

# Estructura de la Materia 2

Clase 7 - Teoría

## Docentes

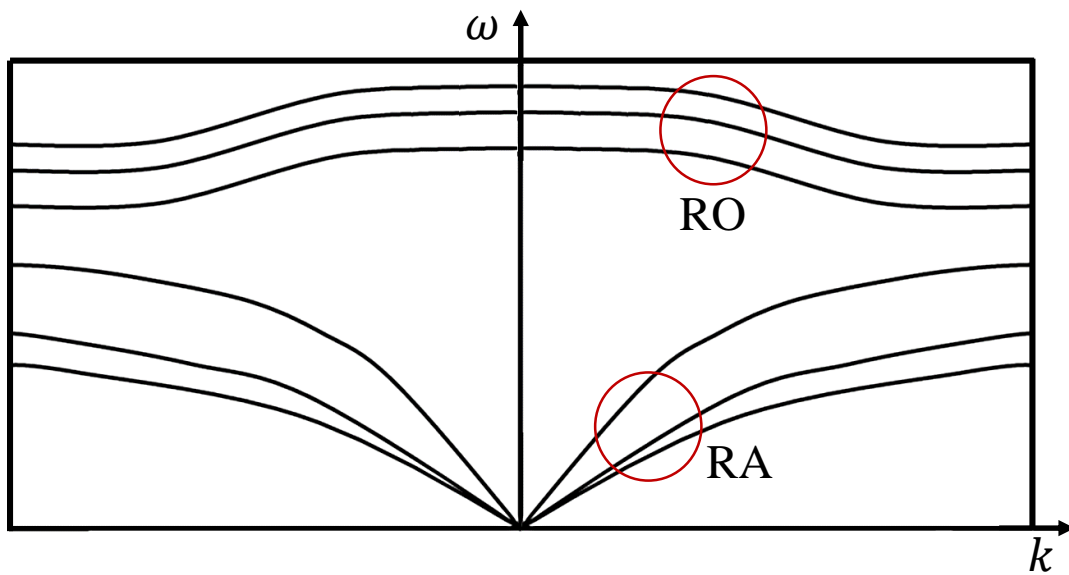
Gustavo Grinblat, Mariano Marziali Bermúdez, Tomás Bortolin

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

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

# Repaso

## Ramas acústicas y ópticas



En un cristal armónico tenemos  $3 \times \overset{\text{N}^\circ \text{ de CP}}{N} \times \overset{\text{Elementos en la base}}{P}$  modos normales y  $N$  valores no equivalentes de  $\bar{k}$ .

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

→  $3 \times P$  ramas  $\left\{ \begin{array}{l} 3 \text{ son RA} \\ 3 \times (P - 1) \text{ son RO} \end{array} \right.$

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

## Discretización de $\bar{k}$ en el cristal finito

$$e^{i\bar{k}(\bar{R} + N_i \bar{a}_i)} = e^{i\bar{k}\bar{R}} \quad \bar{a}_i: \text{VP de la RD}; \quad N_1 N_2 N_3 = N \text{ (N}^\circ \text{ total de CP en el cristal)}$$

$$\rightarrow e^{i\bar{k}N_i \bar{a}_i} = 1 \rightarrow \bar{k}N_i \bar{a}_i = 2\pi m, m \in \mathbb{Z} \rightarrow \bar{k} = \frac{n_1}{N_1} \bar{b}_1 + \frac{n_2}{N_2} \bar{b}_2 + \frac{n_3}{N_3} \bar{b}_3, n_i \in \mathbb{Z}, \bar{b}_i: \text{VP de la RR.}$$

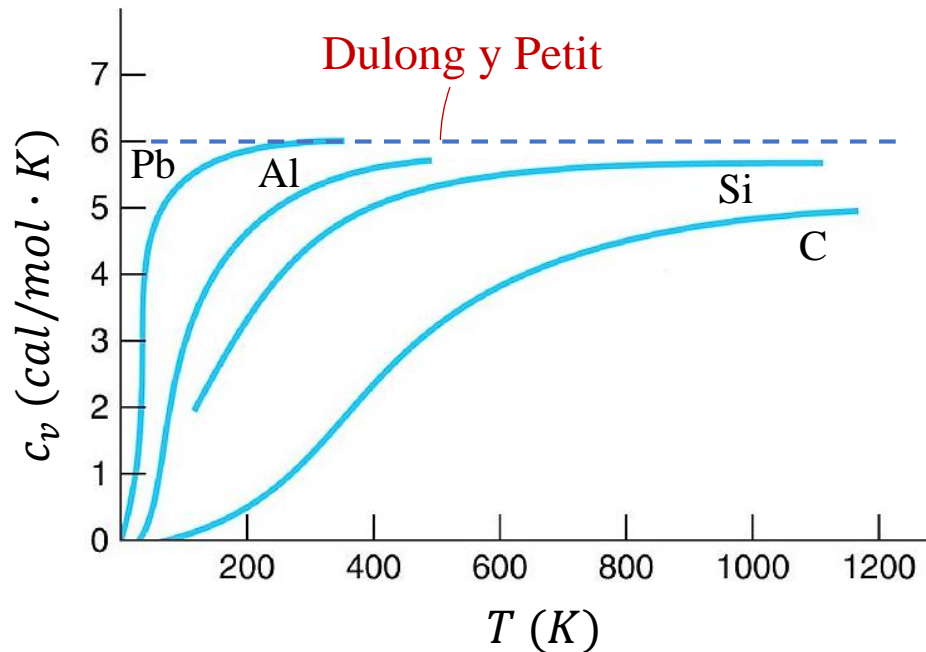
# Repaso

## Calor específico de la red (modelo clásico usando el hamiltoniano del cristal armónico)

$$u = \frac{1}{V} \frac{\int E e^{-\beta E} d\Gamma}{\int e^{-\beta E} d\Gamma}; \quad d\Gamma = \prod_{\bar{R}} d\bar{u}(\bar{R}) d\bar{P}(\bar{R}) \rightarrow u = u_{eq} + 3nk_B T \rightarrow \boxed{c_v = \frac{\partial u}{\partial T} = 3nk_B}$$

Ley de Dulong y Petit

(Cada ion de la red contribuye con  $3k_B$ )



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.

# Repaso

## Modelo cuántico para la energía interna del cristal armónico

El resultado cuántico 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:  $\left(n_{\bar{k}s} + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega_s(\bar{k})$

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

Energía para un estado genérico del cristal

Nº de excitación del modo normal  $\bar{k}s$  ( $= 0, 1, 2, \dots$ )  
Nº de “fonones” de tipo  $s$  con vector de onda  $\bar{k}$

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

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

# Tratamiento cuántico del calor específico

## Calor específico de la red (modelo cuántico)

Energía interna total del sistema  $\rightarrow u = u_{eq} + \frac{1}{V} \sum_{\bar{k}s} \left( \frac{1}{e^{\beta \hbar \omega_s(\bar{k})} - 1} + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega_s(\bar{k}) = u_{eq} + \underbrace{\frac{1}{V} \sum_{\bar{k}s} \frac{\hbar \omega_s(\bar{k})}{2}}_{\text{Energía de punto cero}} + \underbrace{\frac{1}{V} \sum_{\bar{k}s} \frac{\hbar \omega_s(\bar{k})}{e^{\beta \hbar \omega_s(\bar{k})} - 1}}_{\rightarrow 0 \text{ cuando } T \rightarrow 0}$

$\rightarrow c_v = \frac{\partial u}{\partial T} = \frac{1}{V} \sum_{\bar{k}s} \frac{\partial}{\partial T} \frac{\hbar \omega_s(\bar{k})}{e^{\beta \hbar \omega_s(\bar{k})} - 1}$

Para tamaños macroscópicos la discretización del  $\bar{k}$  se acerca al continuo y reemplazamos la suma por una integral.

$\bar{k} = \frac{n_1}{N_1} \bar{b}_1 + \frac{n_2}{N_2} \bar{b}_2 + \frac{n_3}{N_3} \bar{b}_3, n_i \in \mathbb{Z}, \bar{b}_i: \text{VP de la RR.} \rightarrow \Delta \bar{k} = \frac{v_{RR}}{N_1 N_2 N_3}$  (Volumen por  $\bar{k}$  permitido)

$\approx 1 + \beta \hbar \omega_s(\bar{k}) (T \rightarrow \infty)$

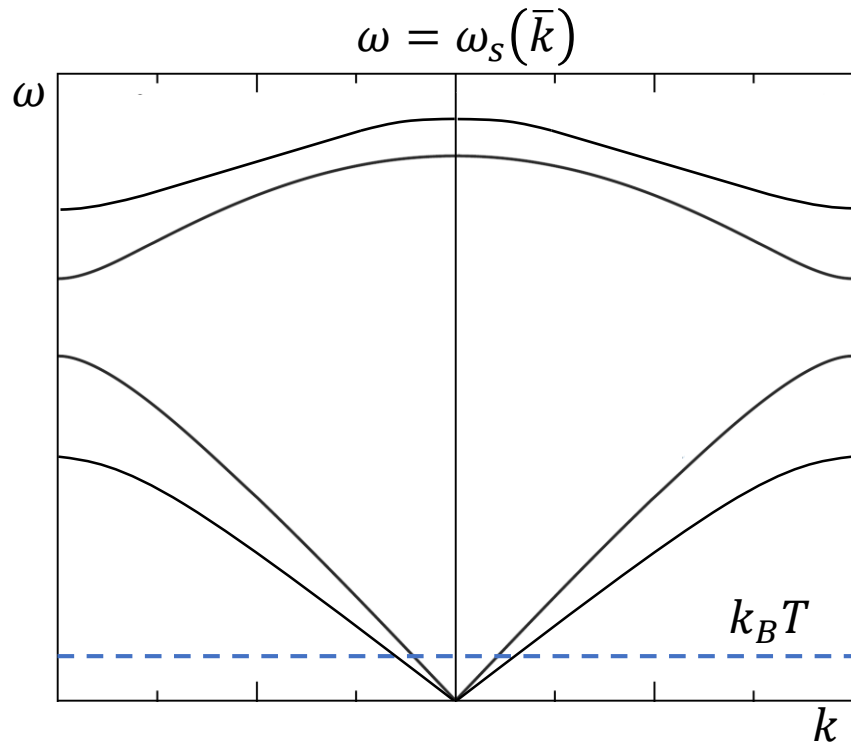
$v_{RR} = \frac{(2\pi)^3}{v_{RD}} \rightarrow \Delta \bar{k} = \frac{(2\pi)^3}{N_1 N_2 N_3 v_{RD}} = \frac{(2\pi)^3}{V} \rightarrow c_v = \frac{\partial}{\partial T} \sum_s \int_{1ZB} \frac{\hbar \omega_s(\bar{k})}{e^{\beta \hbar \omega_s(\bar{k})} - 1} \frac{d\bar{k}}{(2\pi)^3}$

$T \rightarrow \infty: c_v = \frac{1}{8\pi^3} \frac{\partial}{\partial T} \sum_s \int_{1ZB} k_B T d\bar{k} = \frac{k_B}{8\pi^3} \frac{8\pi^3}{V} \underbrace{3NP}_{\substack{\text{N}^\circ \text{ total de iones} \\ \text{dimensiones}}} = \frac{3NP k_B}{V} \rightarrow \text{¡Dulong y Petit!}$

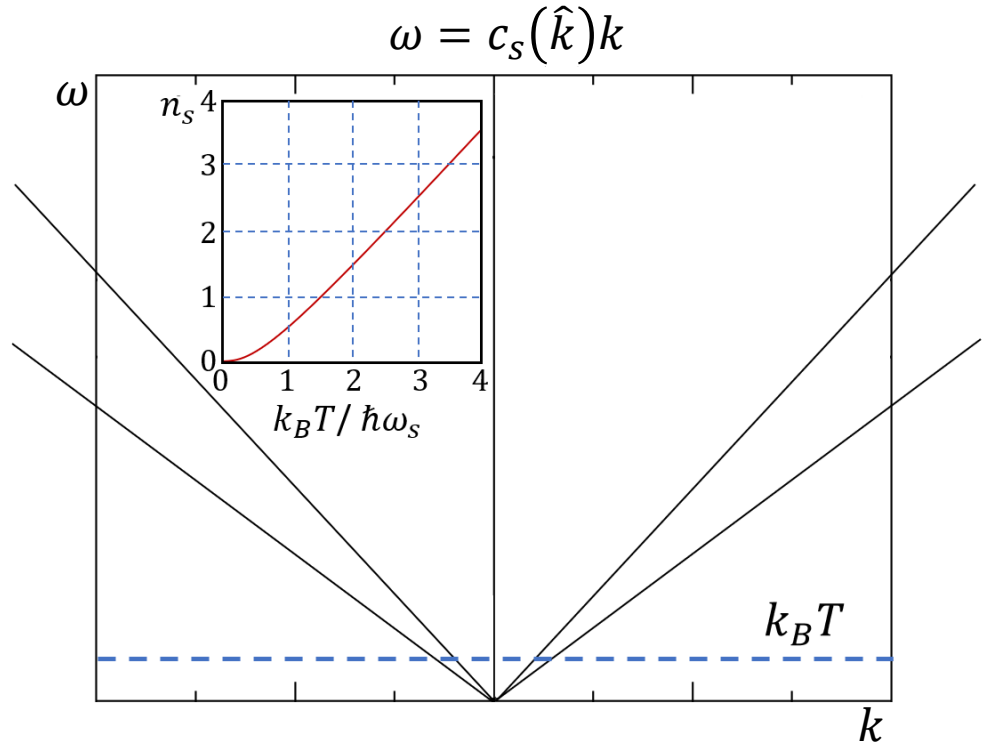
# Tratamiento cuántico del calor específico

## Calor específico de la red: Límite de bajas temperaturas

$$c_v = \frac{1}{8\pi^3} \frac{\partial}{\partial T} \sum_s \int_{1ZB} \frac{\hbar\omega_s(\bar{k})}{e^{\beta\hbar\omega_s(\bar{k})} - 1} d\bar{k} \rightarrow T \rightarrow 0: \text{Modos con } \hbar\omega_s(\bar{k}) \gg k_B T \text{ contribuirán despreciablemente, y podemos realizar una aproximación para simplificar el cálculo.}$$



Lo aproximamos por



Ignoramos las RO y consideramos a las RA como lineales, e integramos hasta el infinito. Podemos hacer esto porque contribuciones apreciables a la integral ocurren solo en zonas cercanas a  $\bar{k} = \bar{0}$ .

# Tratamiento cuántico del calor específico

## Calor específico de la red: Límite de bajas temperaturas

$$c_v = \frac{1}{8\pi^3} \frac{\partial}{\partial T} \sum_s \int_{1ZB} \frac{\hbar\omega_s(\bar{k})}{e^{\beta\hbar\omega_s(\bar{k})} - 1} d\bar{k} = \frac{1}{8\pi^3} \frac{\partial}{\partial T} \sum_s \int_{\text{Todo el espacio } k} \frac{\hbar c_s(\hat{k})k}{e^{\beta\hbar c_s(\hat{k})k} - 1} d\bar{k} \rightarrow \begin{cases} x = \beta\hbar c_s(\hat{k})k \\ dx = \beta\hbar c_s(\hat{k})dk \end{cases}$$

$$d\bar{k} = k^2 dk d\Omega \rightarrow c_v = \frac{1}{8\pi^3} \frac{\partial}{\partial T} \frac{1}{\hbar^3 \beta^4} \sum_s \int \frac{d\Omega}{c_s^3(\hat{k})} \int_0^\infty \frac{x^3}{e^x - 1} dx = \frac{3}{2\pi^2 \hbar^3} \frac{1}{c^3} \int_0^\infty \frac{x^3}{e^x - 1} dx \frac{\partial}{\partial T} (k_B T)^4$$

$\frac{x^2 dx}{\beta^3 \hbar^3 c_s^3(\hat{k})}$ 
 $\frac{1}{3} \sum_s \int \frac{1}{c_s^3(\hat{k})} \frac{d\Omega}{4\pi}$ 
 $\pi^4/15$

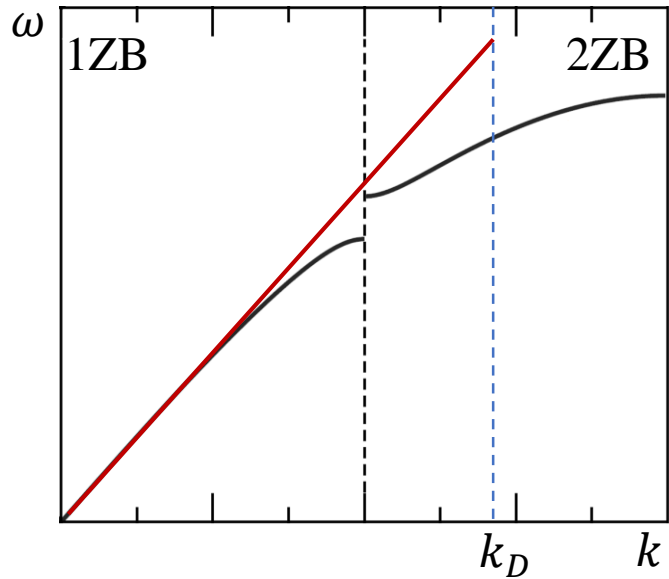
Promedio de la inversa del cubo de la velocidad de fase de longitud de onda larga para las 3 RA

$$\rightarrow c_v = \frac{\pi^2}{10\hbar^3 c^3} \frac{\partial}{\partial T} (k_B T)^4 = \frac{2\pi^2}{5} k_B \left( \frac{k_B T}{\hbar c} \right)^3 \rightarrow \text{¡Coincide con lo observado experimentalmente!}$$

# Tratamiento cuántico del calor específico

## Calor específico de la red: Modelo de Debye

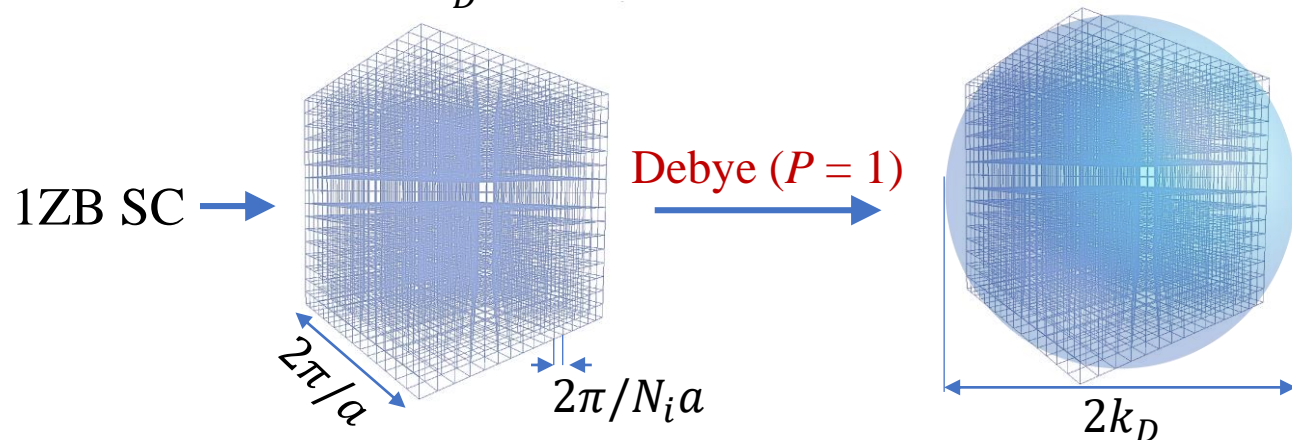
Reemplazamos a todas las ramas vibracionales por 3 ramas (3D) con la misma relación de dispersión:  $\omega = ck$ .



Recordar que sin aproximar tenemos:  $3P$  ramas [ $3$  RA y  $3(P-1)$  RO],  $Nk$  diferentes (contenidos en la 1ZB),  $3NP$  modos normales.

En el modelo de Debye se consideran 3 ramas (todas con  $\omega = ck$ ),  $NPk$  diferentes (contenidos en una esfera de radio  $k_D$ ),  $3NP$  modos normales.

→ La integral sobre la 1ZB se reemplaza por una integral sobre una esfera de radio  $k_D$  que contenga  $NP$  vectores de onda permitidos.



De forma general

Volumen por  $\bar{k}$  permitido:  $(2\pi)^3/V$

$$\rightarrow NP \frac{(2\pi)^3}{V} = \frac{4}{3} \pi k_D^3 \rightarrow \boxed{n = \frac{k_D^3}{6\pi^2 P}}$$



# Tratamiento cuántico del calor específico

## Calor específico de la red: Modelo de Debye

$$c_v = \frac{1}{8\pi^3} \frac{\partial}{\partial T} \sum_s \int_{1ZB} \frac{\hbar\omega_s(\bar{k})}{e^{\beta\hbar\omega_s(\bar{k})} - 1} d\bar{k} = \frac{1}{8\pi^3} \frac{\partial}{\partial T} \int_{\substack{\text{Esfera} \\ \text{Debye}}} \frac{3\hbar ck}{e^{\beta\hbar ck} - 1} d\bar{k} = \frac{4\pi}{8\pi^3} \frac{\partial}{\partial T} \int_0^{k_D} \frac{3\hbar ck^3}{e^{\beta\hbar ck} - 1} dk$$

$$= \frac{3\hbar c}{2\pi^2} \frac{\partial}{\partial T} \int_0^{k_D} \frac{k^3}{e^{\beta\hbar ck} - 1} dk = \frac{3(\hbar c)^2}{2\pi^2} \frac{k_B}{(k_B T)^2} \int_0^{k_D} \frac{e^{\hbar ck/k_B T} k^4}{(e^{\hbar ck/k_B T} - 1)^2} dk$$

Algunas definiciones: Frecuencia de Debye:  $\omega_D = k_D c$ ; Temperatura de Debye:  $k_B \Theta_D = \hbar \omega_D = \hbar k_D c$

→  $k_D$  es una medida del interespaciamiento atómico,  $\omega_D$  de la máxima frecuencia fonónica, y  $\Theta_D$  de la temperatura por encima de la cual todos los modos comienzan a ser excitados.

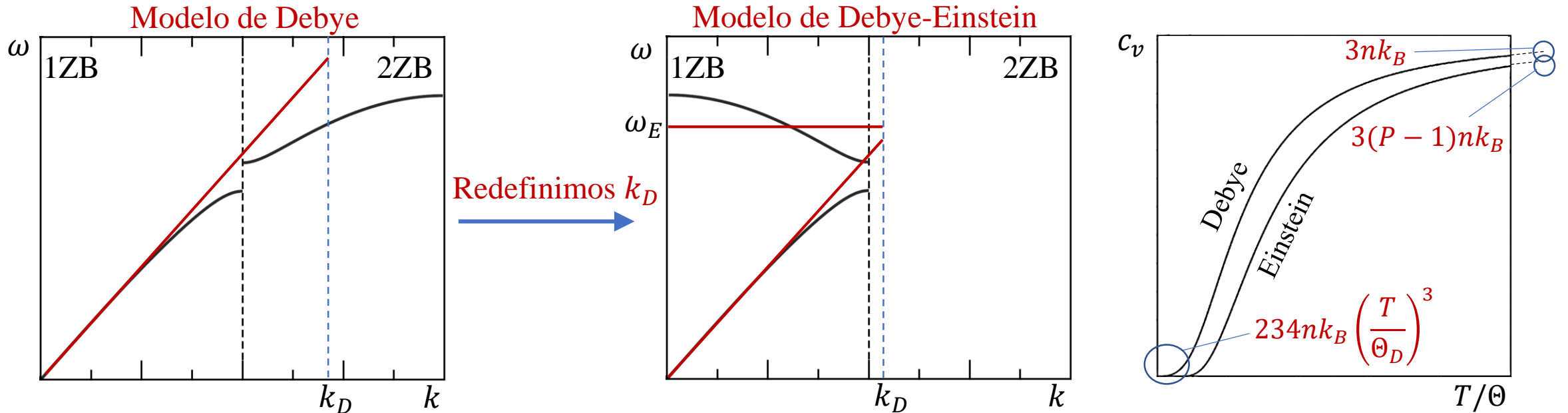
$$c_v = \frac{3}{2\pi^2} \frac{k_B^4 T^3}{(\hbar c)^3} \int_0^{\hbar ck_D/k_B T} \frac{e^x x^4}{(e^x - 1)^2} dx = \frac{3}{2\pi^2} \frac{k_B^4 T^3 k_D^3}{(k_B \Theta_D)^3} \int_0^{\Theta_D/T} \frac{e^x x^4}{(e^x - 1)^2} dx = 9nPk_B \left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^3 \int_0^{\Theta_D/T} \frac{e^x x^4}{(e^x - 1)^2} dx$$

$x = \hbar ck/k_B T$                        $k_B \Theta_D = \hbar k_D c$                        $6\pi^2 nP = k_D^3$

# Tratamiento cuántico del calor específico

## Calor específico de la red: Modelo de Einstein

En lugar de describir a las RO con los valores más altos de  $k$  del modelo de Debye, utilizamos la aproximación de Einstein, asignando frecuencias constantes  $\omega_E$  independientes de  $k$  para cada RO.



$$c_v^{RO} = \frac{1}{8\pi^3} \frac{\partial}{\partial T} \sum_{RO} \int \frac{\hbar\omega_E}{e^{\hbar\omega_E/k_B T} - 1} d\bar{k} = \frac{3(P-1)k_B(\hbar\omega_E/k_B T)^2 e^{\hbar\omega_E/k_B T}}{8\pi^3 (e^{\hbar\omega_E/k_B T} - 1)^2} \frac{4}{3} \pi k_D^3 = \frac{6\pi^2 n = k_D^3}{3} \pi k_D^3 =$$

$$= 3(P-1)nk_B \frac{(\hbar\omega_E/k_B T)^2 e^{\hbar\omega_E/k_B T}}{(e^{\hbar\omega_E/k_B T} - 1)^2} = 3(P-1)nk_B \frac{(\Theta_E/T)^2 e^{\Theta_E/T}}{(e^{\Theta_E/T} - 1)^2}; \quad c_v^{RA} = 9nk_B \left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^3 \int_0^{\Theta_D/T} \frac{e^x x^4}{(e^x - 1)^2} dx$$

$\downarrow k_B \Theta_E = \hbar\omega_E$

# Densidad de estados de fonones

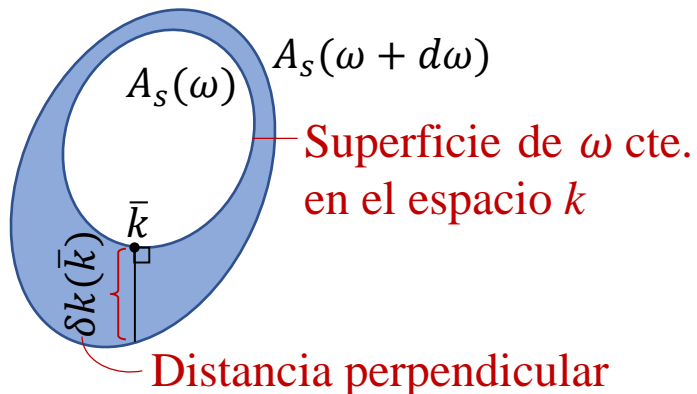
## Densidad de modos normales (densidad de estados de fonones)

Queremos encontrar  $g(\omega)$ , definida tal que  $g(\omega)d\omega$  es el número total de modos con frecuencias entre  $\omega$  y  $\omega + d\omega$ , por unidad de volumen del cristal.

$$\frac{1}{V} \sum_{\bar{k}_s} Q(\omega_s(\bar{k})) = \sum_s \int Q(\omega_s(\bar{k})) \frac{d\bar{k}}{(2\pi)^3} = \int Q(\omega) g(\omega) d\omega \longrightarrow \boxed{g(\omega) = \sum_s \int \delta(\omega - \omega_s(\bar{k})) \frac{d\bar{k}}{(2\pi)^3}}$$

## Formulación alternativa

$$g_s(\omega)d\omega = \left(\frac{1}{V}\right) \times (\text{N}^\circ \text{ de } \bar{k} \text{ permitidos en la rama } s \text{ entre } \omega \text{ y } \omega + d\omega) = \int \left\{ \begin{array}{l} 1, \omega \leq \omega_s(\bar{k}) \leq \omega + d\omega \\ 0, \text{ en cualquier otro caso} \end{array} \right\} \frac{d\bar{k}}{(2\pi)^3}$$



$$\longrightarrow g_s(\omega)d\omega = \int_{A_s(\omega)} \delta k(\bar{k}) \frac{dA}{(2\pi)^3}$$

$\nabla\omega_s(\bar{k})$  es normal a  $A_s(\omega)$ , y su magnitud es la tasa de cambio de  $\omega_s(\bar{k})$  en esa dirección.

$$\longrightarrow d\omega = |\nabla\omega_s(\bar{k})| \delta k(\bar{k})$$

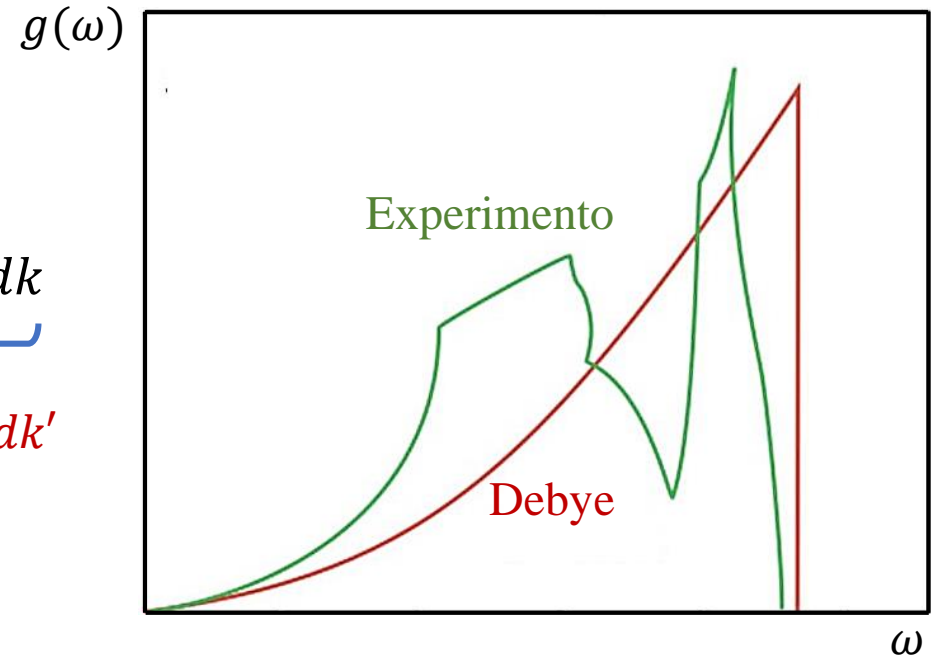
$$\longrightarrow \boxed{g_s(\omega) = \int_{A_s(\omega)} \frac{1}{|\nabla\omega_s(\bar{k})|} \frac{dA}{(2\pi)^3}}$$

# Densidad de estados de fonones

## Densidad de estados en el modelo de Debye

$$g(\omega) = \sum_s \int \delta(\omega - \omega_s(\bar{k})) \frac{d\bar{k}}{(2\pi)^3}$$

$$g_D(\omega) = 3 \int_{k < k_D} \delta(\omega - ck) \frac{d\bar{k}}{(2\pi)^3} = \frac{3}{2\pi^2} \int_{k < k_D} \underbrace{\delta(\omega - ck) k^2 dk}_{\frac{1}{c^3} \delta(\omega - k') k'^2 dk'}$$
$$= \begin{cases} \frac{3}{2\pi^2} \frac{\omega^2}{c^3}, & \omega < \omega_D \\ 0, & \omega > \omega_D \end{cases}$$



## Densidad de estados en el modelo de Einstein

Para una RO con el modelo de Einstein  $\rightarrow g_E(\omega) = \int_{\text{zona}} \delta(\omega - \omega_E) \frac{d\bar{k}}{(2\pi)^3} = n\delta(\omega - \omega_E)$

# Resumen

- Tratamiento cuántico del calor específico de la red
- Límites de bajas y altas temperaturas
- Modelos de Debye y de Einstein
- Densidad de estados de fonones

