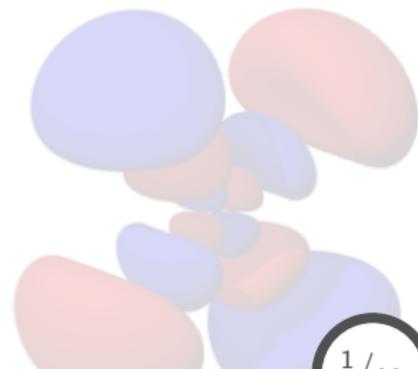


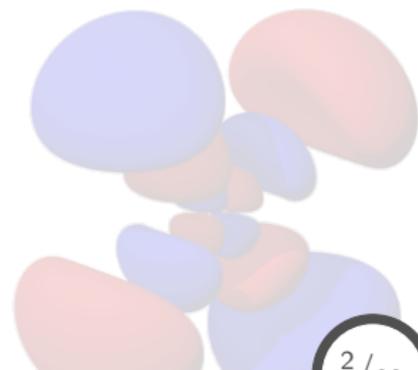
Contenido

1. Dinámica de la red cristalina



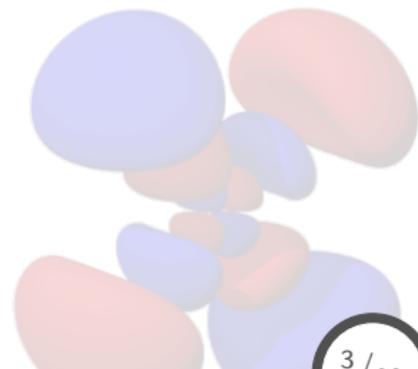
Contenido: Tema 01

1. Dinámica de la red cristalina
 - 1.1 Fundamentos, aproximación armónica y adiabática
 - 1.2 Cristal armónico: caso clásico
 - 1.3 Cristal armónico cuántico; espectros de dispersión fonónico
 - 1.4 Propiedades elásticas y termodinámicas



Contenido: Tema 01

1. Dinámica de la red cristalina
 - 1.1 Fundamentos, aproximación armónica y adiabática
 - 1.2 Cristal armónico: caso clásico
 - 1.3 Cristal armónico cuántico; espectros de dispersión fonónico
 - 1.4 Propiedades elásticas y termodinámicas



Fundamentos, aproximación armónica y adiabática

Fallas del modelo de la red estática

Considerar a los iones fijos en el espacio, conocido como **modelo del de la red estática** ha servido para explicar muchos fenómenos, como por ejemplo algunas de las propiedades de equilibrio en metales y aislantes iónicos y moleculares, así como también propiedades de transporte.

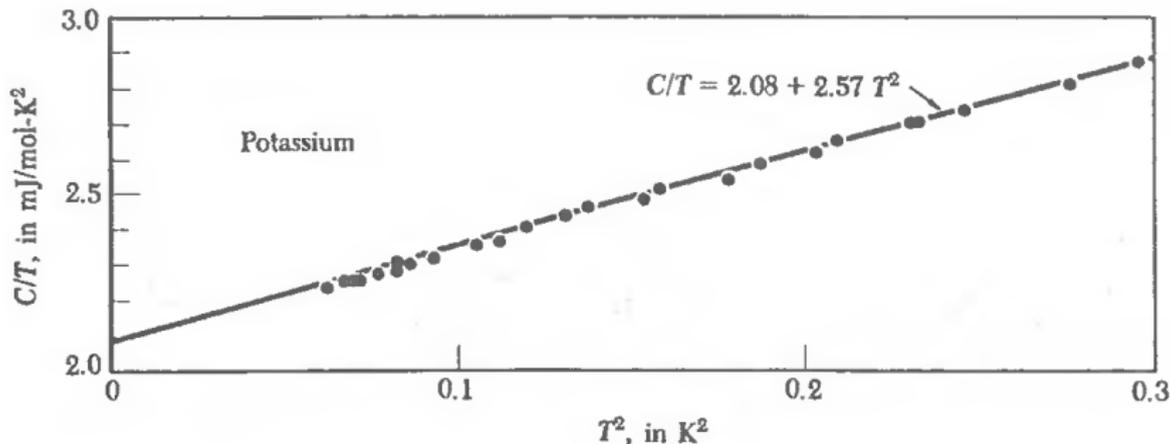
Sin embargo, existen varias propiedades que no pueden ser explicadas con el **modelo de la red estática**, por ejemplo:

- **Propiedades en el equilibrio:** calor específico, energías de cohesión y densidad de equilibrio, expansión térmica.
- **Propiedades de transporte:** tiempo de relajación electrónica, ley de Wiedemann-Franz, superconductividad.
- **Interacción de radiación con el sólido:** reflectividad en cristales iónicos, dispersión inelástica de la luz, dispersión de rayos x , dispersión de neutrones.

Fundamentos, aproximación armónica y adiabática

Fallas del modelo de la red estática: propiedades en el equilibrio

Calor específico



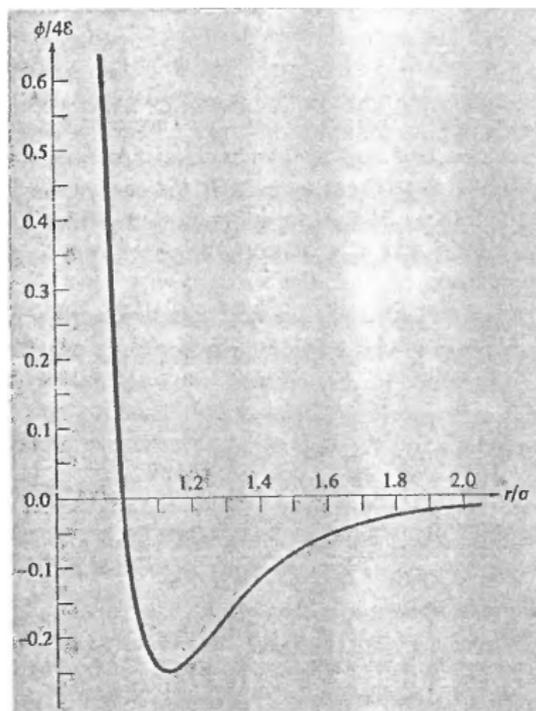
El **calor específico** tiene el sig. comportamiento en función de T ,

- $T \ll 10 \text{ K}$: $C \propto T$, considerando puramente efectos de origen electrónicos.
- $T > 10 \text{ K}$: $C = \gamma T + AT^3$, tomando en cuenta las vibraciones de la red/iones en un enfoque cuántico.
- $T \approx 10^2 - 10^3 \text{ K}$: $C \approx \text{cte.}$: idem, \rightarrow ley de Dulong & Petit.

Fundamentos, aproximación armónica y adiabática

Fallas del modelo de la red estática: propiedades en el equilibrio

Propiedades del estado base: sólidos de gases inertes



Potencial de Lennard-Jones,

$$\phi(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right],$$

en donde ϵ y σ miden la fuerza de atracción y el radio del *core* repulsivo, respectivamente.

Table : Parámetros de **Lennard-Jones** para los gases nobles

	Ne	Ar	Kr	Xe
ϵ (eV)	0.0031	0.0104	0.0140	0.0200
σ (Å)	2.74	3.40	3.65	3.98

Fundamentos, aproximación armónica y adiabática

Fallas del modelo de la red estática: propiedades en el equilibrio

Con el potencial de **L-J** se obtiene la energía por partícula, u ,

$$u = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{R} \neq 0} \phi(r) = 2\epsilon \left[A_{12} \left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - A_6 \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad \forall A_n = \sum_{\mathbf{R} \neq 0} \frac{1}{\alpha(\mathbf{R})^n}.$$

Calculando las prop. de equilibrio para los sólidos de gases nobles,

		Ne	Ar	Kr	Xe
r_0 (Å)	(Exp.)	3.13	3.75	3.99	4.33
$r_0 = 1.09\sigma$	(Th.)	2.99	3.71	3.98	4.34
u_0 (eV/atom)	(Exp.)	-0.02	-0.08	-0.11	-0.17
$u_0 = -8.6\epsilon$	(Th.)	-0.027	-0.089	-0.120	-0.172
B_0 (GPa)	(Exp.)	1.1	2.7	3.5	3.6
$B_0 = 75\epsilon/\sigma^3$	(Th.)	1.81	3.18	3.46	3.81

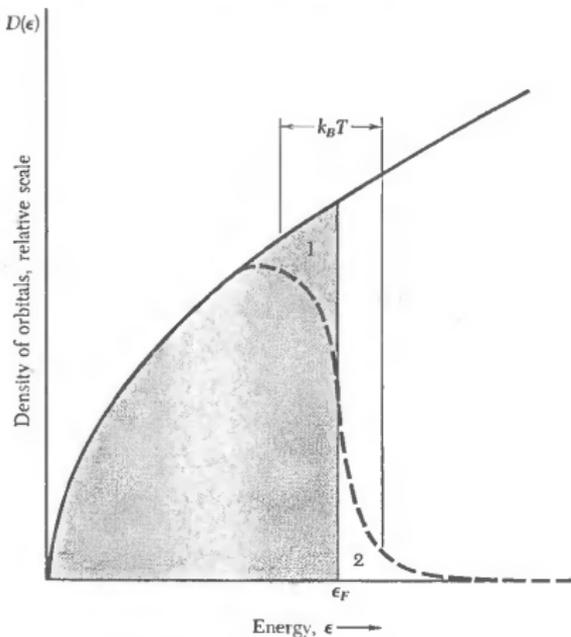
Se observan discrepancias en Ne y Ar, debido a que en los elementos más ligeros las **vibraciones de punto cero** se hacen más evidentes cuando la masa atómica decrece.

Fundamentos, aproximación armónica y adiabática

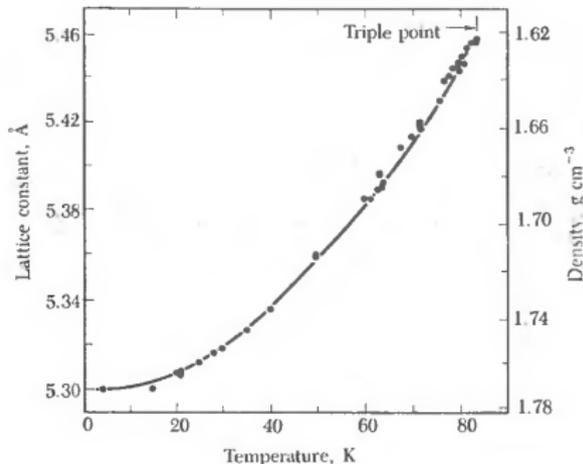
Fallas del modelo de la red estática: propiedades en el equilibrio

Expansión térmica

En el modelo de red estática el efecto de $T > 0$ es sólo en la excitación electrónica,



sin embargo, se sabe que a $T > 0$ los efectos en las propiedades de equilibrio son importantes,



los cuales provienen de considerar las **vibraciones de la red** en el sólido.

Fundamentos, aproximación armónica y adiabática

Fallas del modelo de la red estática: propiedades de transporte

Dependencia en T del tiempo de relajación

La conductividad eléctrica en un metal viene dada como,

$$\mathbf{j} = \sigma \mathbf{E}, \quad \forall \quad \sigma = \frac{1}{\rho} = \frac{ne^2\tau}{m}$$

en donde τ es el **tiempo de relajación**, y es obtenido en términos de las otras cantidades conocidas: ρ , \mathbf{j} y \mathbf{E} .

Table : Resistividad eléctrica de algunos elementos

Elemento	77 K	273 K	373 K	$\frac{(\rho/T)_{373\text{ K}}}{(\rho/T)_{273\text{ K}}}$
Li	1.04	8.55	12.4	1.06
Cu	0.20	1.56	2.24	1.05
Au	0.50	2.04	2.84	1.02
Al	0.30	2.45	3.55	1.06
Pb	4.70	19.00	27.00	1.04

A T bajas, $\rho \propto T^5$, mientras que a T altas, $\rho \approx T$, comportamientos que son introducidos *a mano* en el modelo de la red estática.

Fundamentos, aproximación armónica y adiabática

Fallas del modelo de la red estática: propiedades de transporte

Falla de la ley de Wiedemann-Franz

La ley empírica de Wiedemann-Franz establece que,

$$\frac{\kappa}{\sigma} = LT \quad \forall \quad L = \text{número de Lorentz}$$

En el modelo del electrón libre se obtiene que,

$$L = \frac{\pi^2}{3} \left(\frac{k_B}{e} \right)^2 = 2.45 \times 10^{-8} \text{ watt-ohm/K}^2.$$

En tal modelo se considera que el **tiempo de relajación** es el mismo para el proceso térmico y eléctrico, situación que sólo es válida cuando:

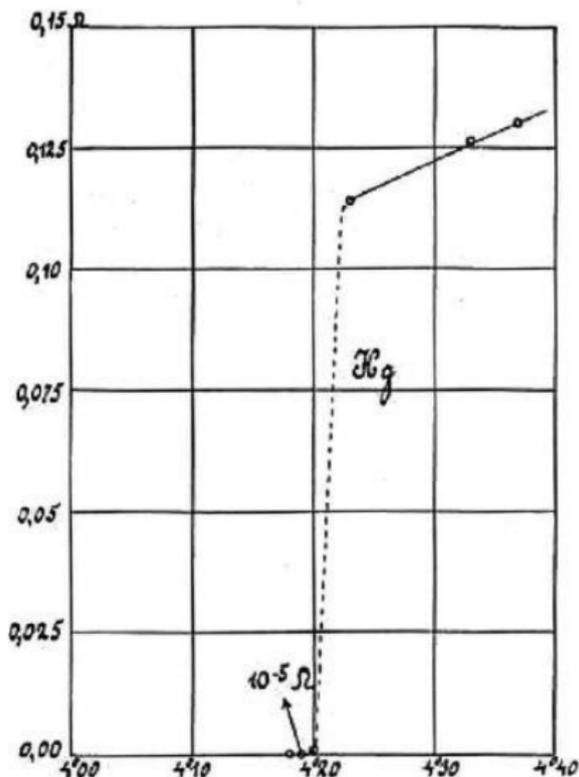
- $T > \theta_D$: la dispersión electrón-fonón es dominante,
- $T \ll \theta_D$: la dispersión por impurezas domina,

Sin embargo a T intermedias el modelo falla, ya que no se toma en cuenta los efectos de la vibración de la red, los cuales son dominantes en este rango de temperaturas.

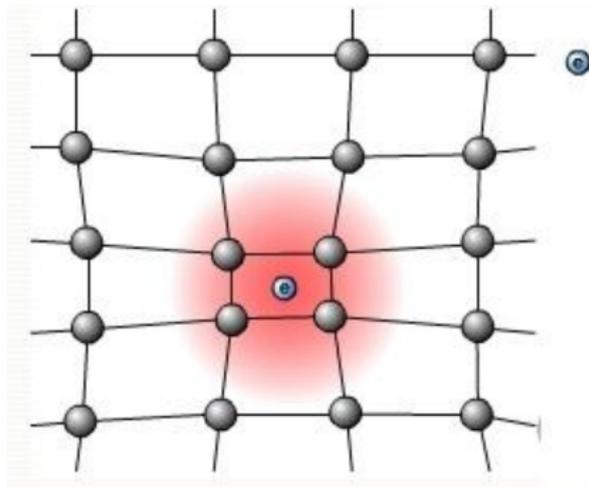
Fundamentos, aproximación armónica y adiabática

Fallas del modelo de la red estática: propiedades de transporte

Superconductividad



El mecanismo que explica la superconductividad es el **acoplamiento electrón-fonón**,



Por tanto, si no consideramos las vibraciones de la red, tal mecanismo no existiría.

Fundamentos, aproximación armónica y adiabática

Fallas del modelo de la red estática: interacción de radiación con el sólido

Reflectividad en cristales iónicos

- máximo en la reflectividad a frecuencias en el infrarojo, muy por debajo del gap electrónico.

Dispersión inelástica de la luz

- algunos componentes de la luz láser dispersada en experimentos Raman presentan un pequeño corrimiento en frecuencias.

Dispersión de rayos x

- la intensidad de los picos de Bragg son disminuidos, relativo a lo que predice el modelo estático,
- se observa un background de rayos x dispersados que no cumple con las condiciones de Bragg.

Dispersión de neutrones

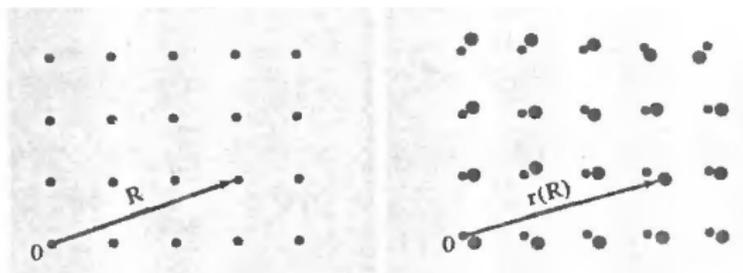
- al ser dispersados, los neutrones pierden energía en cantidades muy pequeñas y cuantizadas, que dependen del cambio de momento debido a la dispersión.

Fundamentos, aproximación armónica y adiabática

Aproximación armónica

Para tomar en cuenta las **vibraciones de la red** en un modelo de estudio de estado sólido, asumimos lo siguiente,

- las posiciones de equilibrio **promedio** \mathbf{R} siguen siendo puntos en la red de Bravais,



- las variaciones en la posición respecto al punto de Bravais son muy pequeñas en comparación con la distancia interatómica,

$$\mathbf{r}(\mathbf{R}) = \mathbf{R} + \mathbf{u}(\mathbf{R}) \quad \forall \quad \mathbf{u} \ll \mathbf{R}.$$

Fundamentos, aproximación armónica y adiabática

Aproximación armónica

Analizamos ahora los efectos de considerar variaciones en la posición de equilibrio de los átomos en el potencial por pares: $\mathbf{r}(\mathbf{R}) = \mathbf{R} + \mathbf{u}(\mathbf{R})$,

$$U = \sum_{\mathbf{R}\mathbf{R}'} \phi(\mathbf{r}(\mathbf{R}) - \mathbf{r}(\mathbf{R}')) = \sum_{\mathbf{R}\mathbf{R}'} \phi(\mathbf{R} - \mathbf{R}' + \mathbf{u}(\mathbf{R}) - \mathbf{u}(\mathbf{R}'))$$

expandemos ahora en Taylor el potencial alrededor de la configuración de equilibrio \mathbf{r} , en donde $\mathbf{r} = \mathbf{R} - \mathbf{R}'$, $\mathbf{a} = \mathbf{u}(\mathbf{R}) - \mathbf{u}(\mathbf{R}')$ y considerando que los $\mathbf{u}(\mathbf{R})$ son pequeños,

$$\phi(\mathbf{r} + \mathbf{a}) = \phi(\mathbf{r}) + \mathbf{a} \cdot \nabla \phi(\mathbf{r}) + \frac{1}{2} (\mathbf{a} \cdot \nabla)^2 \phi(\mathbf{r}) + \frac{1}{3!} (\mathbf{a} \cdot \nabla)^3 \phi(\mathbf{r}) + \dots$$

por tanto la energía potencial queda como,

$$U = \sum_{\mathbf{R}\mathbf{R}'} \left\{ \phi(\mathbf{R} - \mathbf{R}') + (\mathbf{u}(\mathbf{R}) - \mathbf{u}(\mathbf{R}')) \cdot \nabla \phi(\mathbf{R} - \mathbf{R}') + \dots \right. \\ \left. \dots + \frac{1}{2} [(\mathbf{u}(\mathbf{R}) - \mathbf{u}(\mathbf{R}')) \cdot \nabla]^2 \phi(\mathbf{R} - \mathbf{R}') + O(u^3) \right\}$$

Fundamentos, aproximación armónica y adiabática

Aproximación armónica

Analizando la energía potencial obtenida,

$$U = \sum_{\mathbf{R}\mathbf{R}'} \left\{ \phi(\mathbf{R} - \mathbf{R}') + (\mathbf{u}(\mathbf{R}) - \mathbf{u}(\mathbf{R}')) \cdot \nabla \phi(\mathbf{R} - \mathbf{R}') + \dots \right. \\ \left. \dots + \frac{1}{2} [(\mathbf{u}(\mathbf{R}) - \mathbf{u}(\mathbf{R}')) \cdot \nabla]^2 \phi(\mathbf{R} - \mathbf{R}') + O(u^3) \right\}$$

observamos lo siguiente:

- El **término independiente** corresponde a la energía del sistema en equilibrio ($\mathbf{u}(\mathbf{R}) = 0$):

$$U^{eq} = \sum_{\mathbf{R}\mathbf{R}'} \phi(\mathbf{R} - \mathbf{R}').$$

- En coeficiente del **término lineal** es,

$$\sum_{\mathbf{R}'} \nabla \phi(\mathbf{R} - \mathbf{R}'),$$

el cual se elimina automáticamente, debido a que representa al gradiente en la posición de equilibrio.

Fundamentos, aproximación armónica y adiabática

Aproximación armónica

Por tanto, el siguiente término en la expansión a considerar corresponde al **cuadrático**,

$$\begin{aligned} & \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{R}\mathbf{R}'} [(\mathbf{u}(\mathbf{R}) - \mathbf{u}(\mathbf{R}')) \cdot \nabla]^2 \phi(\mathbf{R} - \mathbf{R}') = \\ & \frac{1}{2} \sum_{\substack{\mathbf{R}\mathbf{R}' \\ \mu, \nu = x, y, z}} [u_\mu(\mathbf{R}) - u_\mu(\mathbf{R}')] \phi_{\mu\nu}(\mathbf{R} - \mathbf{R}') [u_\nu(\mathbf{R}) - u_\nu(\mathbf{R}')] = \\ & \frac{1}{2} \sum_{\substack{\mathbf{R}\mathbf{R}' \\ \mu\nu}} u_\mu(\mathbf{R}) \phi_{\mu\nu}(\mathbf{R} - \mathbf{R}') u_\nu(\mathbf{R}') = U^{arm} \end{aligned}$$

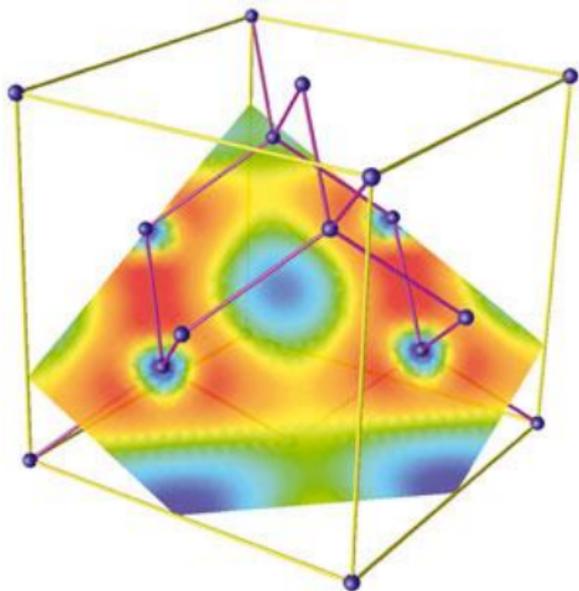
donde: $\phi_{\mu\nu}(\mathbf{r}) = \frac{\partial^2 \phi(\mathbf{r})}{\partial r_\mu \partial r_\nu} \Leftarrow$ ctes. de acoplamiento,

y a este potencial se le conoce como **armónico** debido a la naturaleza de su forma funcional. ¹

¹dependencia cuadrática en la posición: $U = kx^2$.

Fundamentos, aproximación armónica y adiabática

Aproximación adiabática



Correlación dinámica de la posición de los iones con la nube electrónica.

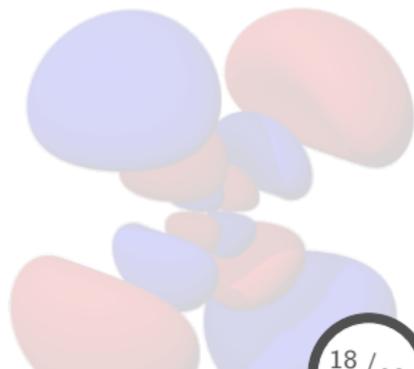
Aproximación adiabática

Consideramos que los iones (10^5cm/s) se mueven mucho más lento que los electrones (10^8cm/s), por lo que la nube electrónica se adapta **instantáneamente** a los cambios de posición de los iones (con un costo energético), desacoplando la interacción dinámica entre iones y electrones.

Por tanto, la energía total como función de la posición de todos los iones juega el papel de un potencial para el movimiento atómico.

Contenido: Tema 01

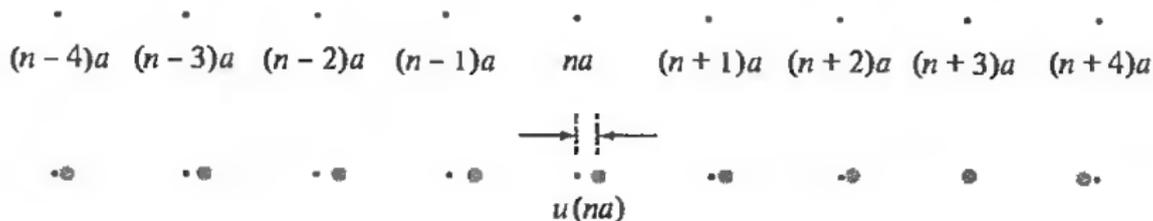
1. Dinámica de la red cristalina
 - 1.1 Fundamentos, aproximación armónica y adiabática
 - 1.2 **Cristal armónico: caso clásico**
 - 1.3 Cristal armónico cuántico; espectros de dispersión fonónico
 - 1.4 Propiedades elásticas y termodinámicas



Cristal armónico: caso clásico

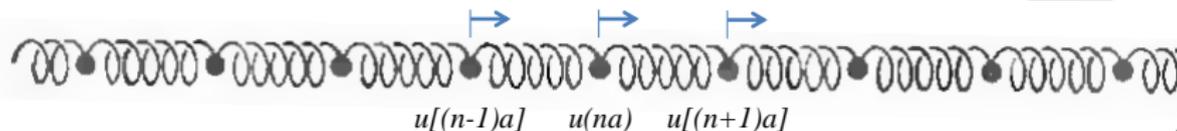
Cadena lineal monoatómica

Consideremos un set de iones de masa M distribuidos a lo largo de una **cadena lineal** con una separación a entre ellos, tal que el vector de Bravais de la n -ésima partícula es $\mathbf{R} = na\mathbf{i}$,



y donde $u(na)$ será el desplazamiento en la dirección longitudinal del ión n -ésimo alrededor de la posición de equilibrio na .

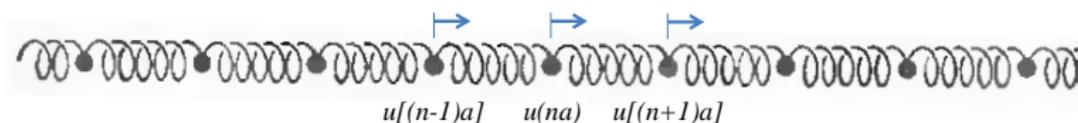
En este caso, tomamos en cuenta interacciones a **primeros vecinos** solamente,



Cristal armónico: caso clásico

Cadena lineal monoatómica

Por tanto, en la configuración propuesta anteriormente,



la energía potencial del sistema quedará como,

$$\begin{aligned} U^{arm} &= \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{R}\mathbf{R}'} [u_{\mu}(\mathbf{R}) - u_{\mu}(\mathbf{R}')] \phi_{\mu\nu}(\mathbf{R} - \mathbf{R}') [u_{\nu}(\mathbf{R}) - u_{\nu}(\mathbf{R}')] \\ &= \frac{K}{2} \sum_{\mathbf{R}\mathbf{R}'} [u_{\mu}(\mathbf{R}) - u_{\mu}(\mathbf{R}')]^2 \end{aligned}$$

en donde hemos sustituido a las ctes. de acoplamiento: $K = \phi''(a)$ y considerado el caso unidimensional,

$$\Rightarrow U^{arm} = \frac{K}{2} \sum_n \{u[na] - u[(n+1)a]\}^2.$$

Cristal armónico: caso clásico

Cadena lineal monoatómica

Expandiendo la ecuación anterior para el potencial,

$$\begin{aligned}U^{arm} &= \frac{K}{2} \sum_n \{u[na] - u[(n+1)a]\}^2 \\ &= \frac{K}{2} \left[\dots + \{u[(n-1)a] - u[na]\}^2 + \{u[na] - u[(n+1)a]\}^2 + \dots \right. \\ &\quad \left. \dots + \{u[(n+1)a] - u[(n+2)a]\}^2 + \dots \right].\end{aligned}$$

Ahora que ya tenemos U^{arm} resolvamos la ecuación de movimiento para la n -ésima partícula,

$$M\ddot{u}[na] = -\frac{\partial U^{arm}}{\partial u[na]} = -K \{2u[na] - u[(n-1)a] - u[(n+1)a]\}.$$

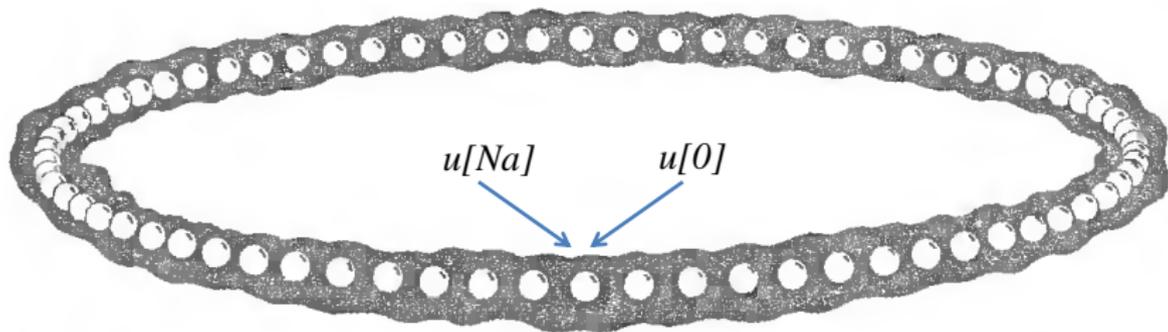
La ecuación anterior es análoga a la obtenida en el problema clásico de una cadena de osciladores armónicos acoplados por resortes de constante K .

Cristal armónico: caso clásico

Cadena lineal monoatómica

Una vez que hemos obtenido la ecuación de movimiento, el siguiente paso es resolverla, y para ello debemos definir las condiciones de frontera **periódicas** del sistema ²:

$$u[0] = u[Na] \quad \& \quad u[a] = u[(N + 1)a] \quad \forall \quad N = \text{total de partículas,}$$



²condiciones periodicas de Born-von Karman

Cristal armónico: caso clásico y cuántico

Cadena lineal monoatómica

Debido a la forma de la ecuación de movimiento,

$$M\ddot{u}[na] = -K \{2u[na] - u[(n-1)a] - u[(n+1)a]\}.$$

proponemos una solución del tipo,

$$u[na, t] = Ae^{i(kna - \omega t)}, \quad \text{con: } u[Na] = u[0]$$

y en donde debemos determinar A , k y ω .

Sustituyendo la sol. propuesta en la ecuación de movimiento obtenemos la siguiente relación para ω ,

$$\omega^2 = \frac{2K}{M} [1 - \text{Cos } ka] = \frac{4K}{M} \text{Sen}^2 \frac{ka}{2},$$

por tanto, obtenemos la **relación de dispersión**:

$$\omega(k) = 2\sqrt{\frac{K}{M}} \left| \text{Sen} \frac{ka}{2} \right|.$$

Cristal armónico: caso clásico

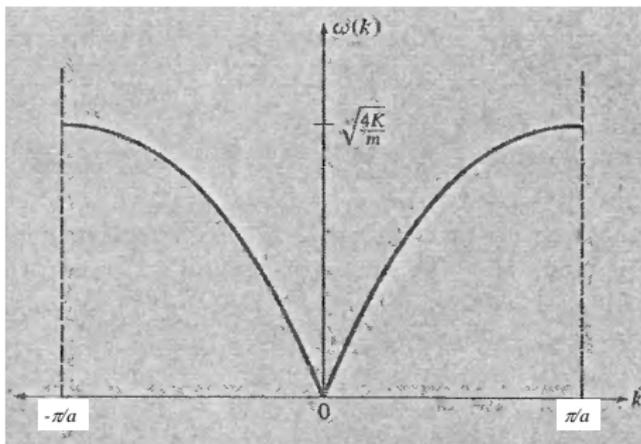
Cadena lineal monoatómica

Para determinar los valores permitidos de k , analizamos las condiciones de frontera:

$$u[0] = u[Na] \quad \forall \quad u[na, t] = Ae^{i(kna - \omega t)}$$

$$\therefore e^{ikNa} = 1 \Rightarrow \text{Cos } kNa = 1 \Rightarrow k = \frac{2\pi m}{a N} \quad \forall m \in \mathbb{Z}.$$

En donde el periodo de la **primera zona de Brillouin** es $2\pi/a$ y la relación de dispersión tendrá la siguiente forma en ese rango,



Cristal armónico: caso clásico

Cadena lineal monoatómica

Finalmente, con la información de $\omega(k)$ podemos calcular lo siguiente,

$$\text{vel. de fase: } v_p = \frac{\omega}{k} \quad \text{vel. de grupo: } v_g = \frac{d\omega}{dk}$$

Sustituyendo la relación de dispersión en las expresiones anteriores y analizando el límite de **longitudes de onda larga** ($k \ll \pi/a$) obtenemos,

$$\omega(k) = 2\sqrt{\frac{K}{M}} \left| \text{Sen} \frac{ka}{2} \right|$$

$$v_p = \frac{\omega}{k} \approx a\sqrt{\frac{K}{M}}, \quad \forall \quad \text{Sen} \frac{ka}{2} \approx \frac{ka}{2}$$

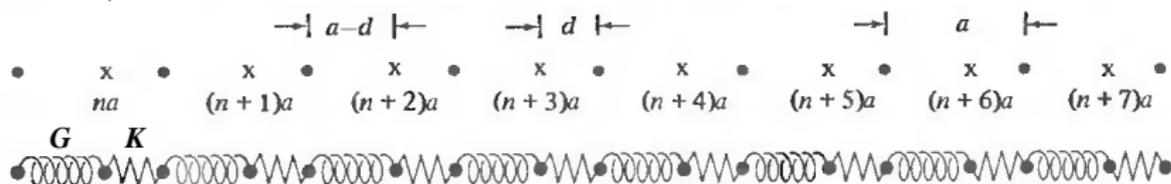
$$v_g = \frac{d\omega}{dk} = a\sqrt{\frac{K}{M}} \left| \text{Cos} \frac{ka}{2} \right| \approx a\sqrt{\frac{K}{M}}, \quad \forall \quad \text{Cos} \frac{ka}{2} \approx 1$$

Por tanto, v_p y v_g en el límite de $k \ll \pi/a$ coinciden, además de que este límite nos indica que estamos en la región del audible.

Cristal armónico: caso clásico

Cadena lineal diatómica

Ahora consideremos un sistema lineal con una base **diatómica** de iones idénticos, con posiciones na y $na + d$ para la n -ésima molécula, y $d \ll a/2$



en donde tomamos las ctes. de acoplamiento como G para la interacción **intermolecular** y K para la **intramolecular**, siendo $K > G$.

Para este sistema volvemos a tomar interacción a primeros vecinos, por lo que el potencial se queda como,

$$U^{arm} = \frac{K}{2} \sum_n \{u_1[na] - u_2[na]\}^2 + \frac{G}{2} \sum_n \{u_2[na] - u_1[(n+1)a]\}^2$$

en donde $u_1[na]$ es el desplazamiento del ion alrededor de la posición na , y $u_2[na]$ el correspondiente alrededor de $na + d$.

Cristal armónico: caso clásico

Cadena lineal diatómica

Las ecuaciones de movimiento para cada partícula de la molécula son,

$$\begin{aligned} M\ddot{u}_1[na] &= -\frac{\partial U^{arm}}{\partial u_1[na]} \\ &= -K \{u_1[na] - u_2[na]\} - G \{u_1[na] - u_2[(n-1)a]\}, \\ M\ddot{u}_2[na] &= -\frac{\partial U^{arm}}{\partial u_2[na]} \\ &= -K \{u_2[na] - u_1[na]\} - G \{u_2[na] - u_1[(n+1)a]\}, \end{aligned}$$

Proponiendo soluciones tipo armónicas,

$$\begin{aligned} u_1[na] &= A_1 e^{i(kna - \omega t)}, \\ u_2[na] &= A_2 e^{i(kna - \omega t)}, \end{aligned}$$

en donde A_1 y A_2 son las amplitudes de cada uno de los iones en la molécula, y el sistema presenta condiciones de frontera periódicas.

Cristal armónico: caso clásico

Cadena lineal diatómica

Sustituyendo las sol. propuestas en las ecs. de movimiento, obtenemos el siguiente sistema de ecuaciones acopladas,

$$\begin{aligned} [M\omega^2 - (K + G)] A_1 + [K + Ge^{-ika}] A_2 &= 0 \\ [K + Ge^{ika}] A_1 + [M\omega^2 - (K + G)] A_2 &= 0, \end{aligned}$$

el cual se puede expresar como un sistema matricial,

$$\begin{bmatrix} M\omega^2 - (K + G) & K + Ge^{-ika} \\ K + Ge^{ika} & M\omega^2 - (K + G) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} A_1 \\ A_2 \end{bmatrix} = 0.$$

Para que el sistema tenga solución, el determinante debe ser cero,

$$\begin{vmatrix} M\omega^2 - (K + G) & K + Ge^{-ika} \\ K + Ge^{ika} & M\omega^2 - (K + G) \end{vmatrix} = 0$$

Cristal armónico: caso clásico

Cadena lineal diatómica

Del determinante anterior obtenemos la siguiente relación,

$$\left[M\omega^2 - (K + G) \right]^2 = K^2 + G^2 + 2KGCos ka,$$

la cual resolviendo para ω nos arroja la **relación de dispersión** del sistema,

$$\omega^2(k) = \frac{K + G}{M} \pm \frac{1}{M} \sqrt{K^2 + G^2 + 2KGCos ka}.$$

Con la relación de dispersión, hallamos las amplitudes relativas de los **modos normales** de vibración,

$$\frac{A_2}{A_1} = \mp \left[\frac{K + Ge^{ika}}{K + Ge^{-ika}} \right]^{1/2},$$

para cualquier punto k en el espacio recíproco.

Cristal armónico: caso clásico

Cadena lineal diatómica

La relación de dispersión tiene los siguientes valores:

- $k = 0$:

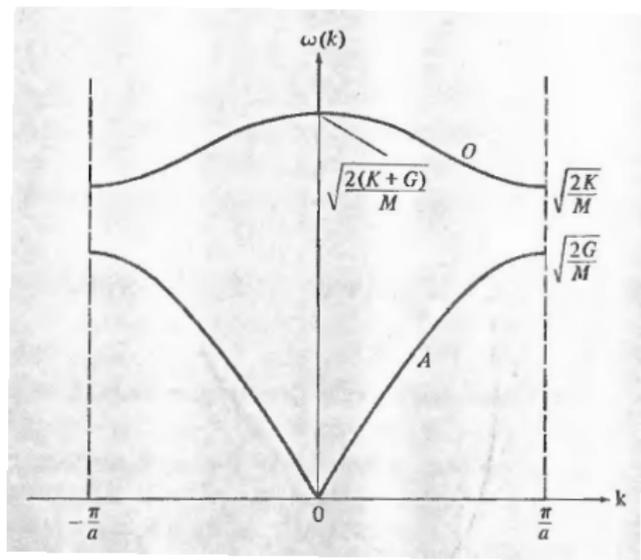
$$\omega^- = 0,$$

$$\omega^+ = \sqrt{2(K+G)/M}$$

- $k = \pi/a$:

$$\omega^- = \sqrt{2G/M},$$

$$\omega^+ = \sqrt{2K/M}.$$



en donde se obtienen dos ramas, la **acústica** (ω^-) y la **óptica** (ω^+).

Cristal armónico: caso clásico

Cadena lineal diatómica

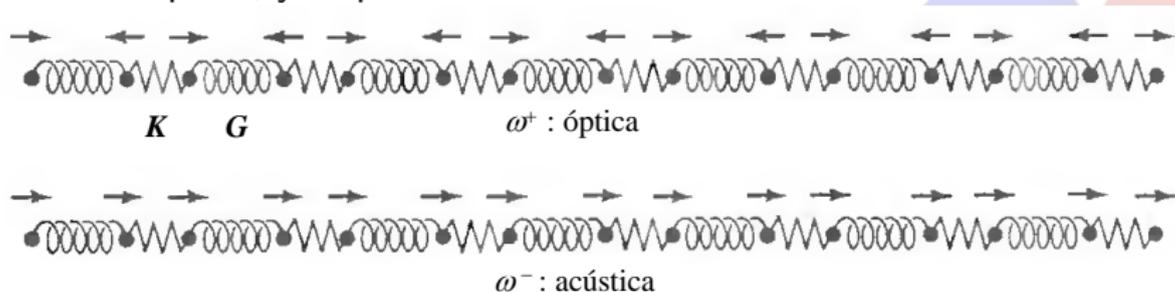
Algunos casos de interés son los siguientes,

- **Caso 1:** $k \ll \pi/a \Rightarrow \text{Cos } ka \approx 1 - (ka)^2/2$

$$\omega^+ = \sqrt{\frac{2(K+G)}{M}} - O(ka)^2,$$

$$\omega^- = \sqrt{\frac{KG}{2M(K+G)}}(ka),$$

en este límite el patrón de movimiento se reduce a $A_2 = \mp A_1$: - para la rama óptica, y + para la acústica:



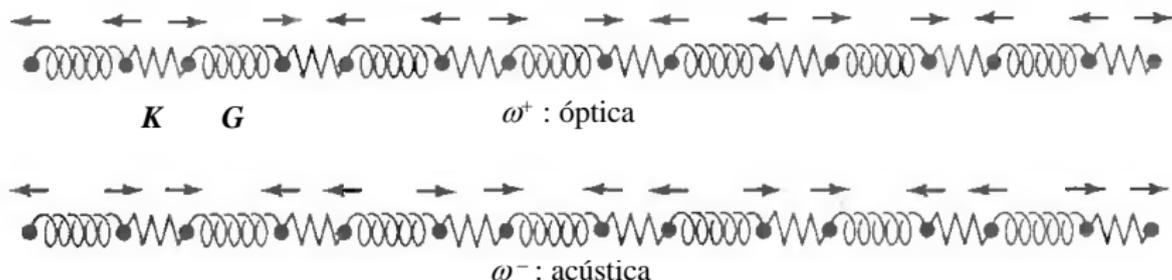
Cristal armónico: caso clásico

Cadena lineal diatómica

- **Caso 2:** $k = \pi/a$

$$\omega^+ = \sqrt{\frac{2K}{M}}, \quad A_1 = -A_2,$$
$$\omega^- = \sqrt{\frac{2G}{M}}, \quad A_1 = A_2.$$

El patrón de movimiento por tanto será para cada rama como sigue:



en donde los dímeros vecinos están fuera de fase por un factor de 180° debido a la fase relativa en el desplazamiento u_i .

Cristal armónico: caso clásico

Cadena lineal diatómica

- **Caso 3:** $K \gg G$

Expandiendo la relación de dispersión en términos de G/K tenemos,

$$\omega^+ = \sqrt{\frac{2K}{M}} [1 + O(G/K)], \quad A_1 \approx -A_2,$$
$$\omega^- = \sqrt{\frac{2G}{M}} \left| \text{Sen} \frac{ka}{2} \right| [1 + O(G/K)], \quad A_1 \approx A_2.$$

- **rama óptica** (ω^+): prácticamente independiente de k , mostrando muy poca dispersión,
 - **rama acústica** (ω^-): la dispersión es parecida a la de una cadena de iones monoatómica con masa $2M$.
- **Caso 4:** $K = G$

Para este caso se tiende al límite de la cadena **monoatómica lineal**, pero con constante de red $a/2$.

Cristal armónico: caso clásico

Sistema monoatómico tridimensional

Generalizando los resultados obtenidos para el caso de un potencial armónico **tridimensional**,

$$U^{arm} = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{R}\mathbf{R}'} \mathbf{u}(\mathbf{R}) \mathbf{D}(\mathbf{R} - \mathbf{R}') \mathbf{u}(\mathbf{R}'),$$

en donde tenemos productos vectoriales, y $\mathbf{D}(\mathbf{R} - \mathbf{R}')$ representa un **operador matricial**, el cual obedece las siguientes propiedades de simetría,

- **Simetría 1**

$$D_{\mu\nu}(\mathbf{R} - \mathbf{R}') = D_{\nu\mu}(\mathbf{R}' - \mathbf{R}),$$
$$\forall D_{\mu\nu}(\mathbf{R} - \mathbf{R}') = \left. \frac{\partial^2 U}{\partial u_\mu(\mathbf{R}) \partial u_\nu(\mathbf{R}')} \right|_{\mathbf{u}=0}$$

Cristal armónico: caso clásico

Sistema monoatómico tridimensional

- **Simetría 2**

$$D_{\mu\nu}(\mathbf{R} - \mathbf{R}') = D_{\mu\nu}(\mathbf{R}' - \mathbf{R}), \quad \text{ó} \quad \mathbf{D}(\mathbf{R}) = \mathbf{D}(-\mathbf{R}),$$

es decir, cada punto de la red posee simetría de **inversión**.
Por tanto, para el caso de la prop. de simetría 1, tenemos,

$$D_{\mu\nu}(\mathbf{R} - \mathbf{R}') = D_{\nu\mu}(\mathbf{R} - \mathbf{R}').$$

- **Simetría 3**

$$\sum_{\mathbf{R}} D_{\mu\nu}(\mathbf{R}) = 0 \quad \text{ó} \quad \sum_{\mathbf{R}} \mathbf{D}(\mathbf{R}) = 0.$$

Conocida como **sum rule**, es una consecuencia de que las fuerzas son cero no solo cuando se encuentra en equilibrio, sino también cuando todos los desplazamiento son iguales: $\mathbf{u}(\mathbf{R}) = \mathbf{d}$,

$$U^{arm} = \sum_{\mathbf{R}\mathbf{R}',\mu\nu} d_{\mu} D_{\mu\nu}(\mathbf{R}-\mathbf{R}') d_{\nu} = \sum_{\mu\nu} N d_{\mu} d_{\nu} \left(\sum_{\mathbf{R}} D_{\mu\nu}(\mathbf{R}) \right) = 0.$$

Cristal armónico: caso clásico

Sistema monoatómico tridimensional

Ahora analizamos el sistema tridimensional, empezando con las $3N$ ecuaciones de movimiento,

$$M\ddot{u}_\mu(\mathbf{R}) = -\frac{\partial U^{arm}}{\partial u_\mu(\mathbf{R})} = -\sum_{\mathbf{R}'\nu} D_{\mu\nu}(\mathbf{R} - \mathbf{R}')u_\nu(\mathbf{R}'),$$
$$M\ddot{\mathbf{u}}(\mathbf{R}) = -\sum_{\mathbf{R}'} \mathbf{D}(\mathbf{R} - \mathbf{R}')\mathbf{u}(\mathbf{R}').$$

Tal como en el caso unidimensional, proponemos una solución tipo oscilatoria,

$$\mathbf{u}(\mathbf{R}, t) = \epsilon e^{i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{R} - \omega t)},$$

en donde ϵ es el **vector de polarización** de los modos normales de vibración.

Sustituyendo la sol. propuesta en la ec. de movimiento, obtenemos la siguiente ec. de eigenvalores,

$$M\omega^2\epsilon = \mathbf{D}(\mathbf{k})\epsilon$$

Cristal armónico: caso clásico

Sistema monoatómico tridimensional

De la ecuación obtenida anteriormente,

$$M\omega^2\epsilon = \mathbf{D}(\mathbf{k})\epsilon,$$

ϵ es el eigenvector de los modos normales, los cuales serán $3N$: 3 provenientes del número de grados de libertad, y N del número total de partículas que forman el sistema.

En la misma ecuación $\mathbf{D}(\mathbf{k})$ representa a la **matriz dinámica**:

$$\mathbf{D}(\mathbf{k}) = \sum_{\mathbf{R}} \mathbf{D}(\mathbf{R})e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}}.$$

Reescribiendo $\mathbf{D}(\mathbf{k})$ usando las propiedades de simetría de $\mathbf{D}(\mathbf{R})$, tenemos:

$$\begin{aligned}\mathbf{D}(\mathbf{k}) &= \sum_{\mathbf{R}} \mathbf{D}(\mathbf{R})e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \\ &= \sum_{\mathbf{R}} \mathbf{D}(-\mathbf{R})e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} = \sum_{\mathbf{R}} \mathbf{D}(\mathbf{R})e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}}\end{aligned}$$

Cristal armónico: caso clásico

Sistema monoatómico tridimensional

Por tanto podemos escribir la matriz dinámica como,

$$\begin{aligned} \mathbf{D}(\mathbf{k}) &= \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{R}} \mathbf{D}(\mathbf{R}) \left[e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} + e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} \right] \\ &= \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{R}} \mathbf{D}(\mathbf{R}) \left[e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} + e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} - 2 \right], \quad \text{ya que: } \sum_{\mathbf{R}} \mathbf{D}(\mathbf{R}) = 0 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \mathbf{D}(\mathbf{k}) &= \sum_{\mathbf{R}} \mathbf{D}(\mathbf{R}) [\text{Cos}(\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}) - 1] \\ &= -2 \sum_{\mathbf{R}} \mathbf{D}(\mathbf{R}) \text{Sen}^2 \left(\frac{1}{2} \mathbf{k} \cdot \mathbf{R} \right). \end{aligned}$$

De la relación anterior se observa que $\mathbf{D}(\mathbf{k})$:

- es una función **par** en \mathbf{k} ,
- representa a una matriz **real** y **simétrica**, debido a la simetría de inversión: $\mathbf{D}(\mathbf{R}) = \mathbf{D}(-\mathbf{R})$.

Cristal armónico: caso clásico

Sistema monoatómico tridimensional

Al ser $\mathbf{D}(\mathbf{k})$ real y simétrica, se asegura que tiene solución real y que los eigenvectores son **ortonormales**, es decir,

$$\begin{aligned}\mathbf{D}(\mathbf{k})\boldsymbol{\epsilon}_s(\mathbf{k}) &= \lambda_s(\mathbf{k})\boldsymbol{\epsilon}_s(\mathbf{k}) = M\omega_s^2(\mathbf{k})\boldsymbol{\epsilon}_s(\mathbf{k}) \\ \Rightarrow \boldsymbol{\epsilon}_s(\mathbf{k}) \cdot \boldsymbol{\epsilon}_{s'}(\mathbf{k}) &= \delta_{ss'}, \quad \forall s, s' = 1, 2, 3.\end{aligned}$$

en donde s representa el índice de la rama fonónica.

Analizando ahora el comportamiento a longitudes de onda larga $\Rightarrow \mathbf{k} \cdot \mathbf{R}$ es pequeño $\forall R$, por tanto, tenemos que la matriz dinámica es

$$\mathbf{D}(\mathbf{k}) = -2 \sum_{\mathbf{R}} \mathbf{D}(\mathbf{R}) \text{Sen}^2 \left(\frac{1}{2} \mathbf{k} \cdot \mathbf{R} \right) \approx -\frac{k^2}{2} \sum_{\mathbf{R}} (\hat{\mathbf{k}} \cdot \mathbf{R})^2 \mathbf{D}(\mathbf{R}) \quad \forall \hat{\mathbf{k}} = \frac{\mathbf{k}}{k}$$

Como consecuencia, la relación de dispersión es,

$$\omega_s(\mathbf{k}) = c_s(\hat{\mathbf{k}})k,$$

en donde $c_s(\hat{\mathbf{k}})$ son las raíces cuadradas de los eigenvalores de $\mathbf{D}(\mathbf{k})$,

$$-\frac{1}{2M} \sum_{\mathbf{R}} (\hat{\mathbf{k}} \cdot \mathbf{R})^2 \mathbf{D}(\mathbf{R}).$$

Cristal armónico: caso clásico

Sistema tridimensional con una base

Los efectos principales de tener ahora una **base** en el cristal tridimensional son:

- obtener ramas **ópticas** en el espectro de dispersión,
- para cada valor de \mathbf{k} habrá $3p$ modos normales, en donde p es el número de átomos diferentes en la base.
- De los $3p$ modos normales, 3 son **ramas acústicas** con $\omega(\mathbf{k}) \rightarrow 0$ cuando $\mathbf{k} \rightarrow 0$,
- mientras que $3(p - 1)$ corresponden a vibraciones **ópticas**.
- El modo $\omega_s(\mathbf{k})$ es **longitudinal (transversal)** si $\epsilon_s(\mathbf{k})$ es **paralelo (perpendicular)** a \mathbf{k} .
- Finalmente, el desplazamiento del modo s en el átomo i ahora es

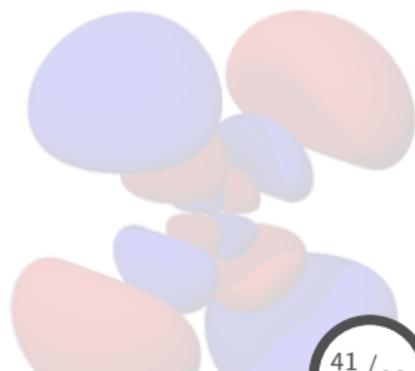
$$\mathbf{u}_s^i(\mathbf{R}, t) = \text{Re} \left[\epsilon_s^i(\mathbf{k}) e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{R} - \omega_s(\mathbf{k})t)} \right],$$

en donde los vectores de polarización cumplen con,

$$\sum_{i=1}^p \epsilon_s^{i*}(\mathbf{k}) \cdot \epsilon_{s'}^i(\mathbf{k}) M_i = \delta_{ss'}.$$

Contenido: Tema 01

1. Dinámica de la red cristalina
 - 1.1 Fundamentos, aproximación armónica y adiabática
 - 1.2 Cristal armónico: caso clásico
 - 1.3 Cristal armónico cuántico; espectros de dispersión fonónico
 - 1.4 Propiedades elásticas y termodinámicas



Cristal armónico cuántico; espectros de dispersión fonónico

Caso cuántico: teoría del cristal armónico monoatómico

Haciendo una revisión de la teoría cuántica para el oscilador armónico unidimensional, tenemos el Hamiltoniano

$$H = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2 q^2,$$

em donde p y q cumplen con las siguientes relaciones de conmutación,

$$[q, p] = i\hbar, \quad [q, q] = [p, p] = 0.$$

Se definen ahora los operadores de **aniquilación** a y **creación** a^\dagger en términos de los operadores de momento y posición,

$$a = \sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}}q + i\sqrt{\frac{1}{2\hbar m\omega}}p, \quad a^\dagger = \sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}}q - i\sqrt{\frac{1}{2\hbar m\omega}}p,$$

en donde se tiene,

$$[a, a^\dagger] = 1, \quad [a, a] = [a^\dagger, a^\dagger] = 0.$$

Expresando H en términos de estos nuevos operadores, tenemos,

$$H = \hbar\omega \left(a^\dagger a + 1/2 \right).$$

Cristal armónico cuántico; espectros de dispersión fonónico

Caso cuántico: teoría del cristal armónico monoatómico

Haciendo uso de la notación de los op. de creación y aniquilación, podemos expresar el n -ésimo estado excitado, $|n\rangle$, en términos del estado base $|0\rangle$,

$$|n\rangle = \frac{1}{\sqrt{n!}} (a^\dagger)^n |0\rangle,$$

en donde se satisface lo siguiente,

$$a^\dagger a |n\rangle = n |n\rangle, \quad H |n\rangle = (n + 1/2)\hbar\omega |n\rangle$$

Los elementos de matriz de a y a^\dagger en el set completo de estados de H vienen dados como,

$$\begin{aligned}\langle n' | a | n \rangle &= 0, \quad \forall n' \neq n - 1, \\ \langle n - 1 | a | n \rangle &= \sqrt{n}, \\ \langle n' | a^\dagger | n \rangle &= \langle n | a | n' \rangle.\end{aligned}$$

Cristal armónico cuántico; espectros de dispersión fonónico

Caso cuántico: teoría del cristal armónico monoatómico

Consideremos ahora el Hamiltoniano de un cristal armónico 3D,

$$\begin{aligned} H^{arm} &= \sum_{\mathbf{R}} \frac{1}{2M} P(\mathbf{R})^2 + \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{R}\mathbf{R}'} u_{\mu}(\mathbf{R}) D_{\mu\nu}(\mathbf{R} - \mathbf{R}') u_{\nu}(\mathbf{R}') \\ &= \sum_{\mathbf{R}} \frac{1}{2M} |\mathbf{P}(\mathbf{R})|^2 + \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{R}\mathbf{R}'} \mathbf{u}(\mathbf{R}) \mathbf{D}(\mathbf{R} - \mathbf{R}') \mathbf{u}(\mathbf{R}'), \end{aligned}$$

en donde se propuso una solución para el potencial armónico,

$$\mathbf{u}(\mathbf{R}, t) = \epsilon e^{i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{R} - \omega t)},$$

obteniendo lo siguiente,

$$\begin{aligned} M\omega_s^2(\mathbf{k})\epsilon_s(\mathbf{k}) &= \mathbf{D}(\mathbf{k})\epsilon_s(\mathbf{k}) \\ \forall \mathbf{D}(\mathbf{k}) &= \sum_{\mathbf{R}} \mathbf{D}(\mathbf{R}) e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}}, \end{aligned}$$

en donde $\epsilon_s(\mathbf{k})$ son los vec. de polarización y $\mathbf{D}(\mathbf{k})$ la matriz dinámica.

Cristal armónico cuántico; espectros de dispersión fonónico

Caso cuántico: teoría del cristal armónico monoatómico

Haciendo el análisis análogo que en el caso unidimensional, definimos los operadores de aniquilación y creación,

$$a_{\mathbf{k}s} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{R}} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \epsilon_s(\mathbf{k}) \cdot \left[\sqrt{\frac{M\omega_s(\mathbf{k})}{2\hbar}} \mathbf{u}(\mathbf{R}) + i\sqrt{\frac{1}{2\hbar M\omega_s(\mathbf{k})}} \mathbf{P}(\mathbf{R}) \right]$$
$$a_{\mathbf{k}s}^\dagger = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \epsilon_s(\mathbf{k}) \cdot \left[\sqrt{\frac{M\omega_s(\mathbf{k})}{2\hbar}} \mathbf{u}(\mathbf{R}) - i\sqrt{\frac{1}{2\hbar M\omega_s(\mathbf{k})}} \mathbf{P}(\mathbf{R}) \right].$$

En donde se cumplen las relaciones canónicas de conmutación para $\mathbf{u}(\mathbf{R})$ y $\mathbf{P}(\mathbf{R})$,

$$\begin{aligned} [u_\mu(\mathbf{R}), P_\nu(\mathbf{R}')] &= i\hbar\delta_{\mu\nu}\delta_{\mathbf{R},\mathbf{R}'}, \\ [u_\mu(\mathbf{R}), u_\nu(\mathbf{R}')] &= [P_\mu(\mathbf{R}), P_\nu(\mathbf{R}')] = 0 \end{aligned}$$

Las relaciones anteriores, junto con:

$$\sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} = \begin{cases} 0, & \mathbf{k} \neq \text{vector recíproco,} \\ N, & \mathbf{k} = \text{vector recíproco.} \end{cases}$$

Cristal armónico cuántico; espectros de dispersión fonónico

Caso cuántico: teoría del cristal armónico monoatómico

y la condición de ortogonalidad de los vec. de polarización,

$$\epsilon_s(\mathbf{k}) \cdot \epsilon_{s'}(\mathbf{k}) = \delta_{ss'} \quad \forall \quad s, s' = 1, 2, 3$$

nos arroja las relaciones de conmutación para $a_{\mathbf{k}s}$ y $a_{\mathbf{k}s}^\dagger$,

$$[a_{\mathbf{k}s}, a_{\mathbf{k}'s'}^\dagger] = \delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \delta_{ss'}, \quad [a_{\mathbf{k}s}, a_{\mathbf{k}'s'}] = [a_{\mathbf{k}s}^\dagger, a_{\mathbf{k}'s'}^\dagger] = 0.$$

Para poder obtener la expresión de H^{arm} en términos de los op. de creación y aniquilación, invertimos $a_{\mathbf{k}s}$ y $a_{\mathbf{k}s}^\dagger$,

$$\mathbf{u}(\mathbf{R}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k}s} \sqrt{\frac{\hbar}{2M\omega_s(\mathbf{k})}} \left(a_{\mathbf{k}s} + a_{-\mathbf{k}s}^\dagger \right) \epsilon_s(\mathbf{k}) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}},$$

$$\mathbf{P}(\mathbf{R}) = \frac{-i}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k}s} \sqrt{\frac{\hbar M \omega_s(\mathbf{k})}{2}} \left(a_{\mathbf{k}s} - a_{-\mathbf{k}s}^\dagger \right) \epsilon_s(\mathbf{k}) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}},$$

en donde se se ha usado el hecho de que: $\omega_s(\mathbf{k}) = \omega_s(-\mathbf{k})$ y $\epsilon_s(\mathbf{k}) = \epsilon_s(-\mathbf{k})$.

Cristal armónico cuántico; espectros de dispersión fonónico

Caso cuántico: teoría del cristal armónico monoatómico

Por tanto, sustituyendo lo anterior en el **operador de momento**,

$$\begin{aligned}\frac{1}{2M} \sum_{\mathbf{R}} |\mathbf{P}(\mathbf{R})|^2 &= \frac{1}{2M} \sum_{\mathbf{R}} \mathbf{P}(\mathbf{R})^\dagger \mathbf{P}(\mathbf{R}) \\ \Rightarrow \frac{1}{2M} \sum_{\mathbf{R}} |\mathbf{P}(\mathbf{R})|^2 &= \frac{1}{4} \sum_{\mathbf{k}s} \hbar \omega_s(\mathbf{k}) \left(a_{\mathbf{k}s} - a_{-\mathbf{k}s}^\dagger \right) \left(a_{\mathbf{k}s}^\dagger - a_{-\mathbf{k}s} \right),\end{aligned}$$

mientras que para el **potencial**,

$$\begin{aligned}U &= \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{R}\mathbf{R}'} \mathbf{u}(\mathbf{R}) \mathbf{D}(\mathbf{R} - \mathbf{R}') \mathbf{u}(\mathbf{R}'), \\ &= \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{R}} \mathbf{u}(\mathbf{R}) \sum_{\mathbf{R}'} \mathbf{D}(\mathbf{R} - \mathbf{R}') \mathbf{u}(\mathbf{R}'), \\ &= \frac{M}{2} \sum_{\mathbf{R}} \omega_s^2(\mathbf{k}) \mathbf{u}(\mathbf{R})^2 = \frac{M}{2} \sum_{\mathbf{R}} \omega_s^2(\mathbf{k}) \mathbf{u}(\mathbf{R})^\dagger \mathbf{u}(\mathbf{R}), \\ &= \frac{1}{4} \sum_{\mathbf{k}s} \hbar \omega_s(\mathbf{k}) \left(a_{\mathbf{k}s} + a_{-\mathbf{k}s}^\dagger \right) \left(a_{\mathbf{k}s}^\dagger + a_{-\mathbf{k}s} \right).\end{aligned}$$

Cristal armónico cuántico; espectros de dispersión fonónico

Caso cuántico: teoría del cristal armónico monoatómico

Sustituyendo las expresiones anteriores en el Hamiltoniano,

$$H^{arm} = \frac{1}{2M} \sum_{\mathbf{R}} |\mathbf{P}(\mathbf{R})|^2 + U(\mathbf{R})$$

$$H^{arm} = \sum_{\mathbf{k}s} \hbar\omega_s(\mathbf{k}) \left(a_{\mathbf{k}s}^\dagger a_{\mathbf{k}s} + 1/2 \right).$$

Ahora, aplicando H^{arm} a un estado $|n_{\mathbf{k}s}\rangle$,

$$H^{arm} |n_{\mathbf{k}s}\rangle = \sum_{\mathbf{k}s} \hbar\omega_s(\mathbf{k}) \left(a_{\mathbf{k}s}^\dagger a_{\mathbf{k}s} + 1/2 \right) |n_{\mathbf{k}s}\rangle = \sum_{\mathbf{k}s} \hbar\omega_s(\mathbf{k}) (n_{\mathbf{k}s} + 1/2) |n_{\mathbf{k}s}\rangle.$$

Para analizar una red con una base de p átomos (en donde ahora $s : 1 \rightarrow 3p$), basta con tomar las siguientes consideraciones,

$$\begin{aligned} M &\rightarrow M^i \\ \mathbf{u}(\mathbf{R}) &\rightarrow \mathbf{u}^i(\mathbf{R}), \quad \& \quad \mathbf{P}(\mathbf{R}) \rightarrow \mathbf{P}^i(\mathbf{R}) \\ \epsilon_s(\mathbf{k}) &\rightarrow \sqrt{M^i} \epsilon_s^i(\mathbf{k}) \end{aligned}$$

y aplicar sumas sobre $i : 1 \rightarrow p$.

Cristal armónico cuántico; espectros de dispersión fonónico

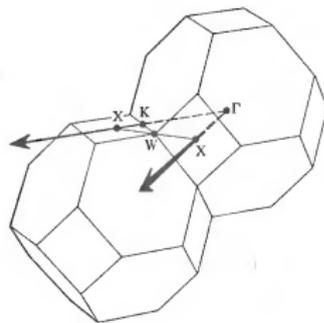
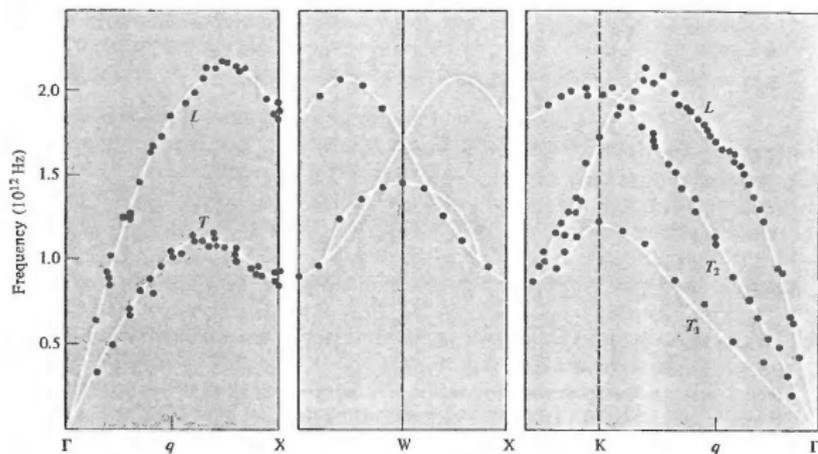
Espectros de dispersión fonónico

El procedimiento para el cálculo del espectro de dispersión fonónica consiste en:

- (1) determinación de la matriz de constantes de fuerza $\mathbf{D}(\mathbf{R}^i)$:
 - shell model,
 - Tight-binding method,
 - DFT (density functional theory).
- (2) diagonalización de la matriz dinámica $\mathbf{D}(\mathbf{k})$ en el espacio recíproco para cada punto \mathbf{k} en un grid discreto: $\omega_s(\mathbf{k})$, $\epsilon_s(\mathbf{k})$.
 - DFT (density functional theory): método directo,
 - DFPT (density functional perturbation theory): LRT (linear response theory),
- (3) interpolación en el espacio cuadridimensional $\omega_s(\mathbf{k})$ vs \mathbf{k} .
- (4) mapeo de $\omega_s(\mathbf{k})$ en caminos de alta simetría en la primera zona de Brillouin: **espectro de dispersión fonónica**

Cristal armónico cuántico; espectros de dispersión fonónico

Espectros de dispersión fonónico: Pb (fcc)



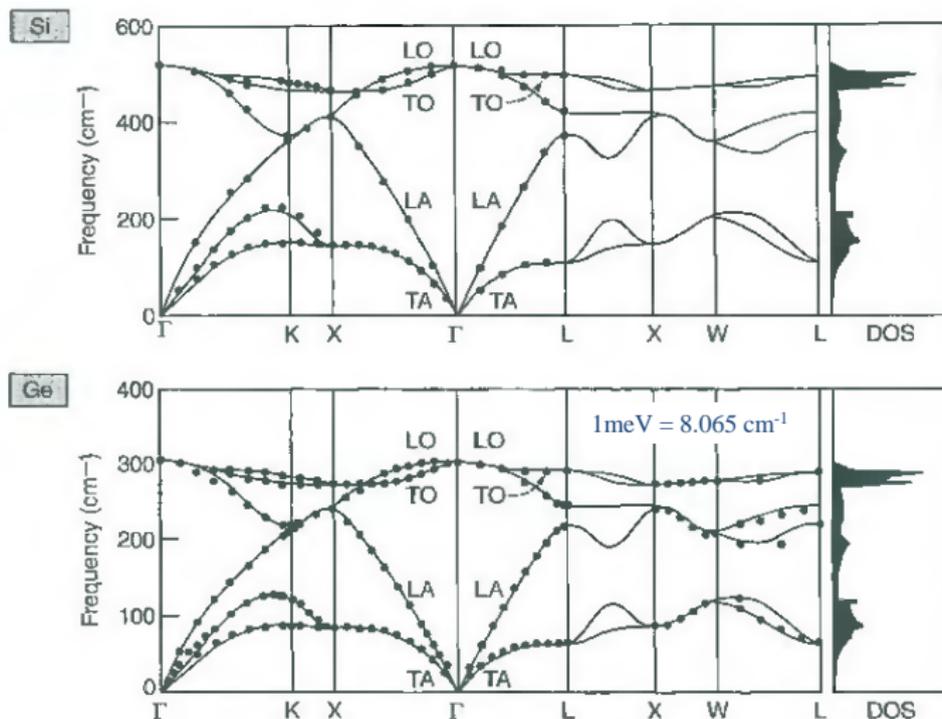
1 THz = 4.15 meV

Para Pb en la geometría fcc (face-centered-cubic) tenemos un sistema **tridimensional** con una base de **un átomo**, por tanto

- se obtienen sólo 3 ramas, las cuales son acústicas,
- al ser una base monoatómica, no existen ramas ópticas,
- las ramas transversales son degeneradas en la dirección [100].

Cristal armónico cuántico; espectros de dispersión fonónico

Espectros de dispersión fonónico: Si (fcc) & Ge (fcc)



Si y Ge tienen una base de dos átomos \Rightarrow presentan 6 ramas, con degeneración en T para las direcciones $\Gamma - X$ [100] y $\Gamma - L$ [111].

Contenido: Tema 01

1. Dinámica de la red cristalina
 - 1.1 Fundamentos, aproximación armónica y adiabática
 - 1.2 Cristal armónico: caso clásico
 - 1.3 Cristal armónico cuántico; espectros de dispersión fonónico
 - 1.4 Propiedades elásticas y termodinámicas



Propiedades elásticas y termodinámicas

Teoría de elasticidad

Los puntos importantes en los cuales reside la teoría clásica de elasticidad son los siguientes:

- ignora la estructura atómica microscópica del sólido y lo trata como un **continuo**,
- la contribución a la energía del sólido en el punto \mathbf{r} depende solamente en el valor de $\mathbf{u}(\mathbf{r})$ en la vecindad de inmediata de \mathbf{r} , es decir, en las **primeras derivadas** de $\mathbf{u}(\mathbf{r})$ en \mathbf{r} .

Se puede derivar la teoría de elasticidad de la teoría de vibraciones de la red si:

- consideramos sólo a las deformaciones que varían muy lentamente en una escala determinada por el rango de las fuerzas de interacción interatómicas,
- asumimos que podemos especificar las deformaciones de los átomos de la base dentro la celda primitiva enteramente en términos de $\mathbf{u}(\mathbf{R})$.

Propiedades elásticas y termodinámicas

Teoría de elasticidad

Comenzamos con la definición del potencial armónico **atractivo**,

$$\begin{aligned}U^{arm} &= -\frac{1}{2} \sum_{\mathbf{R}\mathbf{R}', \mu\nu} \{u_\mu(\mathbf{R}) - u_\mu(\mathbf{R}')\} D_{\mu\nu}(\mathbf{R} - \mathbf{R}') \{u_\nu(\mathbf{R}) - u_\nu(\mathbf{R}')\} \\ &= -\frac{1}{2} \sum_{\mathbf{R}\mathbf{R}', \mu\nu} \{u_\mu(\mathbf{R}') - u_\mu(\mathbf{R})\} D_{\mu\nu}(\mathbf{R} - \mathbf{R}') \{u_\nu(\mathbf{R}') - u_\nu(\mathbf{R})\}\end{aligned}$$

en donde se ha aplicado la propiedad de simetría de inversión: $\mathbf{R} \rightarrow \mathbf{R}'$
 $\Rightarrow D_{\mu\nu}(\mathbf{R}' - \mathbf{R}) = D_{\mu\nu}(\mathbf{R} - \mathbf{R}')$.

Consideremos ahora desplazamientos $\mathbf{u}(\mathbf{R})$ que tienen muy poca variación entre celdas primitivas en el rango de $\mathbf{D}(\mathbf{R} - \mathbf{R}')$, tal que

$\mathbf{u}(\mathbf{r}) \rightarrow$ función **suave y continua**,

donde: $\mathbf{u}(\mathbf{r})|_{\mathbf{r}=\mathbf{R}} = \mathbf{u}(\mathbf{R})$,

entonces podemos aproximar el desplazamiento en \mathbf{R}' como

$$\mathbf{u}(\mathbf{R}') = \mathbf{u}(\mathbf{R}) + (\mathbf{R}' - \mathbf{R}) \cdot \nabla \mathbf{u}(\mathbf{r})|_{\mathbf{r}=\mathbf{R}}$$

Propiedades elásticas y termodinámicas

Teoría de elasticidad

Expresando la aproximación anterior en términos de componentes,

$$u_{\mu}(\mathbf{R}') = u_{\mu}(\mathbf{R}) + (\mathbf{R}' - \mathbf{R})_{\sigma} \frac{\partial}{\partial x_{\sigma}} u_{\mu}(\mathbf{R}),$$

$$u_{\nu}(\mathbf{R}') = u_{\nu}(\mathbf{R}) + (\mathbf{R}' - \mathbf{R})_{\tau} \frac{\partial}{\partial x_{\tau}} u_{\nu}(\mathbf{R}).$$

Sustituyendo en la expresión del potencial,

$$U^{arm} = -\frac{1}{2} \sum_{\substack{\mathbf{R}\mathbf{R}' \\ \mu\nu\sigma\tau}} (\mathbf{R}' - \mathbf{R})_{\sigma} \frac{\partial}{\partial x_{\sigma}} u_{\mu}(\mathbf{R}) D_{\mu\nu}(\mathbf{R} - \mathbf{R}') (\mathbf{R}' - \mathbf{R})_{\tau} \frac{\partial}{\partial x_{\tau}} u_{\nu}(\mathbf{R}),$$

lo cual podemos expresar como,

$$U^{arm} = -\frac{1}{2} \sum_{\mathbf{R}, \nu\mu\sigma\tau} \left(\frac{\partial}{\partial x_{\sigma}} u_{\mu}(\mathbf{R}) \right) \left(\frac{\partial}{\partial x_{\tau}} u_{\nu}(\mathbf{R}) \right) \times \\ \sum_{\mathbf{R}'} (\mathbf{R}' - \mathbf{R})_{\sigma} D_{\mu\nu}(\mathbf{R} - \mathbf{R}') (\mathbf{R}' - \mathbf{R})_{\tau}$$

Propiedades elásticas y termodinámicas

Teoría de elasticidad

En la expresión anterior para $\sum_{\mathbf{R}'}$ si hacemos $\mathbf{q} = \mathbf{R}' - \mathbf{R}$ entonces,

$$\begin{aligned}\sum_{\mathbf{R}'} (\mathbf{R}' - \mathbf{R})_{\sigma} D_{\mu\nu}(\mathbf{R} - \mathbf{R}') (\mathbf{R}' - \mathbf{R})_{\tau} &= \sum_{\mathbf{q}} (\mathbf{q})_{\sigma} D_{\mu\nu}(\mathbf{q}) (\mathbf{q})_{\tau} \\ &= \sum_{\mathbf{q}} q_{\sigma} D_{\mu\nu}(\mathbf{q}) q_{\tau} \\ &= \sum_{\mathbf{R}} R_{\sigma} D_{\mu\nu}(\mathbf{R}) R_{\tau},\end{aligned}$$

haciendo $\mathbf{q} \rightarrow \mathbf{R}$ ya que es un índice mudo.

Sustituyendo lo anterior en la expresión del potencial armónico,

$$\begin{aligned}U^{arm} &= \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{R}, \nu\mu\sigma\tau} \left(\frac{\partial}{\partial x_{\sigma}} u_{\mu}(\mathbf{R}) \right) \left(\frac{\partial}{\partial x_{\tau}} u_{\nu}(\mathbf{R}) \right) E_{\sigma\mu\tau\nu} \\ \forall E_{\sigma\mu\tau\nu} &= - \sum_{\mathbf{R}} R_{\sigma} D_{\mu\nu}(\mathbf{R}) R_{\tau}.\end{aligned}$$

Propiedades elásticas y termodinámicas

Teoría de elasticidad

Debido a que $\mathbf{u}(\mathbf{r})$ varía lentamente, podemos sustituir la sumatoria por una expresión integral,

$$U^{arm} = \frac{1}{2} \sum_{\substack{\nu\mu \\ \sigma\tau}} \int d\mathbf{r} \left(\frac{\partial}{\partial x_\sigma} u_\mu(\mathbf{r}) \right) \left(\frac{\partial}{\partial x_\tau} u_\nu(\mathbf{r}) \right) \bar{E}_{\sigma\mu\tau\nu}$$

$$\forall \quad \bar{E}_{\sigma\mu\tau\nu} = \frac{1}{v} E_{\sigma\mu\tau\nu}$$

donde v es el volumen de la celda primitiva.

De la ecuación anterior observamos que el tensor $E_{\sigma\mu\tau\nu}$ no es alterado por el intercambio de índices $\mu \leftrightarrow \nu$ ó $\sigma \leftrightarrow \tau$, por lo que solo se necesitan seis términos por par de índices:

$$xx, \quad yy, \quad zz, \quad yz, \quad zx, \quad xy.$$

lo cual nos da $6 \times 6 = 36$ **constantes elásticas** independientes para obtener la energía de una deformación dada.

Propiedades elásticas y termodinámicas

Teoría de elasticidad

El número de **ctes. elásticas** independientes puede ser reducido mediante el análisis de las simetrías del sistema.

Por ejemplo, la energía del cristal es independiente de una rotación rígida, mientras que,

$$\mathbf{u}(\mathbf{R}) \rightarrow \mathbf{u}(\mathbf{R}) + \delta\mathbf{u}(\mathbf{R}) \quad \forall \quad \delta\mathbf{u}(\mathbf{R}) = \delta\boldsymbol{\omega} \times \mathbf{R} \quad \& \quad \delta\boldsymbol{\omega} = \delta\omega\hat{\mathbf{n}}.$$

Sustituyendo lo anterior en U^{arm} , debemos obtener que el potencial es invariante:

$$U^{arm}(\mathbf{u}) \rightarrow U^{arm}(\mathbf{u}) + U^{arm}(\delta\mathbf{u}) \Rightarrow U^{arm}(\delta\mathbf{u}) = 0,$$

donde,

$$U^{arm}(\delta\mathbf{u}) = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{R}, \nu\mu\sigma\tau} \left(\frac{\partial}{\partial x_\sigma} \delta u_\mu(\mathbf{R}) \right) \left(\frac{\partial}{\partial x_\tau} \delta u_\nu(\mathbf{R}) \right) E_{\sigma\mu\tau\nu}$$

Propiedades elásticas y termodinámicas

Teoría de elasticidad

Para que lo anterior se anule término a término, debe cumplir:

$$\frac{\partial}{\partial x_\sigma} \delta u_\mu(\mathbf{R}) = 0, \quad \& \quad \frac{\partial}{\partial x_\tau} \delta u_\nu(\mathbf{R}) = 0.$$

Calculando,

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial x_\sigma} \delta u_\mu(\mathbf{R}) &= \frac{\partial}{\partial x_\sigma} \left(\sum_{jk} \epsilon_{\mu jk} \delta \omega_j R_k \right) = \sum_{jk} \epsilon_{\mu jk} \delta \omega_j \frac{\partial}{\partial x_\sigma} R_k \\ &= \sum_j \epsilon_{\mu j\sigma} \delta \omega_j \neq 0. \end{aligned}$$

Para que los términos de derivada se anulen, usamos la propiedad de **combinación simétrica** $\mu \leftrightarrow \sigma$ en el potencial:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial x_\sigma} u_\mu(\mathbf{R}) &\rightarrow \frac{1}{2} \left(\frac{\partial}{\partial x_\sigma} u_\mu(\mathbf{R}) + \frac{\partial}{\partial x_\mu} u_\sigma(\mathbf{R}) \right). \\ \Rightarrow \frac{\partial}{\partial x_\sigma} \delta u_\mu(\mathbf{R}) &\rightarrow \frac{1}{2} \left(\frac{\partial}{\partial x_\sigma} \delta u_\mu(\mathbf{R}) + \frac{\partial}{\partial x_\mu} \delta u_\sigma(\mathbf{R}) \right). \end{aligned}$$

Propiedades elásticas y termodinámicas

Teoría de elasticidad

Calculando ahora la parte simétrica tenemos,

$$\frac{\partial}{\partial x_\mu} \delta u_\sigma(\mathbf{R}) = \sum_j \epsilon_{\sigma j \mu} \delta \omega_j \neq 0.$$

Relacionado ambos resultados,

$$\frac{\partial}{\partial x_\sigma} \delta u_\mu(\mathbf{R}) + \frac{\partial}{\partial x_\mu} \delta u_\sigma(\mathbf{R}) = \sum_j (\epsilon_{\mu j \sigma} + \epsilon_{\sigma j \mu}) \delta \omega_j = 0.$$

ya que $\epsilon_{\mu j \sigma} = -\epsilon_{\sigma j \mu}$ por propiedades del tensor de Levi-Civita.

Por tanto, renombrando a la combinación simétrica como **tensor de strain**, tenemos:

$$\epsilon_{\sigma\mu} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial}{\partial x_\sigma} u_\mu(\mathbf{R}) + \frac{\partial}{\partial x_\mu} u_\sigma(\mathbf{R}) \right),$$

y de manera análoga se obtiene $\epsilon_{\tau\nu}$.

Propiedades elásticas y termodinámicas

Teoría de elasticidad

Con esta nueva definición regresamos al la expresión de U^{arm} ,

$$U^{arm} = \frac{1}{2} \int d\mathbf{r} \left[\sum_{\sigma\mu, \tau\nu} \varepsilon_{\sigma\mu} c_{\sigma\mu\tau\nu} \varepsilon_{\tau\nu} \right],$$

$$c_{\sigma\mu\tau\nu} = - \sum_{\mathbf{R}} \frac{1}{4\nu} [R_{\sigma} D_{\mu\nu} R_{\tau} + R_{\mu} D_{\sigma\nu} R_{\tau} + R_{\sigma} D_{\mu\tau} R_{\nu} + R_{\mu} D_{\sigma\tau} R_{\nu}].$$

De la expresión de $c_{\sigma\mu\tau\nu}$ se observan las siguientes simetrías:

- invariancia de \mathbf{D} respecto a $\sigma\mu \leftrightarrow \tau\nu$,
- invariancia de $c_{\sigma\mu\tau\nu}$ respecto a $\sigma \leftrightarrow \mu$ y/o $\tau \leftrightarrow \nu$.

Como resultado de tales simetrías, el número de constantes elásticas (componentes de $c_{\sigma\mu\tau\nu}$) **independientes** se reduce de 36 a 21.

Propiedades elásticas y termodinámicas

Teoría de elasticidad

Tal número de ctes. independientes puede verse reducido, dependiendo de las operaciones de simetría de un sistema cristalino dado.

Sistema cristalino	Grupos puntuales	Num. ctes. elásticas
Triclínico	todos	21
Monoclínico	todos	13
Ortorómbico	todos	9
Tetragonal	C_4, C_{4h}, S_4	7
	$C_{4v}, D_4, D_{4h}, D_{2d}$	6
Rombohedral	C_3, S_6	7
	C_{3v}, D_3, D_{3d}	6
Hexagonal	todos	5
Cúbico	todos	3

Para el caso de un cristal cúbico las 3 ctes. elásticas ind. son,

$$c_{11} = c_{xxxx} = c_{yyyy} = c_{zzzz},$$

$$c_{12} = c_{xxyy} = c_{yyzz} = c_{zzxx},$$

$$c_{44} = c_{xyxy} = c_{yzyz} = c_{zxzx}.$$

Propiedades elásticas y termodinámicas

Teoría de elasticidad

En la teoría de elasticidad en vez de utilizar la notación de $\varepsilon_{\mu\nu}$, se utilizan las siguientes convenciones,

$$\begin{aligned}e_{\mu\nu} &= \varepsilon_{\mu\nu}, & \mu &= \nu \\ &= 2\varepsilon_{\mu\nu}, & \mu &\neq \nu,\end{aligned}$$

las cuales a su vez son simplificadas a $e_\alpha \quad \forall \quad \alpha = 1, \dots, 6$ de acuerdo a la siguiente regla:

$$xx \rightarrow 1, \quad yy \rightarrow 2, \quad zz \rightarrow 3, \quad yz \rightarrow 4, \quad zx \rightarrow 5, \quad xy \rightarrow 6.$$

Para la energía potencial se tiene la siguiente expresión,

$$U = \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta} \int d\mathbf{r} e_\alpha C_{\alpha\beta} e_\beta,$$

en donde los elementos de la matriz 6×6 $C_{\alpha\beta}$, conocidos como **módulos elásticos**, vienen dados por:

$$C_{\alpha\beta} = c_{\sigma\mu\tau\nu}, \quad \forall \quad \alpha \leftrightarrow \sigma\mu, \quad \& \quad \beta \leftrightarrow \tau\nu.$$

Propiedades elásticas y termodinámicas

Teoría de elasticidad

Finalmente, con la expresión de la energía potencial elástica, basta con definir la energía cinética del sistema en términos de $\mathbf{u}(\mathbf{R})$,

$$T = \rho \int d\mathbf{r} \frac{1}{2} \dot{\mathbf{u}}(\mathbf{r}, t)^2,$$

construir el lagrangiano del sistema y de ahí obtener la ecuaciones de movimiento,

$$\rho \ddot{u}_\mu = \sum_{\sigma\nu\tau} c_{\mu\sigma\nu\tau} \frac{\partial^2}{\partial x_\sigma \partial x_\nu} u_\tau$$

en donde $\rho = MN/V$ es la densidad de la red.

Proponiendo de nuevo una solución armónica $\mathbf{u}(\mathbf{r}, t) = \boldsymbol{\epsilon} e^{i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r} - \omega t)}$:

$$\rho \omega^2 \epsilon_\mu = \sum_{\tau} \left(\sum_{\sigma\nu} c_{\mu\sigma\nu\tau} k_\sigma k_\nu \right) \epsilon_\tau,$$

lo cual es idéntico a la solución en el límite de longitud de onda larga, por tanto, midiendo las velocidades del sonido en el sólido, se pueden extraer las ctes. elásticas del sistema.

Propiedades elásticas y termodinámicas

Propiedades termodinámicas: calor específico de un cristal clásico

El **calor específico**³ se define como,

$$c_v = \frac{\partial u}{\partial T}, \quad \forall \quad u = \frac{U}{V} = \text{densidad de energía térmica.}$$

De la teoría **clásica** de física estadística, se tiene que la densidad de energía viene dada como,

$$\begin{aligned} u &= \frac{1}{V} \frac{\int d\Gamma e^{-\beta H} H}{\int d\Gamma e^{-\beta H}}, \quad \forall \quad \beta = \frac{1}{k_B T}, \\ &= -\frac{1}{V} \frac{\partial}{\partial \beta} \ln \int d\Gamma e^{-\beta H}, \end{aligned}$$

en donde H es la energía del sistema y $d\Gamma$ representa al elemento de volumen en el espacio fase del cristal:

$$d\Gamma = \prod_{\mathbf{R}} du_{\mu}(\mathbf{R}) d\mathbf{P}(\mathbf{R}) = \prod_{\mathbf{R}, \mu} du_{\mu}(\mathbf{R}) dp_{\mu}(\mathbf{R}).$$

³a volumen constante

Propiedades elásticas y termodinámicas

Propiedades termodinámicas: calor específico de un cristal clásico

En la aprox. armónica clásica, tenemos que la energía del sistema es,

$$H = \sum_{\mathbf{R}} \frac{\mathbf{P}(\mathbf{R})^2}{2M} + U^{eq} + U^{arm},$$

en donde el potencial armónico viene dado como,

$$U^{arm} = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{R}\mathbf{R}'} u_{\mu}(\mathbf{R}) D_{\mu\nu}(\mathbf{R} - \mathbf{R}') u_{\nu}(\mathbf{R}'),$$

y la dependencia en T de \mathbf{u} y \mathbf{P} se puede expresar mediante el sig. cambio de variables,

$$\begin{aligned} \mathbf{u}(\mathbf{R}) &= \beta^{-1/2} \bar{\mathbf{u}}(\mathbf{R}), & d\mathbf{u}(\mathbf{R}) &= \beta^{-3/2} d\bar{\mathbf{u}}(\mathbf{R}), \\ \mathbf{P}(\mathbf{R}) &= \beta^{-1/2} \bar{\mathbf{P}}(\mathbf{R}), & d\mathbf{P}(\mathbf{R}) &= \beta^{-3/2} d\bar{\mathbf{P}}(\mathbf{R}). \end{aligned}$$

Por tanto, la energía queda como:

$$H = \beta^{-1} \sum_{\mathbf{R}} \frac{\bar{\mathbf{P}}(\mathbf{R})^2}{2M} + U^{eq} + \frac{\beta^{-1}}{2} \sum_{\mathbf{R}\mathbf{R}'} \bar{u}_{\mu}(\mathbf{R}) D_{\mu\nu}(\mathbf{R} - \mathbf{R}') \bar{u}_{\nu}(\mathbf{R}').$$

Propiedades elásticas y termodinámicas

Propiedades termodinámicas: calor específico de un cristal clásico

Calculando con la información anterior la integral de u ,

$$\begin{aligned}\int d\Gamma e^{-\beta H} &= \int d\Gamma \exp \left[-\beta \left(\sum \frac{\mathbf{P}(\mathbf{R})^2}{2M} + U^{eq} + U^{arm} \right) \right], \\ &= \int \prod_{\mathbf{R}, \mu} du_{\mu}(\mathbf{R}) dp_{\mu}(\mathbf{R}) \times \\ &\quad \exp \left[-\beta \left(\sum \frac{\mathbf{P}(\mathbf{R})^2}{2M} + U^{eq} + U^{arm} \right) \right], \\ &= \beta^{-3N} e^{-\beta U^{eq}} \left\{ \int \prod_{\mathbf{R}, \mu} d\bar{u}_{\mu}(\mathbf{R}) d\bar{p}_{\mu}(\mathbf{R}) \times \right. \\ &\quad \left. \exp \left[-\sum \frac{\bar{\mathbf{P}}(\mathbf{R})^2}{2M} - \sum_{\mathbf{R}\mathbf{R}'} \bar{u}_{\mu}(\mathbf{R}) D_{\mu\nu}(\mathbf{R} - \mathbf{R}') \bar{u}_{\nu}(\mathbf{R}') \right] \right\},\end{aligned}$$

en donde el término entre paréntesis es **independiente** de T .

Propiedades elásticas y termodinámicas

Propiedades termodinámicas: calor específico de un cristal clásico

Con la expresión para la integral calculamos u ,

$$\begin{aligned}u &= -\frac{1}{V} \frac{\partial}{\partial \beta} \ln \int d\Gamma e^{-\beta H} \\&= -\frac{1}{V} \frac{\partial}{\partial \beta} \ln \left[\beta^{-3N} e^{-\beta U^{eq}} \times \text{factor ind. de } T \right] \\&= -\frac{1}{V} \frac{\partial}{\partial \beta} \left[-3N \ln \beta - \beta U^{eq} + \ln (\text{factor ind. de } T) \right] \\&= \frac{3N}{V} k_B T + \frac{U^{eq}}{V} = 3nk_B T + u^{eq}.\end{aligned}$$

Con esta expresión calculamos el **calor específico**:

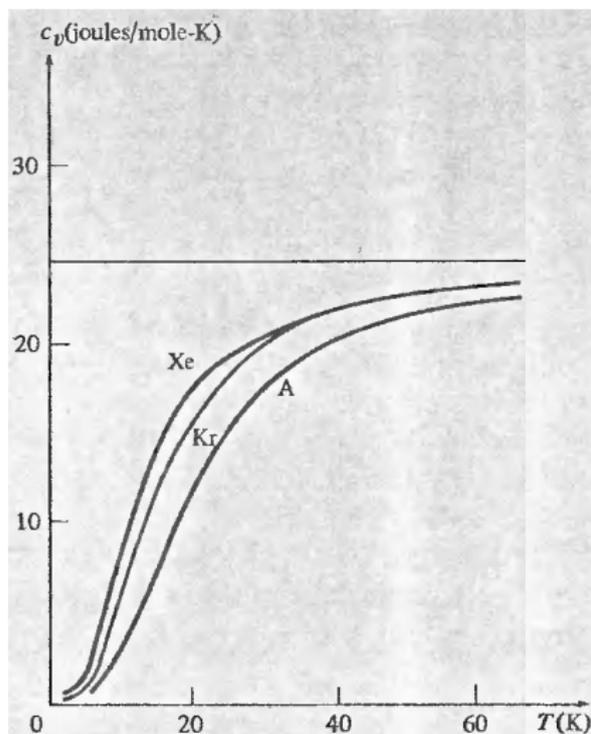
$$c_v = \frac{\partial u}{\partial T} = 3nk_B,$$

lo cual se conoce como **ley de Dulong & Petit**, y donde se observa que c_v es **constante** para toda T .

Propiedades elásticas y termodinámicas

Propiedades termodinámicas: calor específico de un cristal clásico

Experimentalmente se observa lo siguiente:

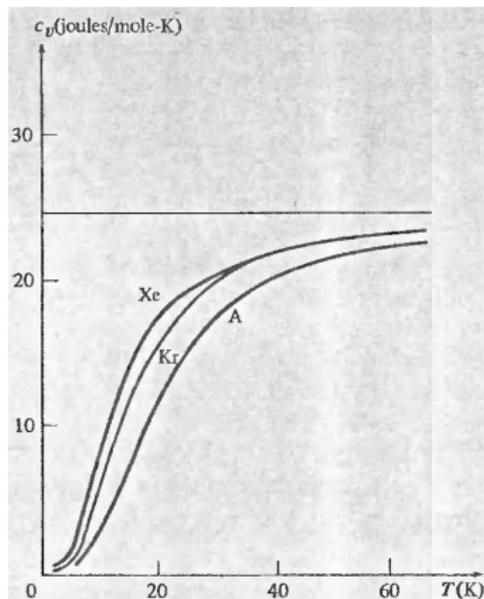


- (1) a bajas T , $c_v \propto T^3$, por debajo del valor de Dulong & Petit, además de que $c_v \rightarrow 0$ cuando $T \rightarrow 0$,
- (2) cuando T crece, c_v difícilmente alcanza el valor estimado por Dulong & Petit, sólo para $T \approx 10^2 - 10^3$ K $c_v \approx \text{cte}$.

Propiedades elásticas y termodinámicas

Propiedades termodinámicas: calor específico de un cristal clásico

La posible explicación al desacuerdo con Dulong & Petit a T altas, es referente al modelo **armónico** propiamente:



- a T altas, los efectos **anarmónicos** se vuelven más importantes, por lo que se espera que Dulong & Petit no reproduzca esta zona,
- por tanto, el acuerdo entre el modelo y los experimentos se debe mejorar a medida que T decrece (zona adecuada para la aprox. armónica), **no ocurre!!!**

Por tanto, para explicar el comportamiento de c_v a T bajas, es necesario utilizar la **teoría cuántica**.

Propiedades elásticas y termodinámicas

Propiedades termodinámicas: calor específico de un cristal cuántico

En la teoría cuántica, la energía interna de un cristal armónico viene dada como,

$$u = \frac{1}{V} \frac{\sum_i E_i e^{-\beta E_i}}{\sum_i e^{-\beta E_i}}, \quad \forall \beta = \frac{1}{k_B T},$$

en donde E_i es la energía del i -ésimo estado del cristal, las cuales se obtienen de resolver el sistema con el Hamiltoniano,

$$H^{arm} = \sum_{\mathbf{R}} \frac{1}{2M} P(\mathbf{R})^2 + \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{R}\mathbf{R}'} u_{\mu}(\mathbf{R}) D_{\mu\nu}(\mathbf{R} - \mathbf{R}') u_{\nu}(\mathbf{R}').$$

Lo anterior dará como resultado la energía de un estado n dado del cristal:

$$E_{\mathbf{k}s} = (n_{\mathbf{k}s} + 1/2) \hbar \omega_s(\mathbf{k}), \quad \forall E_{tot} = \sum_{\mathbf{k}s} E_{\mathbf{k}s},$$

en donde $n_{\mathbf{k}s}$ representa el número de **fonones** correspondientes a la rama s en el vector \mathbf{k} .

Propiedades elásticas y termodinámicas

Propiedades termodinámicas: calor específico de un cristal cuántico

Con el espectro de energía cuántico para la parte vibracional, se procede a calcular la contribución a la energía interna,

$$u = \frac{1}{V} \frac{\sum_n E_n e^{-\beta E_n}}{\sum_n e^{-\beta E_n}} = -\frac{\partial f}{\partial \beta}, \quad \forall f = \frac{1}{V} \ln \left(\sum_n e^{-\beta E_n} \right).$$

Para evaluar f , desarrollamos el término de la sumatoria,

$$\begin{aligned} \sum_n e^{-\beta E_n} &= \sum_n \exp \left[-\beta \sum_{\mathbf{k}s} \hbar \omega_s(\mathbf{k}) (n_{\mathbf{k}s} + 1/2) \right] \\ &= \sum_n \prod_{\mathbf{k}s} e^{-\beta \hbar \omega_s(\mathbf{k}) (n_{\mathbf{k}s} + 1/2)} = \prod_{\mathbf{k}s} \sum_n \left(e^{-\beta \hbar \omega_s(\mathbf{k}) / 2} \right)^{2n_{\mathbf{k}s} + 1} \\ &= \prod_{\mathbf{k}s} e^{-\beta \hbar \omega_s(\mathbf{k}) / 2} \sum_n \left(e^{-\beta \hbar \omega_s(\mathbf{k})} \right)^{n_{\mathbf{k}s}} \\ &= \prod_{\mathbf{k}s} \frac{e^{-\beta \hbar \omega_s(\mathbf{k}) / 2}}{1 - e^{-\beta \hbar \omega_s(\mathbf{k})}}. \end{aligned}$$

Propiedades elásticas y termodinámicas

Propiedades termodinámicas: calor específico de un cristal cuántico

Con la expresión anterior, calculamos la energía interna,

$$\begin{aligned}u &= -\frac{\partial f}{\partial \beta} = -\frac{1}{V} \frac{\partial}{\partial \beta} \ln \left[\prod_{\mathbf{k}_s} \frac{e^{-\beta \hbar \omega_s(\mathbf{k})/2}}{1 - e^{-\beta \hbar \omega_s(\mathbf{k})}} \right] \\&= -\frac{1}{V} \frac{\partial}{\partial \beta} \sum_{\mathbf{k}_s} \left[\ln \left(e^{-\beta \hbar \omega_s(\mathbf{k})/2} \right) - \ln \left(1 - e^{-\beta \hbar \omega_s(\mathbf{k})} \right) \right] \\&= \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k}_s} \hbar \omega_s(\mathbf{k}) \left[1/2 + \frac{1}{e^{\beta \hbar \omega_s(\mathbf{k})} - 1} \right] \\&= \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k}_s} \hbar \omega_s(\mathbf{k}) [1/2 + n_s(\mathbf{k})],\end{aligned}$$

en donde hemos definido $n_s(\mathbf{k})$,

$$n_s(\mathbf{k}) = \frac{1}{e^{\beta \hbar \omega_s(\mathbf{k})} - 1},$$

como el número promedio de fonones de tipo \mathbf{k}_s presentes en equilibrio térmico a una temperatura T dada.

Propiedades elásticas y termodinámicas

Propiedades termodinámicas: calor específico de un cristal cuántico

A la expresión de la energía interna **vibracional** le incluimos el término de equilibrio, u^{eq} , para obtener la expresión de energía total,

$$u = u^{eq} + u^{arm} = u^{eq} + \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k}s} \frac{1}{2} \hbar \omega_s(\mathbf{k}) + \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k}s} \frac{\hbar \omega_s(\mathbf{k})}{e^{\beta \hbar \omega_s(\mathbf{k})} - 1}.$$

Observamos que en el límite $T \rightarrow 0$,

$$\text{cuántico: } u_{T \rightarrow 0} = u^{eq} + \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k}s} \frac{1}{2} \hbar \omega_s(\mathbf{k}),$$

$$\text{clásico: } u_{T \rightarrow 0} = u^{eq}.$$

Comparando se observa que la diferencia viene del término que corresponde a las **vibraciones de punto cero**, las cuales son inexistentes en el caso clásico.

Con esta expresión calculamos c_v ,

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

Propiedades elásticas y termodinámicas

Propiedades termodinámicas: calor específico, límites

Analicemos el **límite a altas temperaturas**, es decir, cuando:

$$\beta \hbar \omega_s(\mathbf{k}) = \frac{\hbar \omega_s(\mathbf{k})}{k_B T} \ll 1,$$

en este caso podemos expandir lo siguiente, haciendo $x = \hbar \omega_s(\mathbf{k})/k_B T$,

$$\begin{aligned} \frac{1}{e^x - 1} &= \frac{1}{x + x^2/2 + x^3/6 + \dots} \\ &= \frac{1}{x} \frac{1}{1 + x/2 + x^2/6 + \dots} = \frac{1}{x} \left(1 - \frac{1}{2}x + \frac{1}{12}x^2 + \dots \right), \end{aligned}$$

en donde se ha utilizado,

$$\frac{1}{f(x)} = 1 - a_1 x - (a_2 - a_1^2)x^2 - \dots \quad \forall \quad f(x) = 1 + a_1 x + a_2 x^2 + \dots$$

por tanto,

$$\frac{1}{e^{\beta \hbar \omega_s(\mathbf{k})} - 1} = \frac{k_B T}{\hbar \omega_s(\mathbf{k})} - \frac{1}{2} + \frac{1}{12} \frac{\hbar \omega_s(\mathbf{k})}{k_B T} + O(2).$$

Propiedades elásticas y termodinámicas

Propiedades termodinámicas: calor específico, límites

Analizando los dif. grados de aprox. para el límite de altas T , en c_v ,

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

- **primer término:**

$$\frac{1}{e^{\beta\hbar\omega_s(\mathbf{k})} - 1} = \frac{k_B T}{\hbar\omega_s(\mathbf{k})}$$

$$\Rightarrow c_v = \frac{3Nk_B}{V} = 3nk_B, \quad \text{caso clásico de D\&P.}$$

- **segundo término:**

$$\frac{1}{e^{\beta\hbar\omega_s(\mathbf{k})} - 1} = \frac{k_B T}{\hbar\omega_s(\mathbf{k})} - \frac{1}{2},$$

lo cual no tiene efecto alguno en el resultado clásico de c_v .

Propiedades elásticas y termodinámicas

Propiedades termodinámicas: calor específico, límites

- **tercer término:**

$$\frac{1}{e^{\beta\hbar\omega_s(\mathbf{k})} - 1} = \frac{k_B T}{\hbar\omega_s(\mathbf{k})} - \frac{1}{2} + \frac{1}{12} \frac{k_B T}{\hbar\omega_s(\mathbf{k})}$$

$$\Rightarrow c_v = \frac{3Nk_B}{V} - \frac{\hbar^2}{12Vk_B T^2} \sum_{\mathbf{k}s} \omega_s(\mathbf{k}),$$

$$c_v = c_v^0 + \Delta c_v \quad \forall \quad \frac{\Delta c_v}{c_v^0} = -\frac{\hbar^2}{12(k_B T)^2} \frac{1}{3N} \sum_{\mathbf{k}s} \omega_s(\mathbf{k}),$$

es decir, este término se puede considerar como **corrección** al modelo clásico, mientras que a T altas los efectos anarmónicos serán más importantes, enmascarando la corrección cuántica.

Propiedades elásticas y termodinámicas

Propiedades termodinámicas: calor específico, límites

Antes de discutir el **límite a bajas temperaturas**, observamos que cuando tenemos una función suave $F(\mathbf{k})$ en donde \mathbf{k} pertenece al volumen $\Delta\mathbf{k} = 8\pi^3/V$, entonces

$$\sum_{\mathbf{k}} F(\mathbf{k}) = \frac{V}{8\pi^3} \sum_{\mathbf{k}} F(\mathbf{k}) \Delta\mathbf{k}.$$

En el límite cuando $V \rightarrow \infty \Rightarrow \Delta\mathbf{k} \rightarrow 0$, podemos expresar la suma como,

$$\lim_{V \rightarrow \infty} \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k}} F(\mathbf{k}) = \int \frac{d\mathbf{k}}{8\pi^3} F(\mathbf{k})$$

cuando $F(\mathbf{k})$ no varía de manera apreciable en k .

Utilizando esta propiedad, podemos redefinir el calor específico,

$$c_v = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k}} \frac{\partial}{\partial T} \frac{\hbar\omega_s(\mathbf{k})}{e^{\beta\hbar\omega_s(\mathbf{k})} - 1} \Rightarrow c_v = \frac{\partial}{\partial T} \sum_s \int \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3} \frac{\hbar\omega_s(\mathbf{k})}{e^{\beta\hbar\omega_s(\mathbf{k})} - 1}.$$

Propiedades elásticas y termodinámicas

Propiedades termodinámicas: calor específico, límites

Para el caso en el que $\hbar\omega_s(\mathbf{k}) \gg k_B T$ (temperaturas bajas), se tiene que,

$$\frac{1}{e^{\beta\hbar\omega_s(\mathbf{k})} - 1} \rightarrow \infty \Rightarrow c_v \rightarrow 0,$$

excepto para los modos **acústicos** en donde $\omega_s(\mathbf{k}) \rightarrow 0$ cuando $\mathbf{k} \rightarrow 0$, no importando que tan baja sea T .

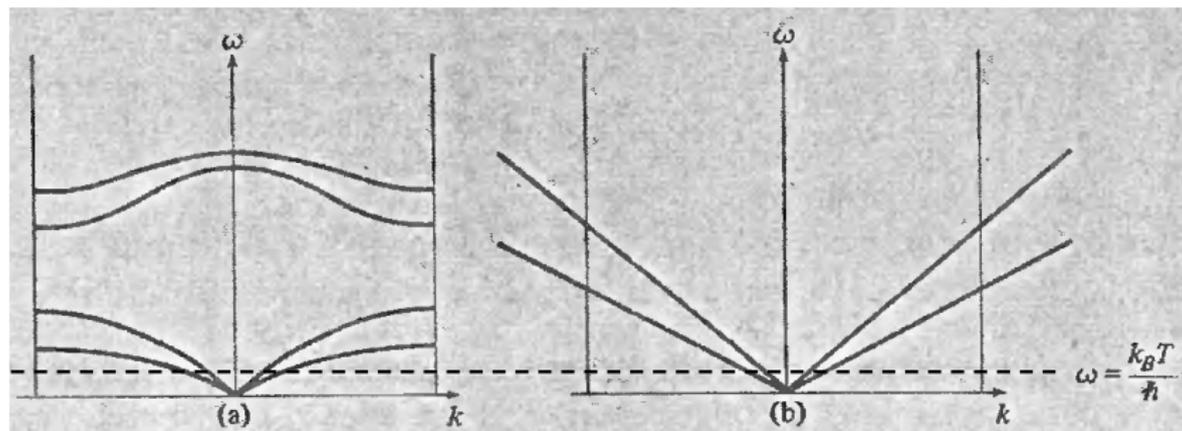
Para determinar esta contribución a c_v , hacemos las siguientes consideraciones,

- (1) se ignoran las ramas ópticas en la suma de s , aún en bases poliatómicas,
- (2) sustituimos $\omega_s(\mathbf{k})$ por su forma en el límite de longitud de onda larga: $\omega_s(\mathbf{k}) = c_s(\hat{\mathbf{k}})k$,
- (3) reemplazamos la integral en la primera zona de Brioullin por una integral en todo el espacio k , ya que los efectos extras serán muy pequeños debido a la condición de T bajas: $\hbar c_s(\hat{\mathbf{k}})k \gg k_B T$

Propiedades elásticas y termodinámicas

Propiedades termodinámicas: calor específico, límites

Observemos las razones de las consideraciones anteriores en $\omega_s(\mathbf{k})$:



El rango de frecuencias comparable con el límite de bajas T es $\omega_s(\mathbf{k}) \leq k_B T / \hbar$, por tanto:

1. podemos no tomar en cuenta ramas ópticas: ✓
2. para las acústicas podemos considerar $\omega_s(\mathbf{k}) = c_s(\hat{\mathbf{k}})k$: ✓
3. la integral se puede hacer en todo el espacio k sin incluir errores grandes: ✓

Propiedades elásticas y termodinámicas

Propiedades termodinámicas: calor específico, límites

Validando las consideraciones hechas, analizamos los efectos en c_v ,

$$c_v = \frac{\partial}{\partial T} \sum_s \int \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3} \frac{\hbar\omega_s(\mathbf{k})}{e^{\beta\hbar\omega_s(\mathbf{k})} - 1}$$
$$\Rightarrow c_v \approx \frac{\partial}{\partial T} \sum_s \int \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3} \frac{\hbar c_s(\hat{\mathbf{k}})k}{e^{\beta\hbar c_s(\hat{\mathbf{k}})k} - 1},$$

haciendo los siguientes cambios,

$$d\mathbf{k} = k^2 dk d\Omega, \quad x = \beta\hbar c_s(\hat{\mathbf{k}})k,$$

obtenemos,

$$c_v \approx \frac{\partial}{\partial T} \sum_s \frac{1}{\beta^4 (2\hbar\pi)^3} \int \frac{d\Omega}{c_s^3(\hat{\mathbf{k}})} \int_0^\infty \frac{x^3}{e^x - 1} dx.$$

Propiedades elásticas y termodinámicas

Propiedades termodinámicas: calor específico, límites

De la integral anterior definimos el promedio de las velocidades de fase de las 3 ramas acústicas como,

$$\frac{1}{c^3} = \frac{1}{3} \sum_s \int \frac{d\Omega}{4\pi} \frac{1}{c_s^3(\hat{\mathbf{k}})},$$

y resolvemos la integral,

$$\int_0^\infty \frac{x^3}{e^x - 1} dx = \Gamma(4)\zeta(4) = 6 \cdot \frac{\pi^4}{90} = \frac{\pi^4}{15}$$

en donde se ha usado la fórmula de Mellin,

$$\int_0^\infty \frac{x^{s-1}}{e^x - 1} dx = \Gamma(s)\zeta(s).$$

Sustituyendo en c_v ,

$$c_v \approx \frac{\partial}{\partial T} \sum_s \int \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3} \frac{\hbar c_s(\hat{\mathbf{k}})k}{e^{\beta \hbar c_s(\hat{\mathbf{k}})k} - 1} = \frac{2\pi^2}{5} k_b \left(\frac{k_B T}{\hbar c} \right)^3,$$

en donde la T típica para esta aproximación es del orden de 10^1 K.

Propiedades elásticas y termodinámicas

Propiedades termodinámicas: calor específico – modelo de Debye

El **modelo de Debye** introduce las siguientes aproximaciones para el cálculo de c_v a T intermedias,

- reemplaza todas las ramas del espectro con tres ramas, todas con la misma relación de dispersión: $\omega = ck$,
- la integral en toda la zona de Brioullin es remplazada por una int. en una esfera de radio k_D tal que:

$$\frac{(2\pi)^3 N}{V} = \frac{4\pi k_D^3}{3} \Rightarrow n = \frac{k_D^3}{6\pi^2}$$

en donde n es la densidad de iones en el cristal.

Bajo estas simplificaciones, la expresión para c_v queda como,

$$c_v = \frac{\partial}{\partial T} \sum_s \int \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3} \frac{\hbar\omega_s(\mathbf{k})}{e^{\beta\hbar\omega_s(\mathbf{k})} - 1} \Rightarrow c_v = \frac{\partial}{\partial T} \frac{3\hbar c}{2\pi^2} \int_0^{k_D} \frac{k^3 dk}{e^{\beta\hbar ck} - 1}.$$

Propiedades elásticas y termodinámicas

Propiedades termodinámicas: calor específico – modelo de Debye

Evaluando la integral anterior definimos dos cantidades,

- **frecuencia de Debye:** $\omega_D = k_D c$, y es una medida de la máxima frecuencia fonónica,
- **temperatura de Debye:** $k_B \Theta_D = \hbar \omega_D = \hbar c k_D$, y es una medida de la temp. por encima de la cual todos los modos están excitados.

Utilizando lo anterior y realizando el cambio de variable $\hbar c k / k_B T = x$ en c_v , tenemos:

$$c_v = \frac{\partial}{\partial T} \frac{3\hbar c}{2\pi^2} \int_0^{k_D} \frac{k^3 dk}{e^{\beta \hbar c k} - 1} \Rightarrow c_v = 9nk_B \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3 \int_0^{\Theta_D/T} \frac{x^4 e^x dx}{(e^x - 1)^2},$$

en donde ahora c_v se puede obtener para toda T , y viene dado en términos del parámetro Θ_D .

Finalmente, de la relación anterior se puede obtener el límite a T bajas,

$$c_v = \frac{12\pi^4}{5} nk_B \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3 = 234 \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3 nk_B.$$

Propiedades elásticas y termodinámicas

Propiedades termodinámicas: calor específico – modelo de Debye

Temperaturas de Debye de algunos elementos

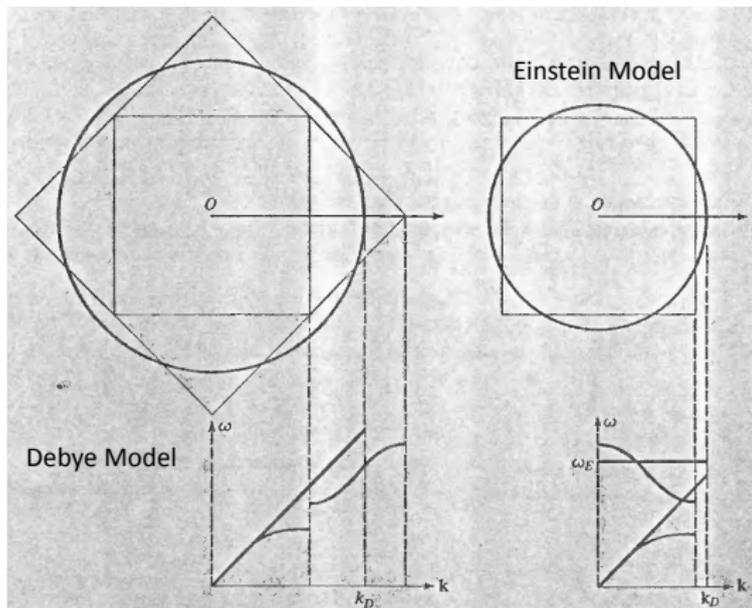
Elemento	Θ_D (K)	Elemento	Θ_D (K)
Li	400	Ar	85
Na	150	Ne	63
K	100		
		Cu	315
Be	1000	Ag	215
Mg	318	Au	170
Ca	230		
		Zn	234
B	1250	Cd	120
Al	394	Hg	100
Ga	240		
In	129	Cr	460
Tl	96	Mo	380
		W	310
C(diamond)	1860	Mn	400
Si	625	Fe	420

Propiedades elásticas y termodinámicas

Propiedades termodinámicas: calor específico – modelo de Einstein

Para tratar a las ramas ópticas de una manera mas representativa, se desarrolló el **modelo de Einstein**:

- **acústicas**: utiliza el modelo de Debye **solo** para estas 3 ramas,
- **ópticas**: reemplaza la frec. de cada una por una frec. ω_E que es independiente de k .



Propiedades elásticas y termodinámicas

Propiedades termodinámicas: calor específico – modelo de Einstein

Por tanto, ahora c_v tendrá dos contribuciones,

- **acústica**: dada por la relación en el modelo de Debye, en donde n es ahora la densidad de redes primitivas en el volumen del cristal
- **óptica**: cada una contribuirá a u^{opt} con un factor del tipo:

$$\frac{n\hbar\omega_E}{e^{\hbar\omega_E/k_B T} - 1},$$

por lo que si se tienen p ramas ópticas, c_v^{opt} tendrá la sig. forma:

$$c_v^{opt} = pnk_B \left(\frac{\hbar\omega_E}{k_B T} \right)^2 \frac{e^{\hbar\omega_E/k_B T}}{(e^{\hbar\omega_E/k_B T} - 1)^2}.$$

Los elementos característicos del modelo de Einstein son,

- para $T > \Theta_E = \hbar\omega_E/k_B$ cada modo óptico contribuye solo en una cte. k_B/V a c_v ,
- en $T < \Theta_E$, la contribución de los modos ópticos a c_v cae exponencialmente, indicando la dificultad de excitarlos a bajas temperaturas.

Propiedades elásticas y termodinámicas

Propiedades termodinámicas: calor específico – contribución electrónica y fonónica

En general, un metal tiene dos contribuciones al calor específico:

- electrónica: $\propto T$,
- fonónica: $\propto T^3$

Si comparamos ambas contribuciones para determinar en que rango de T cada una de las partes domina,

$$c_v^{el} = \frac{\pi^2}{2} \left(\frac{k_B T}{\varepsilon_F} \right) n_e k_B, \quad c_v^{ph} = \frac{12\pi^4}{5} n_i k_B \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3, \quad n_e = Zn_i$$
$$\Rightarrow \frac{c_v^{el}}{c_v^{ph}} = \frac{5}{24\pi^2} Z \frac{\Theta_D^3}{T^2 T_F},$$

observamos que la contribución fonónica comenzará a superar la parte electrónica a una T_0 dada por:

$$T_0 = 0.145 \left(\frac{Z\Theta_D}{T_F} \right)^{1/2} \Theta_D, \quad \forall \quad \Theta_D \approx 10^2 \text{ K} \quad \& \quad T_F \approx 10^4 \text{ K}$$

por tanto, $T_0 \approx 10^0 \text{ K}$, lo que explica porque el término lineal solo se observa a bajas temperaturas.

Propiedades elásticas y termodinámicas

Propiedades termodinámicas: densidad de estados fonónicos

De manera frecuente se pueden encontrar expresiones de propiedades que dependen de la dinámica de la red ⁴ que tienen la sig. forma,

$$\frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k}s} Q(\omega_s(\mathbf{k})) = \sum_s \int \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3} Q(\omega_s(\mathbf{k})),$$

por lo que es conveniente reducirlas a integrales de frecuencia únicamente,

$$\int d\omega g(\omega) Q(\omega),$$

en donde se ha definido la **densidad de estados fonónicos** como el número total de fonones con frecuencias en el rango ω y $\omega + d\omega$ entre el volumen total del cristal,

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

⁴como el calor específico

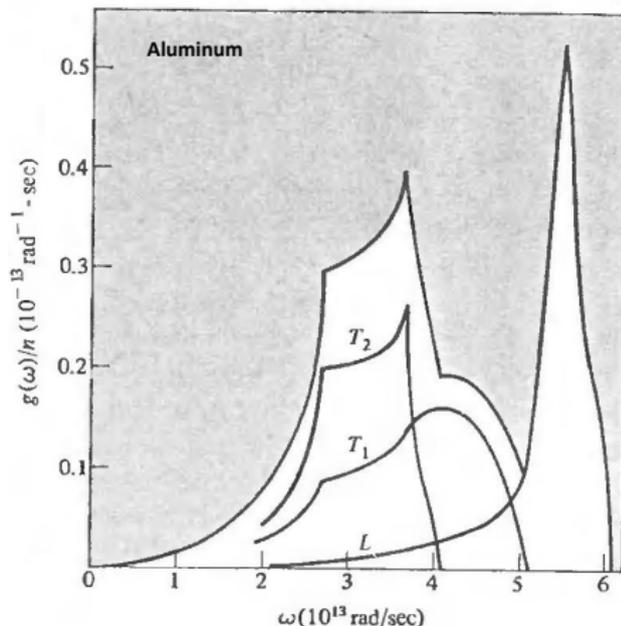
Propiedades elásticas y termodinámicas

Propiedades termodinámicas: densidad de estados fonónicos

Una expresión mas tratable para $g(\omega)$ es la siguiente,

$$g(\omega) = \sum_s \int \frac{dS}{(2\pi)^3} \frac{1}{|\nabla\omega_s(\mathbf{k})|},$$

en donde la integral es sobre la superficie en la IBZ en la cual $\omega_s(\mathbf{k}) \equiv \omega$.

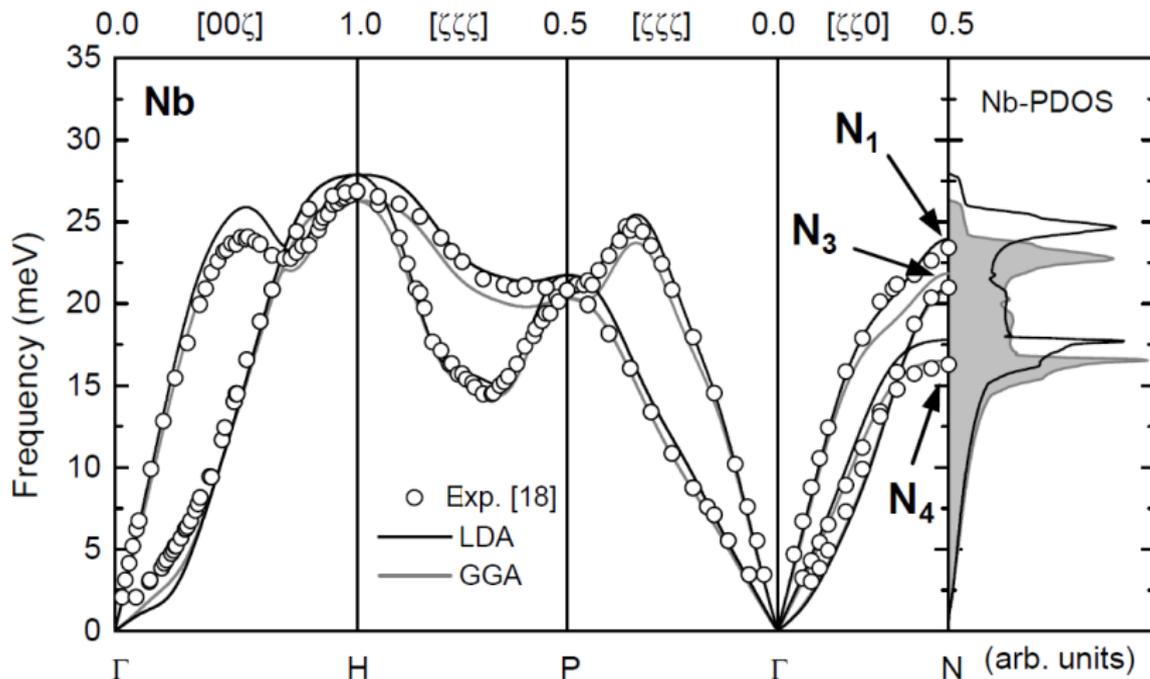


Debido a la forma de $g(\omega)$, se observa que para valores en los cuales $|\nabla\omega_s(\mathbf{k})| = 0$ se presentarán singularidades, conocidas como **singularidades de van Hove**.

Propiedades elásticas y termodinámicas

Propiedades termodinámicas: densidad de estados fonónicos

Para observar el origen de las **singularidades de van Hove** analicemos conjuntamente la P-DOS y el espectro de dispersión $\omega_s(\mathbf{k})$ de Nb(bcc),

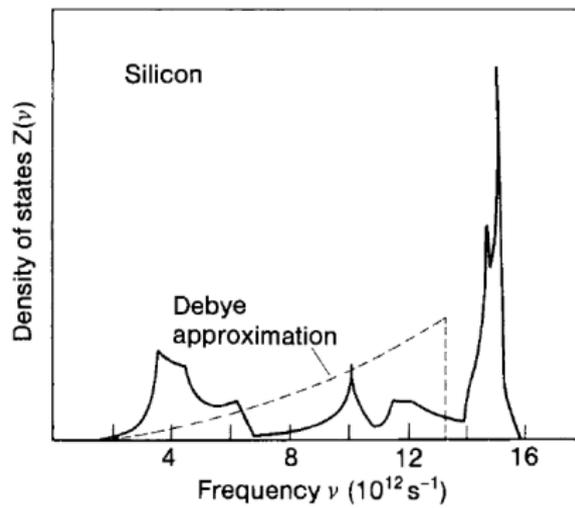


Propiedades elásticas y termodinámicas

Propiedades termodinámicas: densidad de estados fonónicos

Analizando el comportamiento de $g(\omega)$ en el **modelo de Debye**,

$$\begin{aligned}g(\omega) &= \sum_s \int \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3} \delta(\omega - \omega_s(\mathbf{k})) \\g_D(\omega) &= 3 \int_{k < k_D} \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3} \delta(\omega - ck) \\&= \frac{3}{2\pi^2} \int_0^{k_D} k^2 dk \delta(\omega - ck) \\&= \begin{cases} \frac{3}{2\pi^2} \frac{\omega^2}{c^3}, & \omega < \omega_D; \\ 0, & \omega > \omega_D \end{cases}\end{aligned}$$



en donde $\omega_D = k_D c$.

Por tanto, con el modelo de Debye, sólo se puede asegurar cierto acuerdo en $g(\omega)$ a frecuencias en la vecindad de $\omega = 0$.

Propiedades elásticas y termodinámicas

Propiedades termodinámicas: densidad de estados fonónicos

En una forma similar, en el **modelo de Einstein** tenemos una división entre ramas acústicas y ópticas,

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

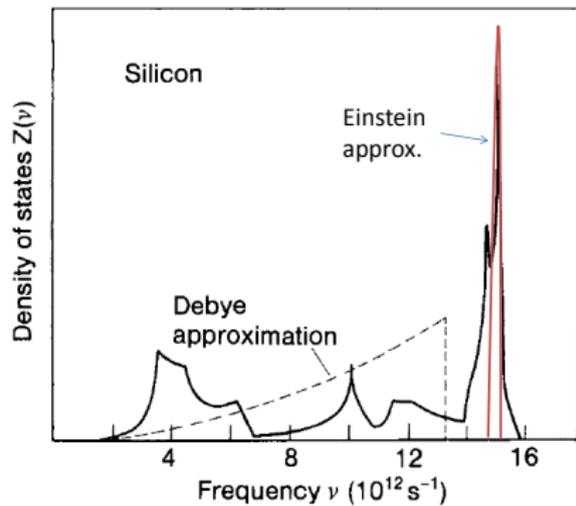
Acústicas

$$g_D = \frac{3}{2\pi^2} \frac{\omega^2}{c^3}, \quad \omega < \omega_D,$$

Ópticas

$$\begin{aligned} g_E(\omega) &= \int_{IBZ} \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3} \delta(\omega - \omega_E) \\ &= n\delta(\omega - \omega_E). \end{aligned}$$

Lo anterior da resultados razonables, considerando que el *width* de una rama óptica no es muy grande para el cálculo de $g_E(\omega)$.



Propiedades elásticas y termodinámicas

Propiedades termodinámicas: aproximación cuasi-armónica (QHA)

Para el cálculo de las propiedades termodinámicas de un cristal, se usa la expresión de la **energía libre de Gibbs** $G(T, P)$,

$$G(T, P) = F(T, V) + PV$$

en donde $F(T, V)$ es la **energía libre de Helmholtz** a una T y V dados, la cual puede ser expresada como,

$$F(T, V) = E(V) + F_{ph}(T, V)$$

siendo:

- $E(V)$: energía total del estado base,
- $F_{ph}(T, V)$: contribución proveniente de la vibración de los átomos: fonones.

Por tanto, los efectos de temperatura provendrán de la parte vibracional enteramente: $F_{ph}(T, V)$.

Propiedades elásticas y termodinámicas

Propiedades termodinámicas: aproximación cuasi-armónica (QHA)

El término de $E(V)$ puede ser extraído de un cálculo DFT estándar, mientras que $F_{ph}(T, V)$ se obtiene mediante la siguiente relación:

$$F_{ph}(T, V) = k_B T \int_0^\infty g(\omega) \ln \left[2 \operatorname{Senh} \left(\frac{\hbar \omega}{2k_B T} \right) \right] d\omega,$$

en donde $\omega = \omega(V)$ representa el espectro de frecuencias fonónicas dependientes del volumen.

Para el caso cuando $T \rightarrow 0$,

$$\lim_{T \rightarrow 0} F_{ph}(T, V) = ZPE = \int g(\omega) \frac{\hbar \omega}{2} d\omega$$

lo cual representa la **energía del punto cero**: ZPE.

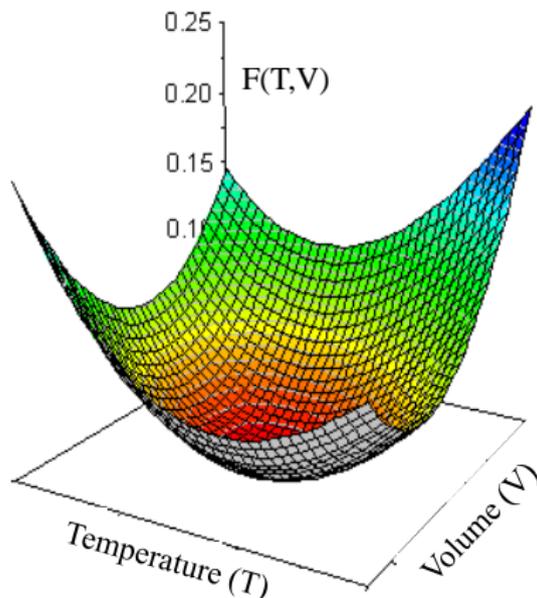
Propiedades elásticas y termodinámicas

Propiedades termodinámicas: aproximación cuasi-armónica (QHA)

Por tanto, para el cálculo de $F(T, V)$, necesitamos lo siguiente:

- (1) determinación de E para varios volúmenes (ctes. de red),
- (2) cálculo de ω para varios volúmenes (ctes. de red).

De esta manera, se obtiene un grid de puntos $\{F|(T, V)\}$ el cual se minimiza, obteniendo así la expresión para la **energía libre de Helmholtz**.



El procedimiento descrito anteriormente se conoce como **aproximación cuasi-armónica (QHA)**, y toma en cuenta efectos **anarmónicos** vía la dependencia de $F(T, V)$ en los parámetros de red.

Propiedades elásticas y termodinámicas

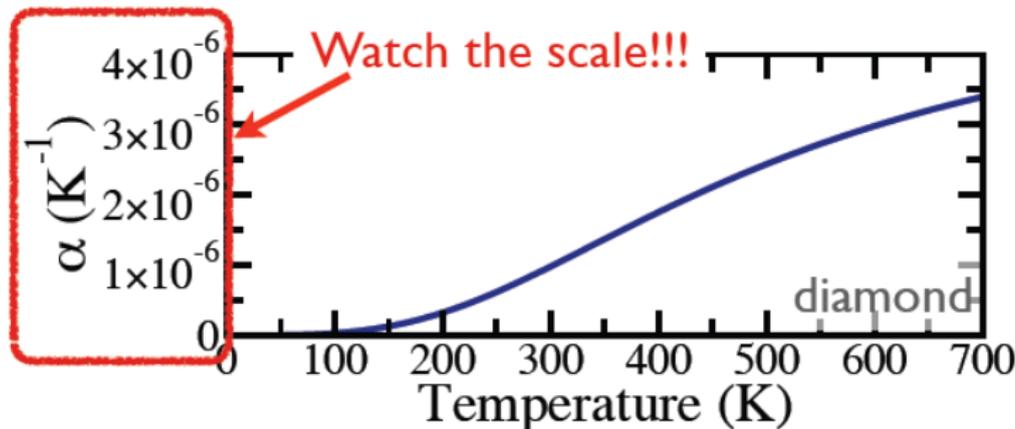
Propiedades termodinámicas: aproximación cuasi-armónica (QHA)

Una aplicación de QHA, es la obtención del **coeficiente de expansión térmica**: $\alpha(T)$, para ello se calcula lo siguiente:

$$F(a, T) = E(a) + F_{ph}(a, T),$$

para luego minimizar $F(a, T)$ para varios valores en el set de $\{T\}$, de tal manera que se obtiene $a(T)$, y finalmente:

$$\alpha(T) = \frac{1}{a} \frac{da}{dT}.$$



Propiedades elásticas y termodinámicas

Propiedades termodinámicas: aproximación cuasi-armónica (QHA)

Otra aplicación de QHA es el cálculo del **calor específico** mediante el uso de $F(T, V)$,

$$\begin{aligned}c_v(T) &= T \left. \frac{dS}{dT} \right|_V = -T \left. \frac{\partial^2 F}{\partial T^2} \right|_V \\ &= k_B \int g(\omega) \left(\frac{\hbar\omega}{k_B T} \right)^2 \frac{e^{\hbar\omega/k_B T}}{(e^{\hbar\omega/k_B T} - 1)^2}.\end{aligned}$$

