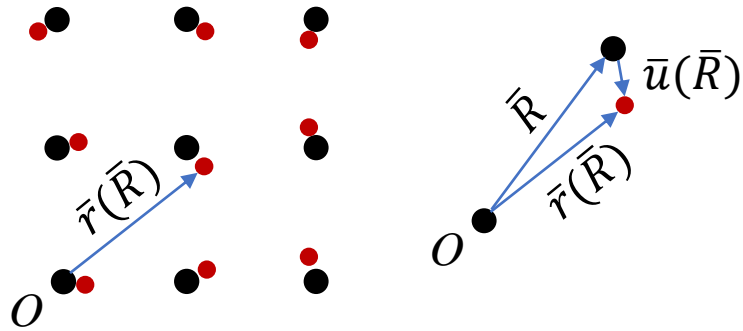
Gustavo Grinblat, Mariano Marziali Bermúdez, Tomás Bortolin

Departamento de Física, FCEN, UBA - 1er Cuatrimestre, 2020

Web: <http://materias.df.uba.ar/edlm2a2020c1>

# Repaso

## Posición de los núcleos en un cristal real



$$\bar{r}(\bar{R}, t) = \bar{R} + \bar{u}(\bar{R}, t) \quad U = \frac{1}{2} \sum_{\bar{R}\bar{R}'} \phi(\bar{r}(\bar{R}) - \bar{r}(\bar{R}'))$$

**Asumimos** que los núcleos oscilan alrededor de posiciones de equilibrio, las cuales determinan una RB, y que el desplazamiento de los núcleos respecto a las posiciones de equilibrio es mucho menor a la distancia interatómica.

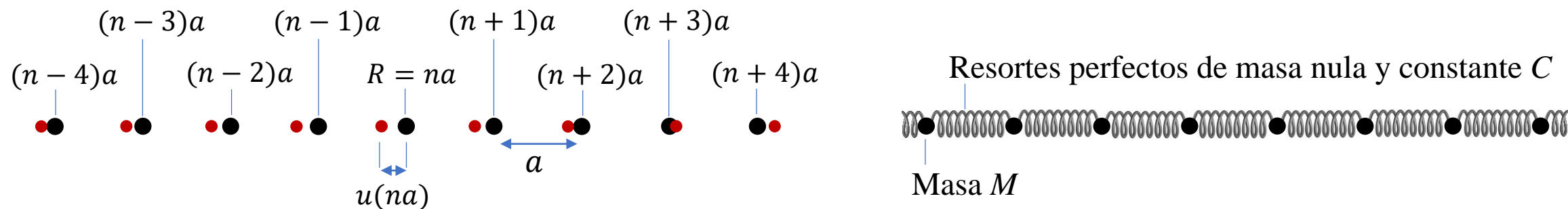
## Aproximación armónica (RB 1D)

$$U = U_{eq} + \frac{1}{4} \sum_{\bar{R}\bar{R}'} \underbrace{\frac{\partial^2 \phi(\bar{R} - \bar{R}')}{\partial r^2}}_{\text{Constantes de fuerza determinadas por la curvatura del potencial de interacción}} (u(\bar{R}) - u(\bar{R}'))^2$$

Constantes de fuerza determinadas por la curvatura del potencial de interacción.

# Repaso

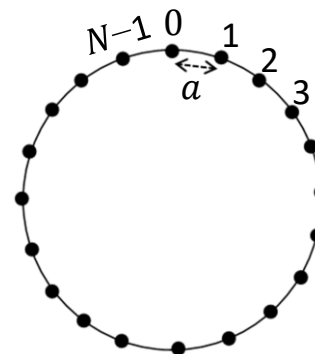
## Modos normales de una RB unidimensional: Cadena finita



Interacción a primeros vecinos: 
$$U_a = \frac{1}{4} \sum_{RR'} \frac{\partial^2 \phi(R - R')}{\partial r^2} (u(R) - u(R'))^2 = \frac{1}{2} \sum_i C [u(ia) - u([i + 1]a)]^2$$

Condiciones de contorno periódicas de Born-von Karman:  $u([N + 1]a) = u(a)$ ;  $u(0) = u(Na)$

$$u(na, t) = \epsilon e^{i(kna - \omega t)} \longrightarrow e^{ikNa} = 1 \longrightarrow k = \frac{2\pi m}{a N}, \quad m \text{ entero}$$



Existen exactamente  $N$  soluciones (modos normales) diferentes.

Como desplazar a  $k$  en  $2\pi/a$  no altera el valor de  $u(na)$  Elegimos tomar  $k$  entre  $-\pi/a$  y  $\pi/a$ .

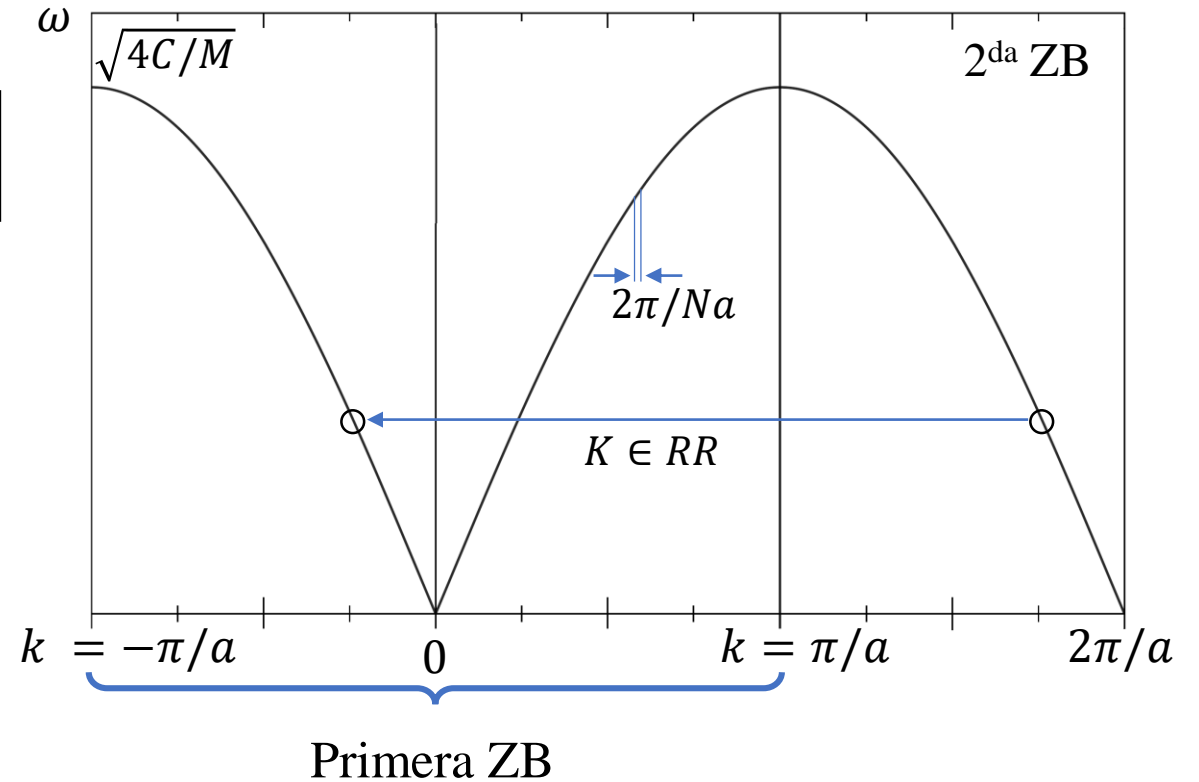
# Repaso

## Modos normales de una RB unidimensional: Cadena finita

$$\begin{cases} M\ddot{u}(na) = -\frac{\partial U_a}{\partial u(na)} \\ u(na, t) = \epsilon e^{i(kna - \omega t)} \end{cases} \rightarrow \omega(k) = \sqrt{\frac{4C}{M}} \left| \text{sen} \left( \frac{ka}{2} \right) \right|$$

### Casos límites

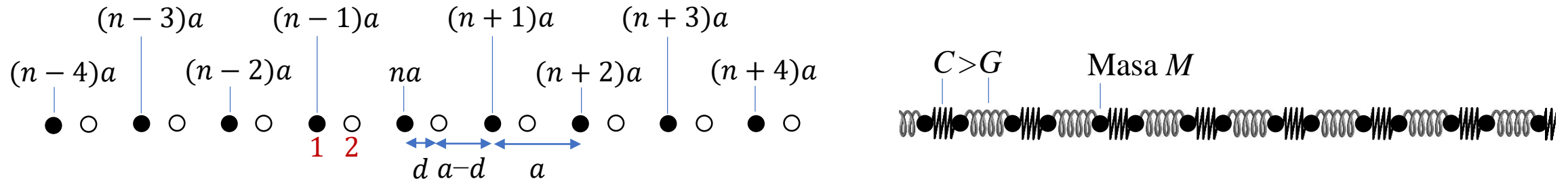
- $k \ll \pi/a \rightarrow \omega(k) = a\sqrt{C/M}|k|$   
Relación de dispersión de tipo sonido/luz ( $\omega = ck$ ).
- $k = \pm\pi/a \rightarrow v_g = 0$



Cualquier  $k$  fuera de la 1<sup>era</sup> ZB puede trasladarse a un  $k'$  equivalente dentro de la 1<sup>era</sup> ZB a través de un vector de la RR.

# Repaso

## Modos normales de una red unidimensional con una base



Interacción a primeros vecinos: 
$$U_a = \frac{C}{2} \sum_i [u_1(ia) - u_2(ia)]^2 + \frac{G}{2} \sum_j [u_2(ja) - u_1([j+1]a)]^2$$

$$\begin{cases} M\ddot{u}_1(na) = -\frac{\partial U_a}{\partial u_1(na)} \\ M\ddot{u}_2(na) = -\frac{\partial U_a}{\partial u_2(na)} \end{cases}$$

$$\omega^2 = \frac{C+G}{M} \pm \frac{1}{M} \sqrt{C^2 + G^2 + 2CG \cos(ka)}$$

$$\begin{cases} u_1(na, t) = \epsilon_1 e^{i(kna - \omega t)} \\ u_2(na, t) = \epsilon_2 e^{i(kna - \omega t)} \end{cases}$$

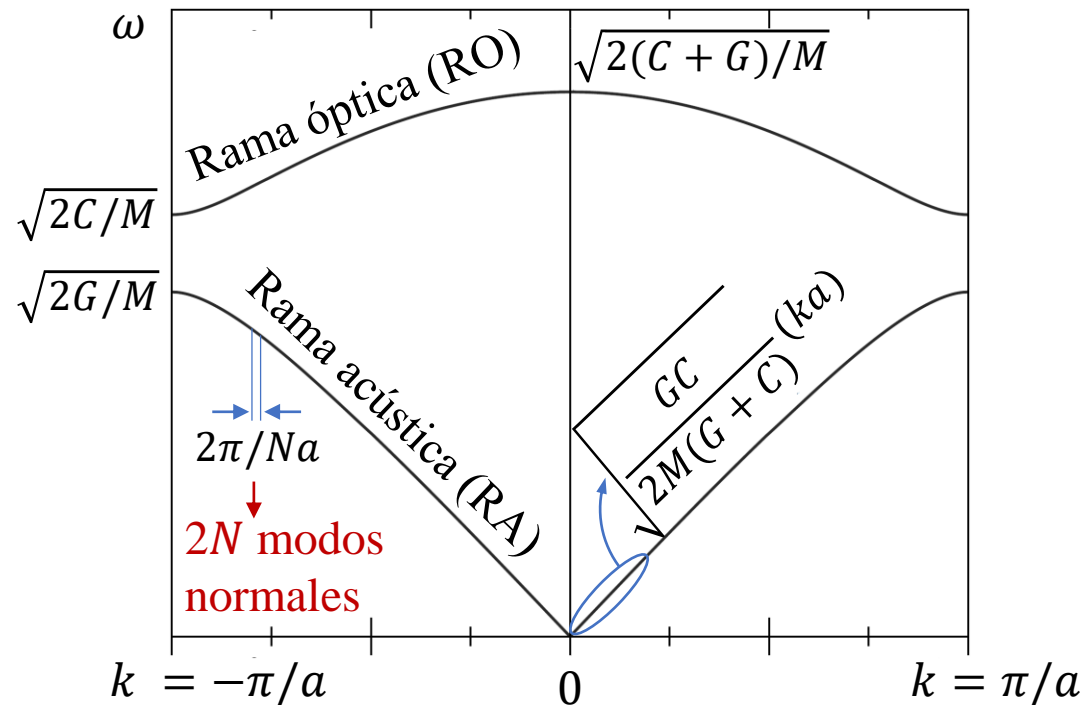
$$\frac{\epsilon_2}{\epsilon_1} = \mp \frac{C + Ge^{ika}}{|C + Ge^{ika}|}$$

# Repaso

## Modos normales de una red unidimensional con una base: Cadena finita

$$\omega^2 = \frac{C + G}{M} \pm \frac{1}{M} \sqrt{C^2 + G^2 + 2CG \cos(ka)}$$

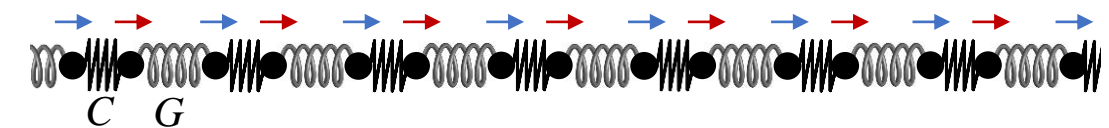
$$\begin{cases} u_1 = \epsilon_1 e^{i(kna - \omega t)} \\ u_2 = \epsilon_2 e^{i(kna - \omega t)} \end{cases} \quad \frac{\epsilon_2}{\epsilon_1} = \mp \frac{C + Ge^{ika}}{|C + Ge^{ika}|}$$



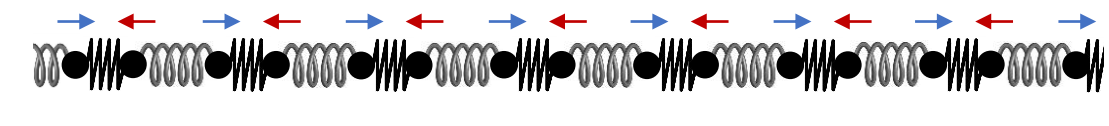
### Casos límites

- $k \ll \pi/a \rightarrow \frac{\epsilon_2}{\epsilon_1} = \mp 1$  (-: RO; +: RA)

RA:  $\omega \sim \text{kHz}$

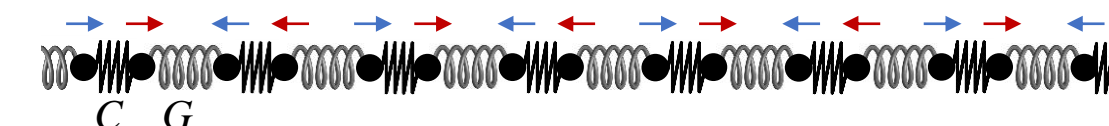


RO:  $\omega \sim \text{THz}$

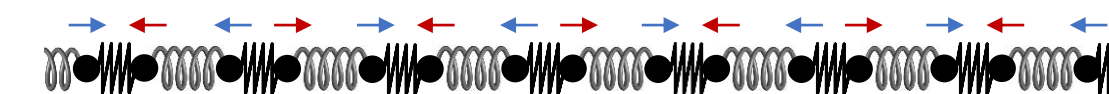


- $k = \pi/a \rightarrow \frac{\epsilon_2}{\epsilon_1} = \mp 1$  (-: RO; +: RA)

RA:



RO:



# Modos vibracionales: Planteo general

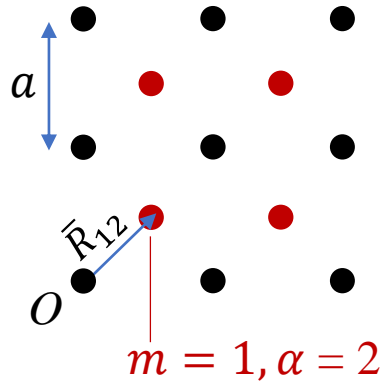
## Vibraciones en RB + Base (3D)

Punto de la RB

$$\vec{r}_{m\alpha} = \bar{R}_{m\alpha} + \bar{u}_{m\alpha} \quad \bar{R}_{m\alpha} = \bar{R}_m + \bar{d}_\alpha$$

Elemento de la base

$$\begin{cases} \bar{a}_1 = a\hat{x} \\ \bar{a}_2 = a\hat{y} \\ \bar{d}_1 = \bar{0}\hat{x} \\ \bar{d}_2 = (a/2)(\hat{x} + \hat{y}) \end{cases}$$



Índices  $\begin{cases} i, j, l = \text{Coordenadas cartesianas } (x, y, z) \\ m, n, p, q = \text{Puntos de la RB } (1, 2, \dots, N) \\ \alpha, \beta, \gamma, \sigma = \text{Elementos de la base } (1, 2, \dots, P) \end{cases}$

$\rightarrow r_{m\alpha}^i$ : Proyección en la dirección  $\hat{i}$  del vector  $\vec{r}_{m\alpha}$

RB  $\longrightarrow U = \frac{1}{2} \sum_{\bar{R}, \bar{R}'} \phi(\vec{r}(\bar{R}) - \vec{r}(\bar{R}'))$

$\phi$ : Potencial de interacción entre pares de núcleos

$$\text{RB + Base} \longrightarrow U = \frac{1}{2} \sum_{p,q} \sum_{\gamma,\sigma} \phi(\vec{r}_{p\gamma} - \vec{r}_{q\sigma})$$

# Modos vibracionales: Planteo general

## Aproximación armónica en 3D

$i, j, l =$  Coordenadas cartesianas ( $x, y, z$ )  
 $m, n, p, q =$  Puntos de la RB ( $1, 2, \dots, N$ )  
 $\alpha, \beta, \gamma, \sigma =$  Elementos de la base ( $1, 2, \dots, P$ )

$$\begin{aligned}
 U(r_{11}, \dots, r_{1P}, \dots, r_{N1}, \dots, r_{NP}) &= U(R_{11} + u_{11}, \dots, R_{NP} + u_{NP}) = \\
 &= \underbrace{U(R_{11}, \dots, R_{NP})}_{\text{Taylor a } U_{eq}} + \sum_{n,\beta,i} \underbrace{\frac{\partial U(R_{11}, \dots, R_{NP})}{\partial r_{n\beta}^i}}_{= 0 \text{ (Componente } i \text{ de la fuerza neta sobre el núcleo } n\beta \text{ en el equilibrio)}} u_{n\beta}^i + \frac{1}{2} \sum_{m,n} \sum_{\alpha,\beta} \sum_{i,j} \frac{\partial^2 U(R_{11}, \dots, R_{NP})}{\partial r_{m\alpha}^i \partial r_{n\beta}^j} u_{m\alpha}^i u_{n\beta}^j
 \end{aligned}$$

Taylor a  $U_{eq}$   
2<sup>do</sup> orden

$$\begin{aligned}
 U &= \frac{1}{2} \sum_{p,q} \sum_{\gamma,\sigma} \phi(\bar{r}_{p\gamma} - \bar{r}_{q\sigma}) \longrightarrow \frac{\partial U}{\partial r_{n\beta}^j} = \frac{1}{2} \sum_{p,q} \sum_{\gamma,\sigma} \frac{\partial \phi(\bar{r}_{p\gamma} - \bar{r}_{q\sigma})}{\partial r^j} \underbrace{\frac{\partial (r_{p\gamma}^j - r_{q\sigma}^j)}{\partial r_{n\beta}^j}}_{\delta_{pn}\delta_{\gamma\beta} - \delta_{qn}\delta_{\sigma\beta}} \\
 \longrightarrow \frac{\partial^2 U}{\partial r_{m\alpha}^i \partial r_{n\beta}^j} &= \frac{1}{2} \sum_{p,q} \sum_{\gamma,\sigma} \frac{\partial \phi(\bar{r}_{p\gamma} - \bar{r}_{q\sigma})}{\partial r^i \partial r^j} (\delta_{pn}\delta_{\gamma\beta} - \delta_{qn}\delta_{\sigma\beta}) \underbrace{\frac{\partial (r_{p\gamma}^i - r_{q\sigma}^i)}{\partial r_{m\alpha}^i}}_{\delta_{pm}\delta_{\gamma\alpha} - \delta_{qm}\delta_{\sigma\alpha}}
 \end{aligned}$$



# Modos vibracionales: Planteo general

## Aproximación armónica en 3D

$i, j, l$  = Coordenadas cartesianas ( $x, y, z$ )  
 $m, n, p, q$  = Puntos de la RB ( $1, 2, \dots, N$ )  
 $\alpha, \beta, \gamma, \sigma$  = Elementos de la base ( $1, 2, \dots, P$ )

$$U = U_{eq} + \frac{1}{2} \sum_{m,n} \sum_{\alpha,\beta} \sum_{i,j} \frac{\partial^2 U(R_{11}, \dots, R_{NP})}{\partial r_{m\alpha}^i \partial r_{n\beta}^j} u_{m\alpha}^i u_{n\beta}^j = U_{eq} + U_a$$

$$\frac{\partial^2 U}{\partial r_{m\alpha}^i \partial r_{n\beta}^j} = \frac{1}{2} \sum_{p,q} \sum_{\gamma,\sigma} \frac{\partial^2 \phi(\bar{r}_{p\gamma} - \bar{r}_{q\sigma})}{\partial r^i \partial r^j} (\delta_{pn} \delta_{\gamma\beta} - \delta_{qn} \delta_{\sigma\beta}) (\delta_{pm} \delta_{\gamma\alpha} - \delta_{qm} \delta_{\sigma\alpha}) =$$

$$\delta_{pn} \delta_{pm} \delta_{\gamma\beta} \delta_{\gamma\alpha} - \delta_{qn} \delta_{\sigma\beta} \delta_{pm} \delta_{\gamma\alpha} - \delta_{pn} \delta_{\gamma\beta} \delta_{qm} \delta_{\sigma\alpha} + \delta_{qn} \delta_{\sigma\beta} \delta_{qm} \delta_{\sigma\alpha}$$

$$= \frac{1}{2} \sum_{q,\sigma} \frac{\partial^2 \phi(\bar{r}_{m\alpha} - \bar{r}_{q\sigma})}{\partial r^i \partial r^j} \delta_{mn} \delta_{\alpha\beta} - \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \phi(\bar{r}_{m\alpha} - \bar{r}_{n\beta})}{\partial r^i \partial r^j} - \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \phi(\bar{r}_{n\beta} - \bar{r}_{m\alpha})}{\partial r^i \partial r^j} + \frac{1}{2} \sum_{p\gamma} \frac{\partial^2 \phi(\bar{r}_{p\gamma} - \bar{r}_{m\alpha})}{\partial r^i \partial r^j} \delta_{mn} \delta_{\alpha\beta}$$

$$= \sum_{q,\sigma} \underbrace{\frac{\partial^2 \phi(\bar{r}_{m\alpha} - \bar{r}_{q\sigma})}{\partial r^i \partial r^j}}_{\phi_{mq}^{ij}} \delta_{mn} \delta_{\alpha\beta} - \frac{\partial^2 \phi(\bar{r}_{m\alpha} - \bar{r}_{n\beta})}{\partial r^i \partial r^j} \rightarrow U_a = \frac{1}{2} \sum_{m,n} \sum_{\alpha,\beta} \sum_{i,j} \left[ \sum_{q,\sigma} \phi_{mq}^{ij} \delta_{mn} \delta_{\alpha\beta} - \phi_{mn}^{ij} \right] u_{m\alpha}^i u_{n\beta}^j$$

Evaluado en el equilibrio lo denotamos como:  $\phi_{mq}^{ij}$

# Modos vibracionales: Planteo general

## Ecuaciones de movimiento y modos normales

$$M_\gamma \ddot{u}_{p\gamma}^l = - \frac{\partial U_a}{\partial u_{p\gamma}^l} =$$

$$= - \frac{\partial \left( \frac{1}{2} \sum_{m,n} \sum_{\alpha,\beta} \sum_{i,j} \left[ \sum_{q,\sigma} \phi_{m\alpha}^{ij} \delta_{mn} \delta_{\alpha\beta} - \phi_{mn}^{ij} \right] u_{m\alpha}^i u_{n\beta}^j \right)}{\partial u_{p\gamma}^l} = - \sum_{m,\alpha,i} \left[ \sum_{q,\sigma} \phi_{m\alpha}^{iq} \delta_{mp} \delta_{\alpha\gamma} - \phi_{mp}^{iq} \right] u_{m\alpha}^i$$

$i, j, l$  = Coordenadas cartesianas ( $x, y, z$ )  
 $m, n, p, q$  = Puntos de la RB ( $1, 2, \dots, N$ )  
 $\alpha, \beta, \gamma, \sigma$  = Elementos de la base ( $1, 2, \dots, P$ )

→ Sistema de  $3 \times N \times P$  ecuaciones acopladas (número igual al de grados de libertad del sistema)

Buscamos soluciones de la forma:  $\bar{u}_{m\alpha} = \bar{\epsilon}_\alpha e^{i(\bar{k}\bar{R}_m - \omega t)}$

$$\rightarrow -M_\gamma \omega^2 \epsilon_\gamma^l e^{i(\bar{k}\bar{R}_p - \omega t)} = - \sum_{m,\alpha,i} \left[ \sum_{q,\sigma} \phi_{m\alpha}^{iq} \delta_{mp} \delta_{\alpha\gamma} - \phi_{mp}^{iq} \right] \epsilon_\alpha^i e^{i(\bar{k}\bar{R}_m - \omega t)}$$

$$\rightarrow M_\gamma \omega^2 \epsilon_\gamma^l = \sum_{\alpha,i} \left\{ \sum_m e^{i\bar{k}(\bar{R}_m - \bar{R}_p)} \left[ \sum_{q,\sigma} \phi_{m\alpha}^{iq} \delta_{mp} \delta_{\alpha\gamma} - \phi_{mp}^{iq} \right] \right\} \epsilon_\alpha^i = \sum_{\alpha,i} \mathcal{D}_{\alpha\gamma}^{il}(\bar{k}) \epsilon_\alpha^i$$

# Modos vibracionales: Planteo general

## Ecuaciones de movimiento y modos normales

$$M_\gamma \omega^2 \epsilon_\gamma^l = \sum_{\alpha, i} \mathcal{D}_{\alpha\gamma}^{il}(\bar{k}) \epsilon_\alpha^i$$

$$\mathcal{D}_{\alpha\gamma}^{il}(\bar{k}) = \sum_m \left( \sum_{q, \sigma} \phi_{m\sigma}^{il} \delta_{mp} \delta_{\alpha\gamma} - e^{i\bar{k}(\bar{R}_m - \bar{R}_p)} \phi_{mp}^{il} \right)$$

$$\text{Definiendo: } \tilde{\epsilon}_\gamma^l = \sqrt{M_\gamma} \epsilon_\gamma^l \longrightarrow \sqrt{M_\gamma} \omega^2 \tilde{\epsilon}_\gamma^l = \sum_{\alpha, i} \mathcal{D}_{\alpha\gamma}^{il}(\bar{k}) \frac{\tilde{\epsilon}_\alpha^i}{\sqrt{M_\alpha}} \longrightarrow \sum_{\alpha, i} \left( \frac{\mathcal{D}_{\alpha\gamma}^{il}(\bar{k})}{\sqrt{M_\alpha M_\gamma}} - \omega^2 \delta_{il} \delta_{\alpha\gamma} \right) \tilde{\epsilon}_\alpha^i = 0$$

$$\longrightarrow \boxed{[\bar{D} - \omega^2 \mathbb{I}] \tilde{\epsilon} = 0} \quad \text{Ecuación de autovalores y autovectores}$$

$i, j, l =$  Coordenadas cartesianas ( $x, y, z$ )  
 $m, n, p, q =$  Puntos de la RB ( $1, 2, \dots, N$ )  
 $\alpha, \beta, \gamma, \sigma =$  Elementos de la base ( $1, 2, \dots, P$ )

$D_{\alpha\gamma}^{il}(\bar{k})$ : Elemento genérico de la matriz dinámica  $\bar{D}$

## Condiciones de contorno periódicas de Born-von Karman

$$u(\bar{R}_{m\alpha} + N_i \bar{a}_i) = u(\bar{R}_{m\alpha}), \quad \bar{a}_i: \text{VP de la RD}; \quad N_1 N_2 N_3 = N \longrightarrow e^{i\bar{k}(\bar{R}_m + N_i \bar{a}_i)} = e^{i\bar{k} \bar{R}_m}$$

$$\longrightarrow e^{i\bar{k} N_i \bar{a}_i} = 1 \longrightarrow \bar{k} = \frac{n_1}{N_1} \bar{b}_1 + \frac{n_2}{N_2} \bar{b}_2 + \frac{n_3}{N_3} \bar{b}_3, \quad n_i \in \mathbb{Z}, \bar{b}_i: \text{VP de la RR.}$$

$$\longrightarrow \text{Desplazamientos de } \bar{k} \text{ en } \bar{K} \in \text{RR no cambian la solución (} e^{i\bar{K} \bar{R}} = 1 \text{)}$$

Existen solo  $N$  valores no equivalentes de  $\bar{k}$ . Elegimos tomarlos dentro de la 1<sup>era</sup> ZB.

# Modos vibracionales: Planteo general

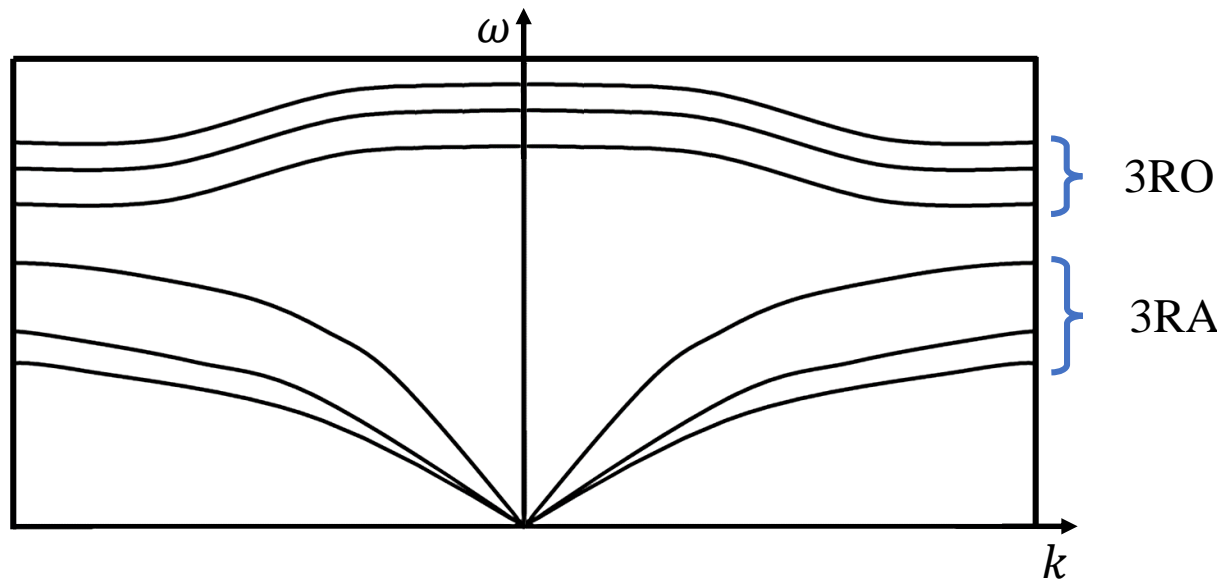
## Ramas acústicas y ópticas

Tenemos  $3 \times N \times P$  modos normales y  $N$  valores no equivalentes de  $\bar{k}$ .

→  $3 \times P$  soluciones para cada valor de  $\bar{k}$  →  $3 \times P$  ramas

{  
3 son RA  
3 × (P - 1) son RO

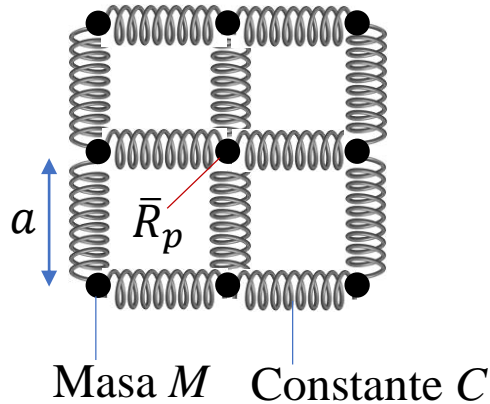
Si tenemos  $d$  dimensiones →  $d$  RA y  $d \times (P - 1)$  RO



→ Cristal 3D con 2 elementos en la base

# Modos vibracionales: Ejemplo en 2D

## Ejemplo: Red cuadrada con interacción a primeros vecinos



$$[\bar{D} - \omega^2 \mathbb{I}] \tilde{\epsilon} = 0$$

$i, j, l =$  Coordenadas cartesianas ( $x, y, z$ )  
 $m, n, p, q =$  Puntos de la RB ( $1, 2, \dots, N$ )  
 $\alpha, \beta, \gamma, \sigma =$  Elementos de la base ( $1, 2, \dots, P$ )

$$D_{\alpha\gamma}^{il}(\bar{k}) = \frac{1}{\sqrt{M_\alpha M_\gamma}} \sum_m \left( \sum_{q,\sigma} \underbrace{\phi_{mq}^{il}}_{\alpha\sigma} \delta_{mp} \delta_{\alpha\gamma} - e^{i\bar{k}(\bar{R}_m - \bar{R}_p)} \phi_{mp}^{il} \right)$$

$$\frac{\partial^2 \phi(\bar{R}_{m\alpha} - \bar{R}_{q\sigma})}{\partial r^i \partial r^l}$$

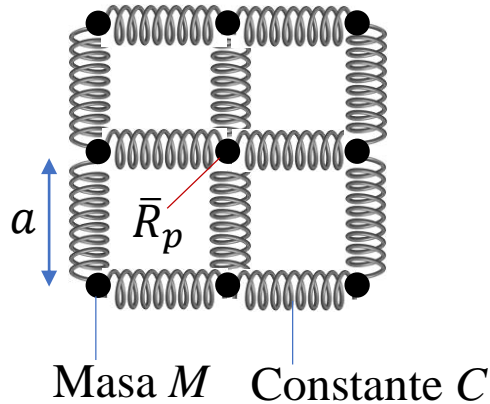
$$\longrightarrow D^{il}(\bar{k}) = \frac{1}{M} \sum_m \left( \sum_q \phi_{mq}^{il} \delta_{mp} - e^{i\bar{k}(\bar{R}_m - \bar{R}_p)} \phi_{mp}^{il} \right) \longrightarrow \text{Matriz } 2 \times 2 \text{ (} d \times P = 2 \text{)}$$

$$\bar{D} = \begin{matrix} X \\ Y \end{matrix} \begin{pmatrix} 2C - Ce^{ik_x a} - Ce^{-ik_x a} & 0 \\ 0 & 2C - Ce^{ik_y a} - Ce^{-ik_y a} \end{pmatrix} \frac{1}{M} = \frac{2C}{M} \begin{pmatrix} 1 - \cos(k_x a) & 0 \\ 0 & 1 - \cos(k_y a) \end{pmatrix}$$

$$= \frac{4C}{M} \begin{pmatrix} \sin^2(k_x a/2) & 0 \\ 0 & \sin^2(k_y a/2) \end{pmatrix}$$

# Modos vibracionales: Ejemplo en 2D

## Ejemplo: Red cuadrada con interacción a primeros vecinos

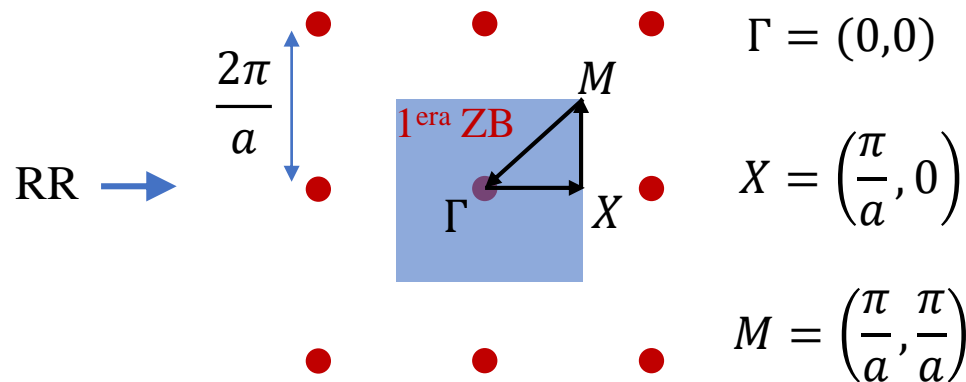


$$[\bar{D} - \omega^2 \mathbb{I}] \tilde{\epsilon} = 0; \quad \bar{D} = \frac{4C}{M} \begin{pmatrix} \sin^2(k_x a/2) & 0 \\ 0 & \sin^2(k_y a/2) \end{pmatrix}$$

$$\rightarrow \begin{vmatrix} (4C/M)\sin^2(k_x a/2) - \omega^2 & 0 \\ 0 & (4C/M)\sin^2(k_y a/2) - \omega^2 \end{vmatrix} = 0$$

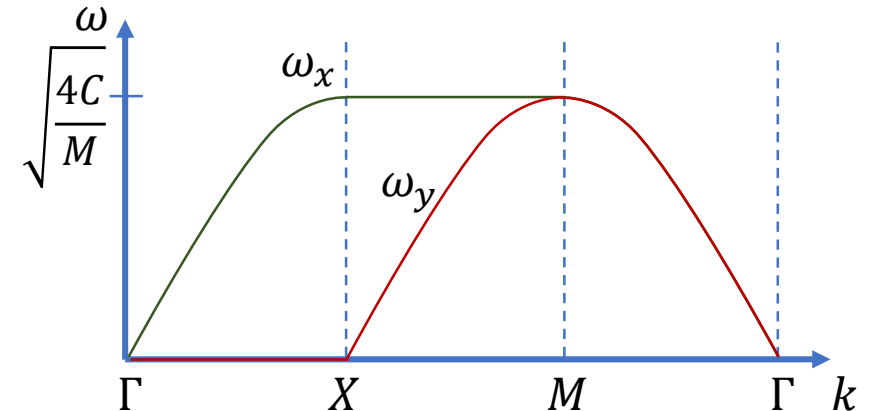
$$\rightarrow [(4C/M)\sin^2(k_x a/2) - \omega^2] [(4C/M)\sin^2(k_y a/2) - \omega^2] = 0 \quad \begin{cases} \omega_x = \sqrt{4C/M} |\sin(k_x a/2)| \\ \omega_y = \sqrt{4C/M} |\sin(k_y a/2)| \end{cases} \quad (2 \text{ RA})$$

## Graficando la relación de dispersión



Recorrido:

$\Gamma \rightarrow X \rightarrow M \rightarrow \Gamma$



# Energía total del sistema y calor específico

## Hamiltoniano del sistema (RB)

$$H = \sum_{\bar{R}} \frac{\bar{P}(\bar{R})^2}{2M} + U \quad \begin{array}{l} \bar{P}(\bar{R}): \text{Momento del núcleo con posición de equilibrio } \bar{R} \text{ y masa } M \\ U = U_{eq} + U_a \end{array}$$

## Solución clásica

Promediamos sobre todas las posibles configuraciones de los núcleos en el cristal. Cada una de ellas con un peso proporcional a  $e^{-\beta E}$ , con  $E$  la energía de la configuración ( $\beta=1/k_B T$ ).

$$\text{Densidad de energía} \longrightarrow u = \frac{1}{V} \frac{\int E e^{-\beta E} d\Gamma}{\int e^{-\beta E} d\Gamma}; \quad d\Gamma = \prod_{\bar{R}} d\bar{u}(\bar{R}) d\bar{P}(\bar{R}) \quad (\text{Elemento de volumen en el espacio de fases})$$

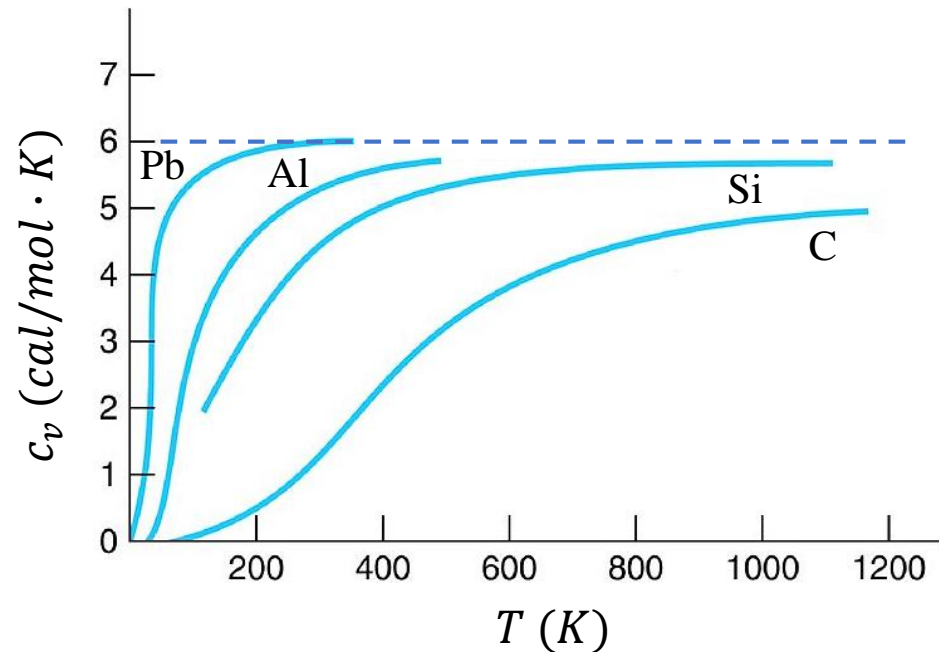
$$u = -\frac{1}{V} \frac{\partial}{\partial \beta} \left[ \ln \left( \int e^{-\beta E} d\Gamma \right) \right] \xrightarrow{\text{Resolviendo}} u = \frac{U_{eq}}{V} + \frac{3N}{V} k_B T = u_{eq} + 3nk_B T \longrightarrow \boxed{c_v = \frac{\partial u}{\partial T} = 3nk_B}$$

**Ley de Dulong y Petit**  
(Cada ion de la red contribuye con  $3k_B$ )

# Energía total del sistema y calor específico

## Calor específico (modelo clásico debido a vibraciones de la red)

En un sólido monoatómico (en donde se tienen  $6.02 \times 10^{23}$  átomos por mol)  $\longrightarrow c_{v(molar)} = 6.0 \frac{cal}{mol \cdot K}$



Se observa que la Ley de Dulong y Petit se cumple mejor a alta  $T$ .

Esto resulta sorprendente, dado que se espera que sea a baja  $T$  en donde la aproximación armónica sea válida.

Sin embargo, cuando  $T$  se aproxima a 0 K, el resultado experimental de  $c_v$  se acerca a 0 como  $c_v \propto T^3$ , mientras que la teoría establece un valor constante a toda  $T$ .

Para describir correctamente el problema necesitamos hacer un tratamiento cuántico.



# Energía total del sistema: Tratamiento cuántico

## Modelo cuántico

De igual forma al caso clásico, promediamos sobre todos los estados posibles del cristal, asignándoles un peso proporcional a  $e^{-E/k_B T}$ , con  $E$  la energía del estado derivada resolviendo la ecuación de Schrödinger.

$$u = \frac{1}{V} \frac{\sum_i E_i e^{-\beta E_i}}{\sum_i e^{-\beta E_i}} \longrightarrow \text{Para determinar } E_i \text{ resolvemos cuánticamente el hamiltoniano armónico (dejamos de lado la energía de equilibrio).}$$

→ El resultado para un cristal armónico de  $N$  núcleos en 3D equivale al de  $3N$  osciladores armónicos independientes, cuyas frecuencias son las de los  $3N$  modos normales clásicos.

→ Cada modo normal de frecuencia  $\omega_s(\bar{k})$  contribuye a la energía total con:  $\left(n_{\bar{k}s} + \frac{1}{2}\right) \hbar \omega_s(\bar{k})$

$n_{\bar{k}s} = 0, 1, 2, \dots$  es el número de excitación del modo normal

Equivalentemente,  $n_{\bar{k}s}$  es el número de “fonones” de tipo  $s$  con vector de onda  $\bar{k}$  presente en el cristal.

$$\rightarrow E = \sum_{\bar{k}s} \left(n_{\bar{k}s} + \frac{1}{2}\right) \hbar \omega_s(\bar{k})$$

Energía para un estado genérico del cristal

Un fonón es un cuanto de energía de vibración. De igual manera que ondas electromagnéticas “están hechas” de fotones, ondas elásticas “están hechas” de fonones.

# Energía total del sistema: Tratamiento cuántico

## Modelo cuántico

$$u = \frac{1}{V} \frac{\sum_i E_i e^{-\beta E_i}}{\sum_i e^{-\beta E_i}} \longrightarrow u = -\frac{\partial}{\partial \beta} \left[ \frac{1}{V} \ln \left( \sum_i e^{-\beta E_i} \right) \right] = -\frac{\partial f}{\partial \beta}$$

$$f = \frac{1}{V} \ln \left( \sum_i e^{-\beta E_i} \right) = \frac{1}{V} \ln \left[ \prod_{\bar{k}s} \left( e^{-\beta \frac{\hbar \omega_s(\bar{k})}{2}} + e^{-\beta \frac{3\hbar \omega_s(\bar{k})}{2}} + e^{-\beta \frac{5\hbar \omega_s(\bar{k})}{2}} + \dots \right) \right] = \frac{1}{V} \ln \left( \prod_{\bar{k}s} \frac{e^{-\beta \frac{\hbar \omega_s(\bar{k})}{2}}}{1 - e^{-\beta \hbar \omega_s(\bar{k})}} \right)$$

Serie convergente

$e^{-\beta E}$  aparece una sola vez para cada energía de la forma  $E = \sum_{\bar{k}s} \left( n_{\bar{k}s} + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega_s(\bar{k})$

$$\longrightarrow f = -\frac{1}{V} \sum_{\bar{k}s} \ln \left( e^{\beta \frac{\hbar \omega_s(\bar{k})}{2}} - e^{-\beta \frac{\hbar \omega_s(\bar{k})}{2}} \right) \longrightarrow u = \frac{1}{V} \sum_{\bar{k}s} \left( \frac{e^{\beta \hbar \omega_s(\bar{k})/2} + e^{-\beta \hbar \omega_s(\bar{k})/2}}{e^{\beta \hbar \omega_s(\bar{k})/2} - e^{-\beta \hbar \omega_s(\bar{k})/2}} \right) \frac{\hbar \omega_s(\bar{k})}{2}$$

$$u = \frac{1}{V} \sum_{\bar{k}s} \left( \frac{e^{\beta \hbar \omega_s(\bar{k})} + 1}{e^{\beta \hbar \omega_s(\bar{k})} - 1} \right) \frac{\hbar \omega_s(\bar{k})}{2} = \frac{1}{V} \sum_{\bar{k}s} \left( \frac{1}{e^{\beta \hbar \omega_s(\bar{k})} - 1} + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega_s(\bar{k}) = \frac{1}{V} \sum_{\bar{k}s} \left( n_s(\bar{k}) + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega_s(\bar{k})$$

$n_s(\bar{k})$  es el número medio de excitación del modo normal  $\bar{k}s$ , o el número medio de fonones de tipo  $\bar{k}s$ .

# Resumen

- Modos de vibración en cristales poliatómicos 3D
- Matriz dinámica y número de RA y RO
- Recorridos en la 1<sup>era</sup> ZB y curvas de dispersión
- Ley de Dulong y Petit
- Tratamiento cuántico del cristal armónico

