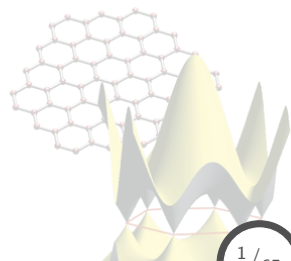
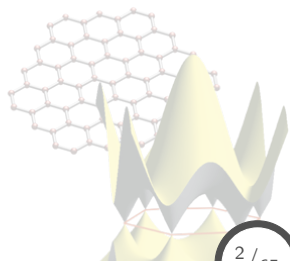


## 3. Vibraciones de la red y propiedades térmicas



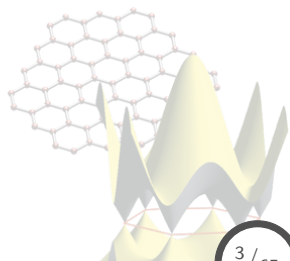
# Contenido: Tema 03

- 3. Vibraciones de la red y propiedades térmicas
  - 3.1 Fundamentos, aproximación armónica, modos vibracionales
  - 3.2 Cuantización de vibraciones de la red, momento del fonón, dispersión inelástica de neutrones
  - 3.3 Propiedades térmicas: capacidad calorífica fonónica, expansión térmica y conductividad térmica



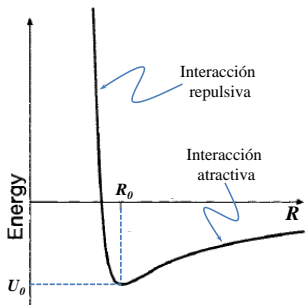
# Contenido: Tema 03

- 3. Vibraciones de la red y propiedades térmicas
  - 3.1 **Fundamentos, aproximación armónica, modos vibracionales**
  - 3.2 Cuantización de vibraciones de la red, momento del fonón, dispersión inelástica de neutrones
  - 3.3 Propiedades térmicas: capacidad calorífica fonónica, expansión térmica y conductividad térmica



# Fundamentos, aproximación armónica, modos vibracionales

## Fallas del modelo de la red estática



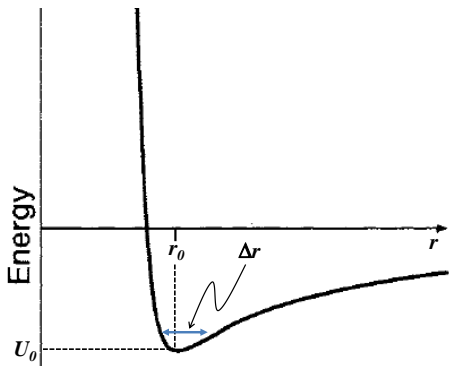
El **modelo de la red estática** ha servido para explicar muchos fenómenos, tal como algunas de las propiedades de equilibrio en metales y aislantes iónicos y moleculares, así como también propiedades de transporte.

Sin embargo, existen varias propiedades que no pueden ser explicadas con este modelo, por ejemplo:

- **Propiedades en el equilibrio:** Calor específico, energías de cohesión y densidad de equilibrio, expansión térmica.
- **Propiedades de transporte:** Tiempo de relajación electrónica, superconductividad.
- **Interacción de radiación con el sólido:** dispersión inelástica de la luz, dispersión de rayos  $x$ , dispersión de neutrones.

# Fundamentos, aproximación armónica, modos vibracionales

## Aproximación armónica: Pequeñas oscilaciones



Para considerar las **vibraciones de la red** en un modelo de estado sólido, se debe de analizar el comportamiento del potencial para zonas cercanas al mínimo:

$$\Delta r \ll r_0 \quad \forall \quad \Delta r = r - r_0.$$

Por tanto, expandiendo en Taylor el potencial alrededor del mínimo:

$$U(r) = U(r_0) + \Delta r \left( \frac{\partial U}{\partial r} \right)_{r_0} + \frac{1}{2} \Delta r^2 \left( \frac{\partial^2 U}{\partial r^2} \right)_{r_0} + \dots$$

# Fundamentos, aproximación armónica, modos vibracionales

## Aproximación armónica: Pequeñas oscilaciones

De la expansión anterior del potencial,

$$U(r) = U(r_0) + \Delta r \left( \frac{\partial U}{\partial r} \right)_{r_0} + \frac{1}{2} \Delta r^2 \left( \frac{\partial^2 U}{\partial r^2} \right)_{r_0} + \dots$$

se observa lo siguiente:

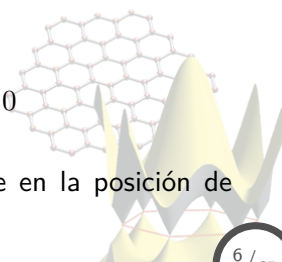
- El **término independiente** corresponde a la energía del sistema en equilibrio ( $\Delta r = 0$ ):

$$U^{eq} = U(r_0).$$

- El coeficiente del **término lineal**,

$$\left( \frac{\partial U}{\partial r} \right)_{r_0} \Rightarrow \left( \frac{\partial U}{\partial r} \right)_{r_0} \rightarrow 0$$

se elimina debido a que representa el gradiente en la posición de equilibrio.



# Fundamentos, aproximación armónica, modos vibracionales

## Aproximación armónica: Pequeñas oscilaciones

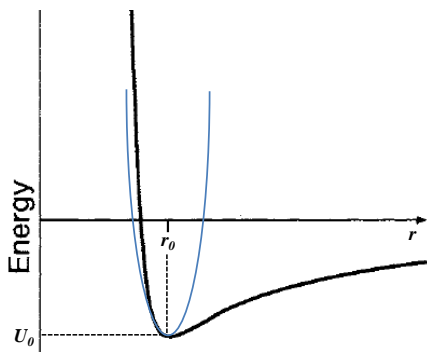
Por tanto, el potencial queda de la siguiente manera:

$$U(r) = U(r_0) + \frac{1}{2} \Delta r^2 \left( \frac{\partial^2 U}{\partial r^2} \right)_{r_0},$$

$$V(r) = \frac{1}{2} C u^2 \quad \forall \quad u = \Delta r.$$

en donde:

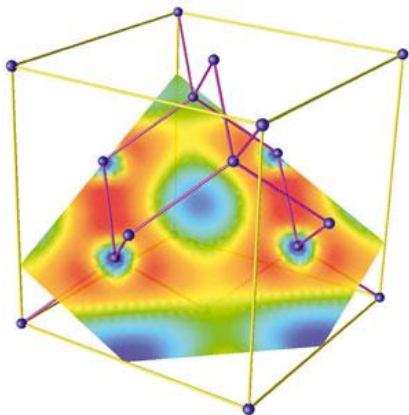
- $C = (\partial^2 U / \partial r^2)_{r_0}$  representa la **constante de acoplamiento**,
- $V(r) = U(r) - U(r_0)$  es el **potencial armónico** del sistema que se está analizando.



A esta aprox. del potencial se le conoce como la **aproximación armónica**, debido a su dependencia cuadrática en la coord. de posición.

# Fundamentos, aproximación armónica, modos vibracionales

## Aproximación adiabática



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

## Aproximación adiabática

Considerando que los iones ( $10^5 \text{ cm/s}$ ) se mueven mucho más lento que los electrones ( $10^8 \text{ cm/s}$ ), entonces 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.

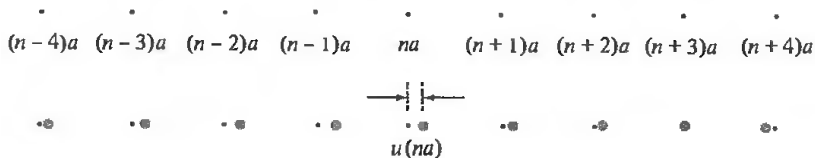
Por tanto, la energía total, como función de la posición de todos los iones, juega el papel de un potencial para el movimiento atómico.



# Fundamentos, aproximación armónica, modos vibracionales

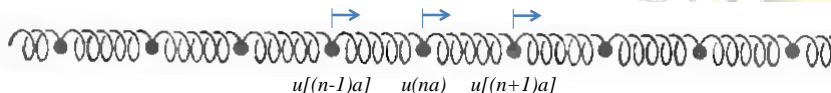
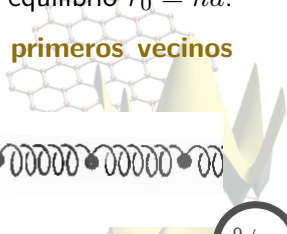
## Modos vibracionales de una red monoatómica lineal

Considerando una **cadena monoatómica lineal**, se desean calcular las frecuencias a las que vibran los átomos que la forman en términos del vector de onda que las describe,



donde  $u(na) = r - na$  será el **desplazamiento** en la dirección longitudinal del  $n$ -ésimo ión, alrededor de la posición de equilibrio  $r_0 = na$ .

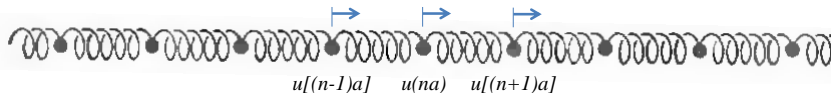
En este caso, se toman en cuenta interacciones a **primeros vecinos** solamente, con una interacción tipo **armónica**:



# Fundamentos, aproximación armónica, modos vibracionales

## Modos vibracionales de una red monoatómica lineal

Por tanto, para el modelo de interacción propuesto anteriormente,



la energía potencial del sistema quedará como,

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

con lo cual es posible plantear y resolver ecuación de movimiento de la ***n*-ésima** partícula sujeta a este potencial:

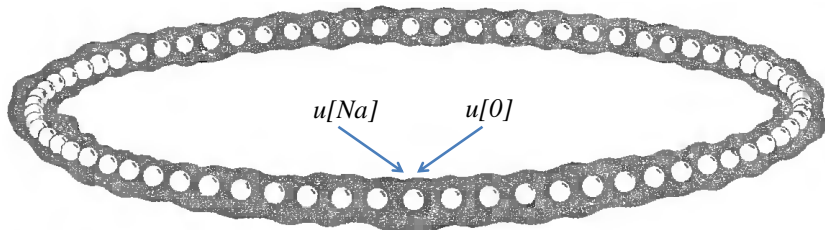
$$M \frac{d^2 u[na]}{dt^2} = - \frac{\partial V}{\partial u[na]} = C \{u[(n-1)a] + u[(n+1)a] - 2u[na]\}.$$

# Fundamentos, aproximación armónica, modos vibracionales

## Modos vibracionales de una red monoatómica lineal

Una vez obtenida la ecuación de movimiento, el siguiente paso será resolverla, y para ello se deben de definir las condiciones de frontera **periódicas** del sistema:<sup>1</sup>

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



<sup>1</sup>Condiciones periódicas de Born-von Karman

# Fundamentos, aproximación armónica, modos vibracionales

## Modos vibracionales de una red monoatómica lineal

Debido a la forma de la ecuación de movimiento,

$$M \frac{d^2 u[na]}{dt^2} = C \{u[(n-1)a] + u[(n+1)a] - 2u[na]\},$$

se propone una solución del tipo:

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

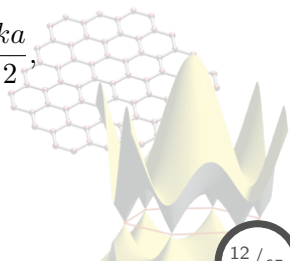
en donde se deben de determinar  $A$ ,  $k$ , y  $\omega$ .

Sustituyendo la sol. propuesta en la ecuación de movimiento se obtiene la siguiente relación para  $\omega$ ,

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

con lo cual se deduce la **relación de dispersión**:

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



# Fundamentos, aproximación armónica, modos vibracionales

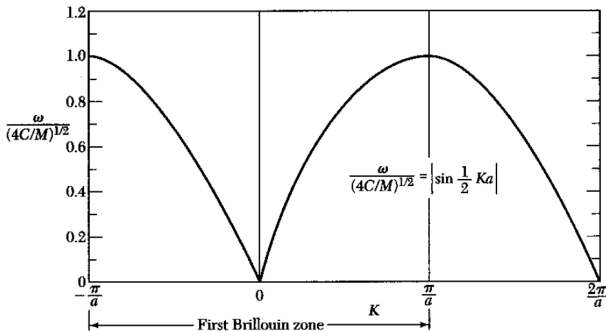
Modos vibracionales de una red monoatómica lineal: Relación de dispersión

Para determinar los valores permitidos de  $k$ , se analizan las **condiciones de frontera**:

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

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

por tanto, el periodo de la **primera zona de Brillouin** será  $2\pi/a$ , en donde  $k \in [-\pi/a, \pi/a]$ , con una **relación de dispersión**  $\omega(k)$ :



# Fundamentos, aproximación armónica, modos vibracionales

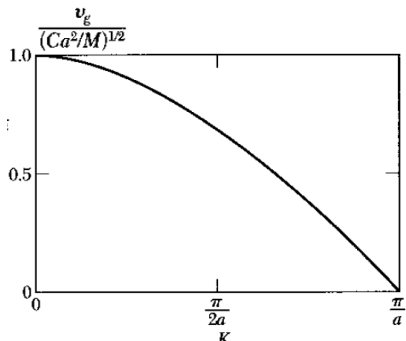
Modos vibracionales de una red monoatómica lineal: Velocidad de grupo

**Velocidad de grupo:** Vel. de transmisión de un paquete de ondas,

$$v_g = \frac{d\omega}{dk} \quad \Leftarrow \quad \text{vel. de propagación de energía en el medio.}$$

Calculando por tanto la velocidad de grupo para la cadena lineal,

$$\omega(k) = 2\sqrt{\frac{C}{M}} \left| \text{Sen} \frac{ka}{2} \right| \quad \Rightarrow \quad v_g = \frac{d\omega}{dk} = a\sqrt{\frac{C}{M}} \left| \text{Cos} \frac{ka}{2} \right|.$$



En la frontera ( $k = \pi/a$ )  $v_g = 0$ , lo que indica que **no existe** transmisión, debido a que se trata de una onda **estacionaria**:

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

$$u[na, t]_{k=\frac{\pi}{a}} = (-1)^n Ae^{-2i\sqrt{C/M}t}.$$

# Fundamentos, aproximación armónica, modos vibracionales

Modos vibracionales de una red monoatómica lineal: Velocidad de grupo

Analizando el comportamiento de la velocidad de grupo para el límite de **longitud de onda larga**:

$$\lambda \propto \frac{1}{k} \quad \text{if } \lambda \gg 0 \Rightarrow k \ll \pi/a,$$

$$\therefore v_g = a \sqrt{\frac{C}{M}} \left| \cos \frac{ka}{2} \right| \quad \text{pero } \cos \frac{ka}{2} \approx 1 \quad \forall k \ll \pi/a,$$

$$\Rightarrow v_g = a \sqrt{\frac{C}{M}} = \text{cte.} \quad \text{es decir, } v_g \text{ es } \mathbf{\textit{independiente}} \text{ de } \omega.$$

Ahora, en un sólido la **vel. del sonido** se define como  $v_s = \omega/k \Rightarrow$  calculando para el límite de longitud de onda larga ( $k \ll \pi/a$ ):

$$v_s = \frac{2}{k} \sqrt{\frac{C}{M}} \left| \sin \frac{ka}{2} \right| \quad \text{donde } \sin \frac{ka}{2} \approx \frac{ka}{2} \Rightarrow v_s = a \sqrt{\frac{C}{M}},$$

es decir, en el límite de  $k \ll \pi/a$ ,  $v_g$  y  $v_s$  **coinciden**.

# Fundamentos, aproximación armónica, modos vibracionales

## Modos vibracionales de una red monoatómica lineal: Velocidad de grupo

Lo demostrado anteriormente,  $v_g = v_s$ , para el límite de long. de onda larga, indica que  $v_g$  es la **vel. del sonido**<sup>2</sup> para un medio **discreto**.

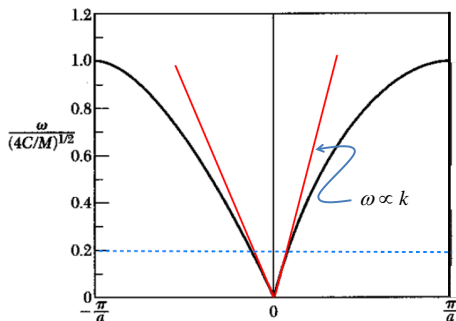
Debido a ello, es que la región en  $\omega$  correspondiente a  $k \ll \pi/a$  se le conoce como la región del **audible**.

Obteniendo  $\omega(k)$  en ese límite:

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

$$\omega(k) \approx k\sqrt{\frac{a^2 C}{M}},$$

$$\forall \text{ Sen} \frac{ka}{2} \approx \frac{ka}{2}.$$



Por tanto,  $\omega$  es proporcional a  $k$  en la región del **audible**, es decir, a **bajas frecuencias**.

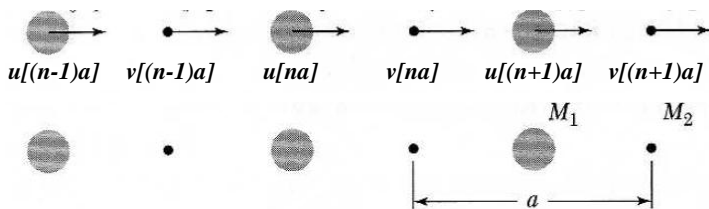
<sup>2</sup>En ese límite.



# Fundamentos, aproximación armónica, modos vibracionales

## Modos vibracionales de una red diatómica lineal

Considerando una cadena lineal **diatómica**,



cuya base consta de **dos átomos**, con una **cte. de acoplamiento**  $C$  entre los átomos adyacentes, y tomando en cuenta sólo interacciones a **primeros vecinos**,

$$V = \frac{C}{2} \sum_n \left[ \{u[na] - v[na]\}^2 + \{v[na] - u[(n+1)a]\}^2 \right],$$

en donde ahora existen **dos** términos en la expresión general del potencial, debido a la definición de la base.

# Fundamentos, aproximación armónica, modos vibracionales

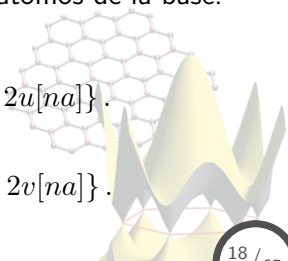
## Modos vibracionales de una red diatómica lineal

Expandiendo el potencial para la cadena diatómica:

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

Planteando ahora las ecs. de movimiento para los átomos de la base:

$$\begin{aligned} M_1 \ddot{u}[na] &= -\nabla_u V, \\ \Rightarrow M_1 \ddot{u}[na] &= C \{v[n-1]a + v[na] - 2u[na]\}, \\ M_2 \ddot{v}[na] &= -\nabla_v V, \\ \Rightarrow M_2 \ddot{v}[na] &= C \{u[n+1]a + u[na] - 2v[na]\}. \end{aligned}$$



# Fundamentos, aproximación armónica, modos vibracionales

## Modos vibracionales de una red diatómica lineal

Debido a la forma de las ecs. de movimiento, se proponen soluciones oscilatorias para cada uno de los desplazamientos:

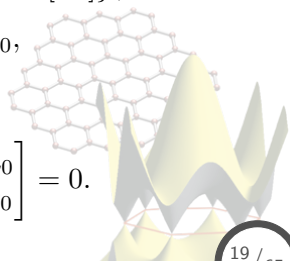
$$u[na, t] = u_0 e^{i(kna - \omega t)}, \quad v[na, t] = v_0 e^{i(kna - \omega t)}.$$

Sustituyendo tales soluciones en las ecs. de movimiento se obtiene:

$$\begin{aligned} M_1 \ddot{u}[na] &= C \{v[n-1]a + v[na] - 2u[na]\}, \\ \Rightarrow -\omega^2 M_1 u_0 &= C (1 + e^{-ika}) v_0 - 2C u_0, \\ M_2 \ddot{v}[na] &= C \{u[n+1]a + u[na] - 2v[na]\}, \\ \Rightarrow -\omega^2 M_2 v_0 &= C (1 + e^{ika}) u_0 - 2C v_0, \end{aligned}$$

lo cual forma un set de ecuaciones lineales:

$$\begin{bmatrix} 2C - M_1 \omega^2 & -C(1 + e^{-ika}) \\ -C(1 + e^{ika}) & 2C - M_2 \omega^2 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} u_0 \\ v_0 \end{bmatrix} = 0.$$



# Fundamentos, aproximación armónica, modos vibracionales

## Modos vibracionales de una red diatómica lineal

Para que el sistema de ecuaciones anterior tenga solución, el determinante debe anularse,

$$\begin{vmatrix} 2C - M_1\omega^2 & -C(1 + e^{-ika}) \\ -C(1 + e^{ika}) & 2C - M_2\omega^2 \end{vmatrix} = 0,$$
$$\Rightarrow M_1M_2\omega^4 - 2C(M_1 + M_2)\omega^2 + 2C^2(1 - \text{Cos } ka) = 0.$$

Resolviendo la ec. anterior para  $\omega^2$  se obtiene:

$$\omega^2 = \frac{C}{M_1M_2} \left\{ (M_1 + M_2) \pm \left[ M_1^2 + M_2^2 + 2M_1M_2\text{Cos } ka \right]^{1/2} \right\},$$

en donde se tendrán **dos soluciones**:

$$\omega_1(k) = \left[ \omega^2(+)^{1/2} \right], \quad \omega_2(k) = \left[ \omega^2(-)^{1/2} \right],$$

las cuales representan la **relación de dispersión** para el sistema, con dos diferentes **ramas**:  $\omega_1(k)$  y  $\omega_2(k)$ .

# Fundamentos, aproximación armónica, modos vibracionales

## Modos vibracionales de una red diatómica lineal

Calculando los valores extremos de la **relación de dispersión**,

- $k = 0$

$$\omega_1 = \sqrt{2C \left( \frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right)},$$

$$\omega_2 = 0.$$

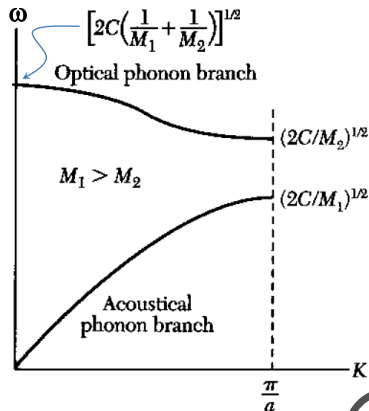
- $k \ll \pi/a$

$$\omega_1 = \sqrt{2C \left( \frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right)},$$

$$\omega_2 = \sqrt{\frac{C}{2(M_1 + M_2)}} ka.$$

- $k = \pi/a$

$$\omega_1 = \sqrt{\frac{2C}{M_2}}, \quad \omega_2 = \sqrt{\frac{2C}{M_1}}.$$



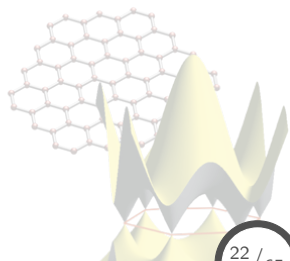
# Contenido: Tema 03

## 3. Vibraciones de la red y propiedades térmicas

3.1 Fundamentos, aproximación armónica, modos vibracionales

3.2 Cuantización de vibraciones de la red, momento del fonón, dispersión inelástica de neutrones

3.3 Propiedades térmicas: capacidad calorífica fonónica, expansión térmica y conductividad térmica



# Cuantización de vibraciones de la red, momento del fonón

## Cuantización de las vibraciones de la red

Las **excitaciones** en sólido se clasifican de la siguiente manera:

- **Partículas**: fotón, electrón, núcleos atómicos, etc.
- **Cuasi-partículas**: ondas elásticas (fonón), ondas de espín (magnón), polarón ( $e^- + \text{fonón}$ ), etc.

Haciendo un símil con las propiedades del fotón, es posible caracterizar al **fonón** en una red cristalina:

Excitación	Nombre	Energía	Momento
Onda electromagnética ( $\nu$ )	fotón	$\hbar\nu$	$\hbar\mathbf{k}$
Vibración de la red ( $\omega$ )	fonón	$\hbar\omega$	$\hbar\mathbf{q}$

En donde el espectro de energías fonónico es **cuantizado**:

$$\varepsilon_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega \quad \forall n \in \mathbb{Z}^+,$$

lo cual representa el espectro de niveles para un **oscilador armónico**

# Cuantización de vibraciones de la red, momento del fonón

## Cuantización de las vibraciones de la red

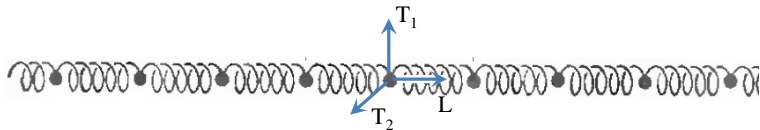
La **discretización** de los niveles de energía se obtiene considerando la naturaleza **cuántica** de la interacción:

$$\hat{H} = \sum_{n=1}^N \left[ \frac{1}{2M} p_n^2 + \frac{C}{2} (u_n - u_{n+1})^2 \right],$$

en donde las condiciones del modelo son:

- Sistema **unidimensional** con una base **monoatómica**.
- $N$  partículas conectadas por **constantes de acoplamiento**  $C$  y **parámetro de red**  $a$ .
- $u_n = u[na]$ , con condiciones de frontera **periódicas**:  $u_N = u_0$ ,  $u_{N+1} = u_1$ .

Finalmente, se pueden considerar vibraciones **longitudinales**  $L$  y **transversales**  $T_1$  y  $T_2$ ,





# Cuantización de vibraciones de la red, momento del fonón

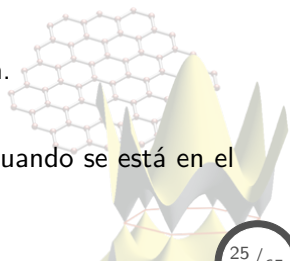
## Cuantización de las vibraciones de la red

Al tomar en cuenta las consideraciones anteriores, el Hamiltoniano se describe mediante la siguiente expresión,

$$\hat{H} |n_q\rangle = \sum_q \hbar\omega_q \left( \frac{1}{2} + \hat{n}_q \right) |n_q\rangle = \sum_q \hbar\omega_q \left( \frac{1}{2} + n_q \right) |n_q\rangle,$$
$$\Rightarrow \hat{H} |n_q\rangle = \sum_q \epsilon_q |n_q\rangle \quad \forall \quad \epsilon_q = \hbar\omega_q \left( \frac{1}{2} + n_q \right),$$

donde se tiene que:

- $\hat{n}_q$  representa al operador de **ocupación**.
- $|n_q\rangle$  establece el **estado** cuántico que se analiza.
- $n_q$  es propiamente el **nivel** estudiado.
- La **energía de punto cero** representa el caso cuando se está en el nivel más bajo:  $\epsilon_q(n_q = 0) = \hbar\omega_q/2$ .



# Cuantización de vibraciones de la red, momento del fonón

## Momento del fonón

Un **fonón** es caracterizado por:

- **Frecuencia**  $\omega$ .
- **Vector de onda**  $\mathbf{q}$ , el cual se relaciona con el **momento**  $\mathbf{p} = \hbar\mathbf{q}$ .

Para identificar la naturaleza del momento del fonón, se calcula el momento **físico**:

$$p = M \frac{d}{dt} \sum_{n=0}^{N-1} u_n = M \frac{du}{dt} \sum_{n=0}^{N-1} e^{iqna} \quad \forall \quad u_n = u_0 e^{i(qna - \omega t)} = u(t) e^{iqna},$$

$$\text{sin embargo: } \sum_{n=0}^{N-1} x^n = \frac{1 - x^N}{1 - x} \Rightarrow p = M \frac{du}{dt} \frac{1 - e^{iqaN}}{1 - e^{iqa}},$$

en donde los valores permitidos son  $q = 2\pi m/Na \quad \forall \quad m \in \mathbb{Z}$ :

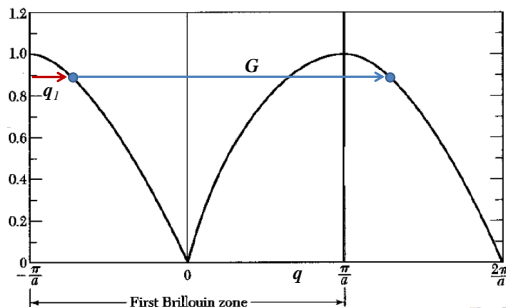
$$p = M \frac{du}{dt} \frac{1 - e^{i2\pi m}}{1 - e^{i2\pi m/N}} = 0.$$

Cuando  $q = 0$  (modos acústicos), se tiene  $p \neq 0$ , ya que se trata de un movimiento de **traslación** y no de vibración.

# Cuantización de vibraciones de la red, momento del fonón

## Momento del fonón

Por tanto, se demuestra que los **fonones** no portan un momento físico como tal, sin embargo sí poseen un momento  $\hbar\mathbf{q}$ ,<sup>3</sup> el cual se conoce como **momento cristalino**.



Para un fonón arbitrario  $\mathbf{q}$ , éste siempre se puede definir dentro de la **IBZ** ( $\mathbf{q}_1 \in \text{IBZ}$ ), mediante el uso del **vector de onda recíproco G**,

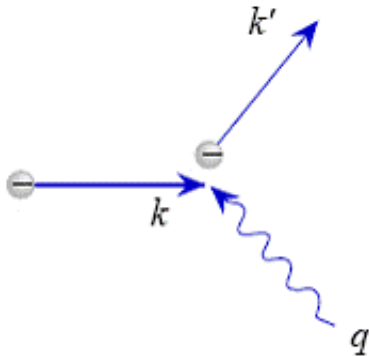
$$\mathbf{q} = \mathbf{q}_1 + n\mathbf{G} \quad \forall n \in \mathbb{Z}.$$

<sup>3</sup>Cuando hay interacción con otras partículas.

# Cuantización de vibraciones de la red, momento del fonón

## Dispersión inelástica

Considerando el proceso de **dispersión inelástica** de una partícula por las vibraciones de la red (fonones),



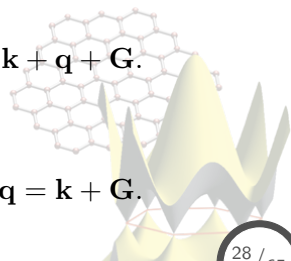
$k \rightarrow$  incidente,  
 $k' \rightarrow$  dispersada,  
 $q \rightarrow$  fonón.

- **Absorción**

$$k' = k + q + G.$$

- **Emisión**

$$k' + q = k + G.$$



# Cuantización de vibraciones de la red, momento del fonón

## Dispersión inelástica: Medición de fonones

Fuente de dispersión	$k$	$E$	$\Delta E$
Fonones	$q$	1 – 100 meV	1 – 100 meV
Luz (región visible)	$\sim 10^{-3}q$	–	–
Rayos $X$	$q$	$10^4$ eV	$\sim 1$ eV
Neutrones	$q$	0.1 – 1 eV	$\sim 1$ meV

### Raman (luz en la región del visible)

Debido a que el máximo vector de onda que se puede obtener es del orden de  $10^{-3}q$ , sólo puede ser usado para escanear vibraciones de la red muy **cercanas** al centro de la IBZ ( $\sim q = 0$ ).

### Rayos $X$

Para llegar a la región de meV, se debe **monocromar** la fuente:

$$\lambda = 2d \text{Sen } \theta \Rightarrow \Delta\lambda = 2\Delta d \text{Sen } \theta + 2d\Delta\theta \text{Cos } \theta,$$
$$\frac{\Delta\lambda}{\lambda} = -\frac{\Delta E}{E} = \frac{\Delta d}{d} + \Delta\theta \text{Ctg } \theta.$$

# Quantización de vibraciones de la red, momento del fonón

Dispersión inelástica: Medición de fonones

## Rayos X

Para poder utilizar rayos X para medir fonones, se debe de tener:

$$\frac{\Delta E}{E} = \frac{10^{-3}\text{eV}}{10^4\text{eV}} \sim 10^{-7} \quad \Rightarrow \quad \frac{\Delta\lambda}{\lambda} \sim 10^{-7} !!$$

Para obtener aberturas tan **pequeñas**, se necesitan fuentes de **alta** intensidad (radiación de sincrotrón), además de monocristales de alta pureza.

## Neutrones

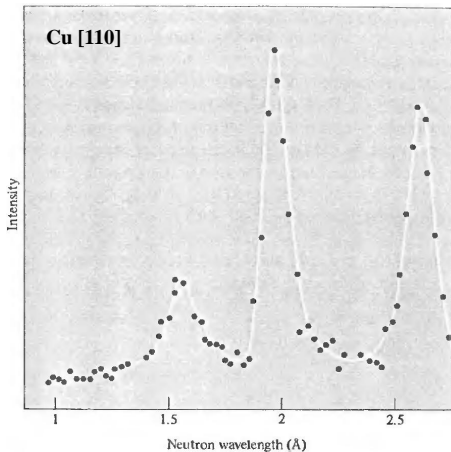
En este caso se tienen condiciones mas realistas:

$$\frac{\Delta E}{E} = \frac{10^{-3}\text{eV}}{0.1 - 1\text{eV}} \sim 10^{-2} - 10^{-3} \quad \Rightarrow \quad \frac{\Delta\lambda}{\lambda} \sim 10^{-2} - 10^{-3},$$

en donde tales intensidades pueden ser obtenidas por **neutrones térmicos** ( $T \approx 400$  K) generados por reactores.

# Cuantización de vibraciones de la red, momento del fonón

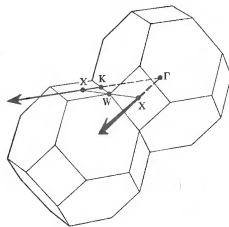
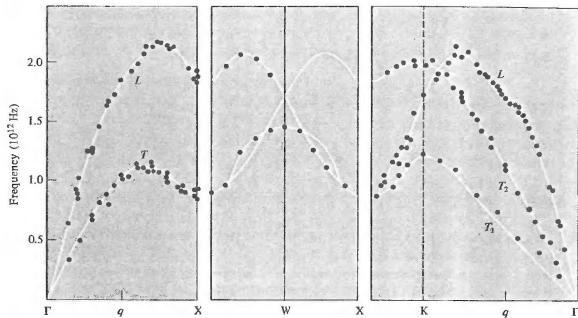
## Dispersión inelástica de neutrones (INS)



La medición se realiza para un punto del espacio  $q$  de una dirección de alta simetría determinada, registrando la intensidad y longitud de onda del haz de neutrones dispersados.

# Cuantización de vibraciones de la red, momento del fonón

Dispersión inelástica de neutrones (INS): Pb (fcc)



1 THz = 4.15 meV

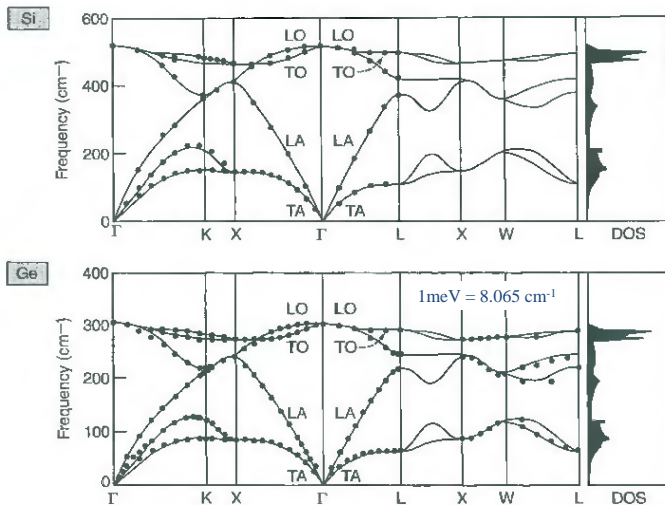
Para Pb en la geometría fcc (face-centered-cubic) se tiene un sistema **tridimensional** con una base de **un átomo**, por tanto:

- 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  $[100]$ .



# Quantización de vibraciones de la red, momento del fonón

Dispersión inelástica de neutrones (INS): Si (diamond) & Ge (diamond)



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].

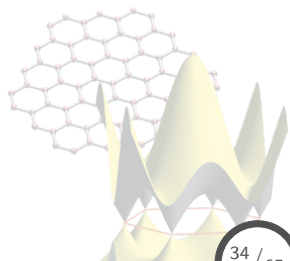
# Contenido: Tema 03

## 3. Vibraciones de la red y propiedades térmicas

3.1 Fundamentos, aproximación armónica, modos vibracionales

3.2 Cuantización de vibraciones de la red, momento del fonón, dispersión inelástica de neutrones

3.3 Propiedades térmicas: capacidad calorífica fonónica, expansión térmica y conductividad térmica



# Propiedades térmicas

## Capacidad calorífica térmica

En general, la **capacidad calorífica**<sup>4</sup> tiene diferentes contribuciones:

$$C_{cal} = C_{elec} + C_{red} + C_{mag} + \dots$$

$C_{elec}$  proveniente del gas de electrones (electrones de valencia).

$C_{red}$  contribución de las vibraciones de la red (fonones).

$C_{mag}$  contribución de naturaleza magnética<sup>5</sup>.

En sólidos, el **calor específico** (a vol. cte.) se define como,

$$C_V = \left( \frac{dU}{dT} \right)_V \quad \forall \quad U = U_{eq} + U_{red},$$

donde  $U_{red}$ , a una temperatura  $T$ , se puede escribir como:

$$U_{red} = \sum_{\mathbf{q}} \sum_s U_{\mathbf{q},s} = \sum_{\mathbf{q}} \sum_s \left[ \langle n_{\mathbf{q},s} \rangle + \frac{1}{2} \right] \hbar \omega_{\mathbf{q},s}$$

siendo  $\langle n_{\mathbf{q},s} \rangle$  el promedio de la ocupación de fonones de vector  $\mathbf{q}$  y rama  $s$  en **equilibrio térmico**.

<sup>4</sup>Conocida también como **calor específico**.

<sup>5</sup>Órdenes de magnitud menor que los otros términos.

# Propiedades térmicas

## Capacidad calorífica térmica

Para calcular el promedio en equilibrio térmico de  $\langle n_{q,s} \rangle$ , se utiliza la expresión de la energía interna de un cristal armónico, la cual viene dada como:

$$U_{red} = \frac{\sum_n \epsilon_n e^{-\beta \epsilon_n}}{\sum_n e^{-\beta \epsilon_n}} \quad \forall \quad \beta = \frac{1}{k_B T},$$

en donde  $\epsilon_n$  es la energía del  $n$ -ésimo estado del cristal, la cual se obtiene de resolver el Hamiltoniano del sistema de  $N$  osciladores cuánticos:

$$H_{arm} = \sum_{\mathbf{q},s} \hbar \omega_{\mathbf{q},s} \left( \frac{1}{2} + \hat{n}_{\mathbf{q},s} \right).$$

El resultado es el **espectro de energía** para el cristal:

$$\epsilon_{\mathbf{q},s} = \left( n_{\mathbf{q},s} + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega_{\mathbf{q},s} \quad \forall \quad E = \sum_{\mathbf{q},s} \epsilon_{\mathbf{q},s}.$$

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

# Propiedades térmicas

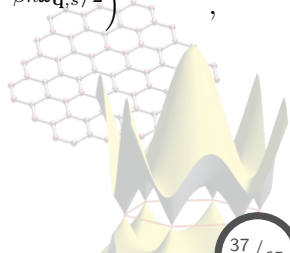
## Capacidad calorífica térmica

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

$$U_{red} = \frac{\sum_n \epsilon_n e^{-\beta \epsilon_n}}{\sum_n e^{-\beta \epsilon_n}} = -\frac{\partial f}{\partial \beta}, \quad \forall f = \ln \left( \sum_n e^{-\beta \epsilon_n} \right).$$

Para evaluar  $f$ , se desarrolla el término de la sumatoria,

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



# Propiedades térmicas

## Capacidad calorífica térmica

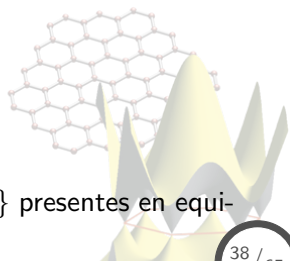
Con la expresión anterior, se calcula la **energía interna**  $U_{red}$ ,

$$\begin{aligned}U_{red} &= -\frac{\partial f}{\partial \beta} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln \left[ \prod_{\mathbf{q},s} \frac{e^{-\beta \hbar \omega_{\mathbf{q},s}/2}}{1 - e^{-\beta \hbar \omega_{\mathbf{q},s}}} \right], \\&= -\frac{\partial}{\partial \beta} \sum_{\mathbf{q},s} \left[ \ln \left( e^{-\beta \hbar \omega_{\mathbf{q},s}/2} \right) - \ln \left( 1 - e^{-\beta \hbar \omega_{\mathbf{q},s}} \right) \right], \\&= \sum_{\mathbf{q},s} \hbar \omega_{\mathbf{q},s} \left[ 1/2 + \frac{1}{e^{\beta \hbar \omega_{\mathbf{q},s}} - 1} \right], \\&= \sum_{\mathbf{q},s} \hbar \omega_{\mathbf{q},s} [1/2 + \langle n_{\mathbf{q},s} \rangle],\end{aligned}$$

en donde se ha definido  $\langle n_{\mathbf{q},s} \rangle$ :

$$\langle n_{\mathbf{q},s} \rangle = \frac{1}{e^{\beta \hbar \omega_{\mathbf{q},s}} - 1},$$

como el número promedio de fonones de tipo  $\{\mathbf{q}, s\}$  presentes en equilibrio térmico a una temperatura  $T$  dada.



# Propiedades térmicas

## Capacidad calorífica térmica

A la expresión de la energía interna **vibracional** se incluye el término de **equilibrio**  $U^{eq}$ , para obtener la expresión de energía total,

$$U = U_{eq} + U_{red} = U_{eq} + \sum_{\mathbf{q},s} \frac{1}{2} \hbar \omega_{\mathbf{q},s} + \sum_{\mathbf{q},s} \frac{\hbar \omega_{\mathbf{q},s}}{e^{\beta \hbar \omega_{\mathbf{q},s}} - 1}.$$

Se observa que en el límite  $T \rightarrow 0$ ,

$$\text{Cuántico: } \Rightarrow U_{T \rightarrow 0} = U_{eq} + \sum_{\mathbf{q},s} \frac{1}{2} \hbar \omega_{\mathbf{q},s},$$

$$\text{Clásico: } \Rightarrow U_{T \rightarrow 0} = U_{eq}.$$

Se tiene que la dif. viene del término que corresponde a las **vibraciones de punto cero**, las cuales son inexistentes en el caso clásico.

Por otro lado, considerando la **densidad de energía** como la energía de una celda unitaria, se tiene:

$$u = \frac{U}{V} \Rightarrow u = u_{eq} + \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{q},s} \frac{1}{2} \hbar \omega_{\mathbf{q},s} + \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{q},s} \frac{\hbar \omega_{\mathbf{q},s}}{e^{\beta \hbar \omega_{\mathbf{q},s}} - 1}.$$

# Propiedades térmicas

## Capacidad calorífica térmica

Con la expresión obtenida para la densidad de energía del sistema, se calcula el **calor específico**,  $c_V$ :

$$u = u_{eq} + \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{q},s} \frac{1}{2} \hbar \omega_{\mathbf{q},s} + \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{q},s} \frac{\hbar \omega_{\mathbf{q},s}}{e^{\beta \hbar \omega_{\mathbf{q},s}} - 1},$$
$$\Rightarrow c_V = \frac{\partial u}{\partial T} = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{q},s} \frac{\partial}{\partial T} \frac{\hbar \omega_{\mathbf{q},s}}{e^{\beta \hbar \omega_{\mathbf{q},s}} - 1}.$$

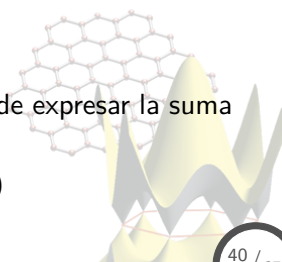
Se observa que para una función suave  $F(\mathbf{q})$ , en donde  $\mathbf{q}$  pertenece al volumen  $\Delta \mathbf{q} = 8\pi^3/V$ , se tiene:

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

por tanto, en el límite  $V \rightarrow \infty \Rightarrow \Delta \mathbf{q} \rightarrow 0$ , se puede expresar la suma como:

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

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



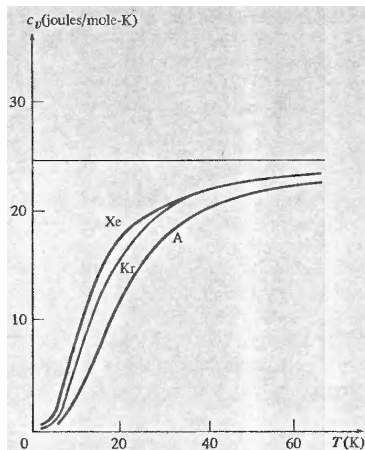


# Propiedades térmicas

## Capacidad calorífica térmica

Utilizando el enfoque anterior, se puede redefinir el calor específico,

$$c_v = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{q},s} \frac{\partial}{\partial T} \frac{\hbar\omega_{\mathbf{q},s}}{e^{\beta\hbar\omega_{\mathbf{q},s}} - 1} \Rightarrow c_v = \frac{\partial}{\partial T} \sum_s \int_{IBZ} \frac{d\mathbf{q}}{(2\pi)^3} \frac{\hbar\omega_s(\mathbf{q})}{e^{\beta\hbar\omega_s(\mathbf{q})} - 1}.$$



Observaciones experimentales:

1. **Altas  $T$** :  $c_v$  crece, tendiendo al valor cte. estimado por la ley de **Dulong & Petit** ( $c_v = 3nk_B$ ) sólo para  $T \approx 10^2 - 10^3$  K.
2. **Bajas  $T$** :  $c_v \propto T^3$ , muy por debajo del valor clásico ( $c_v = \text{cte}$ ), además de que  $c_v \rightarrow 0$  cuando  $T \rightarrow 0$ .

# Propiedades térmicas

## Capacidad calorífica térmica: Densidad de estados

La integral en  $\mathbf{q}$  de la expresión de  $c_v$  se puede cambiar a una integral en  $\omega$  considerando la **densidad de estados**,

$$D(\omega) = \frac{dn}{d\omega} \leftarrow \text{num. de estados con } \omega \text{ en un } \Delta\omega,$$
$$\Delta\mathbf{q} \leftarrow \text{num. de vectores de onda permitidos,}$$
$$\Rightarrow \Delta n = \frac{\Delta\mathbf{q}}{(2\pi/a)^3},$$
$$\therefore D(\omega) = \frac{d\mathbf{q}}{d\omega} \frac{1}{(2\pi/a)^3} \Rightarrow D(\omega)d\omega = \frac{V}{(2\pi)^3} d\mathbf{q}.$$

Por tanto, para  $c_v = C_v/V$ ,

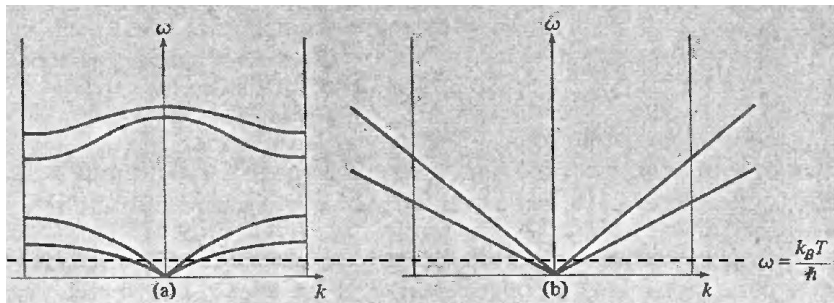
$$C_v = \frac{\partial}{\partial T} \sum_s \int_{IBZ} \frac{V d\mathbf{q}}{(2\pi)^3} \frac{\hbar\omega_s(\mathbf{q})}{e^{\beta\hbar\omega_s(\mathbf{q})} - 1},$$

$$C_v = \frac{\partial}{\partial T} \sum_s \int_{\omega} D_s(\omega) d\omega \frac{\hbar\omega_s}{e^{\beta\hbar\omega_s} - 1}.$$

# Propiedades térmicas

## Capacidad calorífica térmica: Modelo de Debye

Para calcular la **densidad de estados**  $D(\omega)$ , se aplica el **modelo de Debye**:  $\omega_s(\mathbf{q}) = v_s(\mathbf{q})q$ ,<sup>6</sup> en donde  $v_s(\mathbf{q})$  es la velocidad del sonido en el medio.



- La aproximación es adecuada en el rango de **bajas temperaturas**, en donde las frecuencias debe satisfacer:  $\omega_s(\mathbf{q}) \leq k_B T / \hbar$ .
- En esta aproximación no se toman en cuenta las **ramas ópticas**.

<sup>6</sup>Límite de longitud de onda larga.

# Propiedades térmicas

## Capacidad calorífica térmica: Modelo de Debye

De la expresión para el calor específico,

$$C_v = \frac{\partial}{\partial T} \sum_s \int_{\omega} D_s(\omega) d\omega \frac{\hbar\omega_s}{e^{\beta\hbar\omega_s} - 1} \quad \forall \quad D(\omega) = \frac{dn}{d\omega},$$

se observa que, bajo el **modelo de Debye**, se aplican las siguientes consideraciones:

- Se reemplazan todas las ramas del espectro por sólo **tres**, todas con la misma relación de dispersión:  $\omega = vq$ .
- La integral planteada para la IBZ es reemplazada por la integral en una **esfera de radio**  $q_D$  tal que:

$$N = \frac{\text{vol. esfera de radio } q_D}{\text{vol. IBZ}} = \frac{4\pi q_D^3/3}{(2\pi/a)^3} = \frac{q_D^3 V}{6\pi^2} = \frac{\omega_D^3 V}{6\pi^2 v^3},$$
$$\Rightarrow D(\omega) = \frac{dn}{d\omega} = \frac{\omega^2 V}{2\pi^2 v^3} \quad \forall \quad n = \frac{\omega^3 V}{6\pi^2 v^3},$$

en donde  $n$  es el número de estados en ese rango.

# Propiedades térmicas

## Capacidad calorífica térmica: Modelo de Debye

Tomando en cuenta lo anterior, la expresión del calor específico es:

$$C_v = \frac{\partial}{\partial T} \sum_s \int_{\omega} D_s(\omega) d\omega \frac{\hbar\omega_s}{e^{\beta\hbar\omega_s} - 1},$$
$$\therefore C_v = \frac{3V}{2\pi^2 v^3} \frac{\partial}{\partial T} \int_0^{\omega_D} \frac{\hbar\omega^3}{e^{\beta\hbar\omega} - 1} d\omega,$$

en donde se ha definido la **frecuencia de Debye** ( $\omega_D = vq_D$ ) como una medida de la máxima frecuencia fonónica presente en el sistema.

Para encontrar la expresión de la frecuencia de Debye, se aplica el **teorema de Levingston**:

$$N = \int_0^{\omega_D} D(\omega) d\omega = \int_0^{\omega_D} \frac{V\omega^2}{2\pi^2 v^3} d\omega = \frac{V\omega_D^3}{6\pi^2 v^3},$$
$$\Rightarrow \omega_D = v \left( \frac{6\pi^2 N}{V} \right)^{1/3},$$

en donde  $N$  es el número de modos acústicos en el sistema.

# Propiedades térmicas

## Capacidad calorífica térmica: Modelo de Debye

La expresión de  $C_v$  se puede describir de la sig. manera:

$$\begin{aligned}C_v &= \frac{3V}{2\pi^2 v^3} \frac{\partial}{\partial T} \int_0^{\omega_D} \frac{\hbar\omega^3}{e^{\beta\hbar\omega} - 1} d\omega, \\ &= \frac{3Vk_B}{2\pi^2} \left(\frac{k_B}{v\hbar}\right)^3 T^3 \int_0^{x_D} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx \quad \forall \quad x = \frac{\hbar\omega}{k_B T},\end{aligned}$$

en donde se ha utilizado,

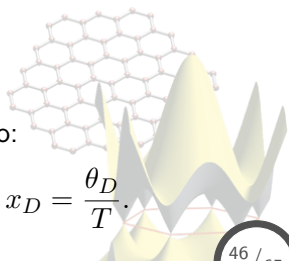
$$x_D = \frac{\hbar\omega_D}{k_B T} = \frac{\theta_D}{T},$$

lo cual define la **temperature de Debye**:

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

por tanto, el calor específico queda expresado como:

$$C_v = 9k_B N \left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3 \int_0^{x_D} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx \quad \forall \quad x_D = \frac{\theta_D}{T}.$$

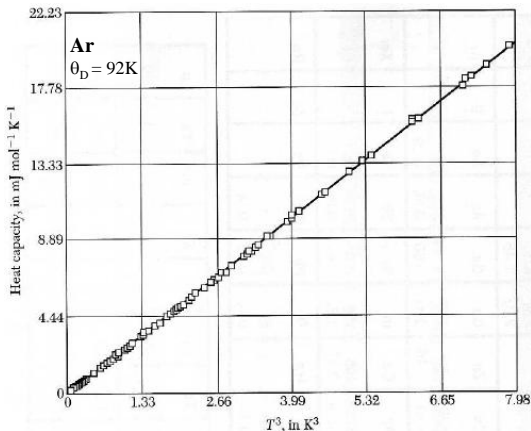


# Propiedades térmicas

Capacidad calorífica térmica: Límite a bajas temperaturas

A **bajas temperaturas**, la expresión de  $C_v$  en la aprox. de Debye es:

$$C_v = \frac{12\pi^4}{5} Nk_B \left( \frac{T}{\theta_D} \right)^3 \quad \forall T \leq \frac{\theta_D}{50}.$$

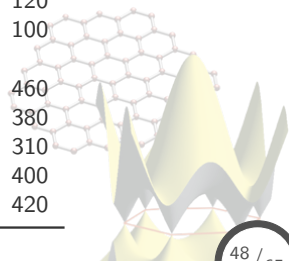


# Propiedades térmicas

Capacidad calorífica térmica: Temperatura de Debye

Temperatura de Debye de algunos elementos:

Elemento	$\Theta_D$ (K)	Elemento	$\Theta_D$ (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



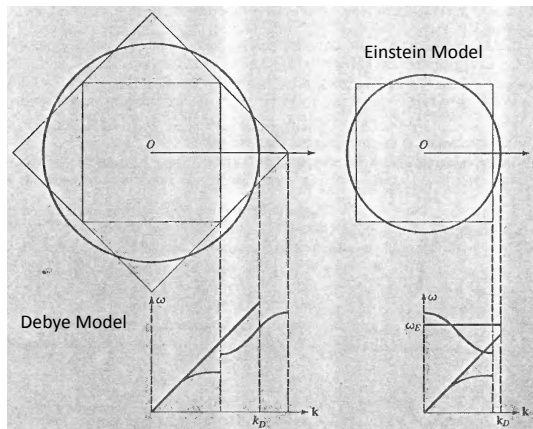


# Propiedades térmicas

## Capacidad calorífica térmica: Modelo de Einstein

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

- **Acústicas**: Utiliza el modelo de Debye **sólo** para estas 3 ramas.
- **Ópticas**: Reemplaza la frec. de cada una por una frec.  $\omega_E$  que es independiente de  $\mathbf{q}$ .



# Propiedades térmicas

## Capacidad calorífica térmica: Modelo de Einstein

Por tanto, ahora  $C_v$  tendrá dos contribuciones,

- **Acústica**: Dada por la relación en el **modelo de Debye**.
- **Óptica**: Se considera que todos los modos ( $3N$ ) contribuyen con la **misma frecuencia**  $\omega_E$  a la energía vibracional:

$$D_s(\omega) = \delta(\omega_s - \omega_E).$$

Por tanto, la energía vibracional de la parte óptica queda como:

$$U_{vib}^{opt} = \sum_{\mathbf{q},s} \frac{\hbar\omega_{\mathbf{q},s}}{e^{\beta\hbar\omega_{\mathbf{q},s}} - 1} = \sum_{s=1}^{3N} \int_{\omega} D_s(\omega) \frac{\hbar\omega_s}{e^{\beta\hbar\omega_s} - 1},$$

$$\therefore U_{vib}^{opt} = \frac{3N\hbar\omega_E}{e^{\beta\hbar\omega_E} - 1},$$

$$\Rightarrow C_v = \frac{\partial U_{vib}^{opt}}{\partial T} = 3Nk_B \left( \frac{\hbar\omega_E}{k_B T} \right)^2 \frac{e^{\beta\hbar\omega_E}}{(e^{\beta\hbar\omega_E} - 1)^2},$$

$$C_v = 3Nk_B \left( \frac{\theta_E}{T} \right)^2 \frac{e^{\beta\hbar\omega_E}}{(e^{\beta\hbar\omega_E} - 1)^2} \quad \forall \quad \theta_E = \frac{\hbar\omega_E}{k_B}.$$

# Propiedades térmicas

## Capacidad calorífica térmica: Modelo de Einstein

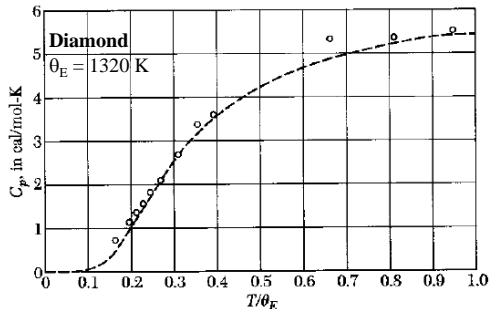
De la expresión de  $C_v$  en el **modelo de Einstein**,

$$C_v = 3Nk_B \left( \frac{\theta_E}{T} \right)^2 \frac{e^{\beta\hbar\omega_E}}{(e^{\beta\hbar\omega_E} - 1)^2},$$

analizando el comportamiento a diferentes temperaturas:

**Altas temperaturas** ( $T \gg \theta_E$ )  $\Rightarrow C_v \approx 3Nk_B$ ,

**Bajas temperaturas** ( $T \ll \theta_E$ )  $\Rightarrow C_v \propto (\theta_E/T)^2 e^{-\beta\hbar\omega_E}$ .



Se sabe que el límite de  $C_v$  a **bajas temperaturas** es:

$$C_v \approx T^3,$$

indicando la aplicabilidad del modelo de Einstein sólo a la **región óptica** del espectro.

# Propiedades térmicas

## Densidad de estados fonónicos

De manera frecuente se pueden encontrar expresiones de propiedades que dependen de la dinámica de la red<sup>7</sup> que tienen la siguiente forma,

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

por lo que es conveniente reducirlas a integrales que dependan de la frecuencia unicamente,

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

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

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

---

<sup>7</sup>Como el calor específico  $C_v$ .

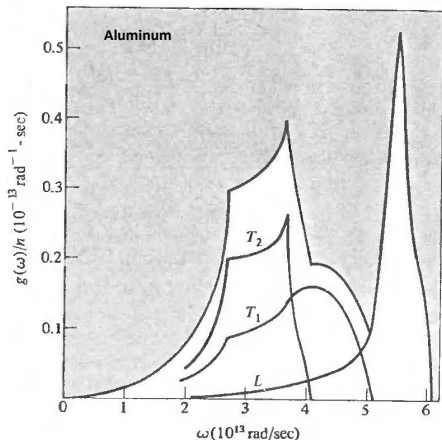
# Propiedades térmicas

## Densidad de estados fonónicos

Una expresión mas tratable para  $D(\omega)$  es la siguiente:

$$D(\omega) = \sum_s \int \frac{V}{(2\pi)^3} \frac{dS}{|\nabla\omega_s(\mathbf{q})|},$$

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

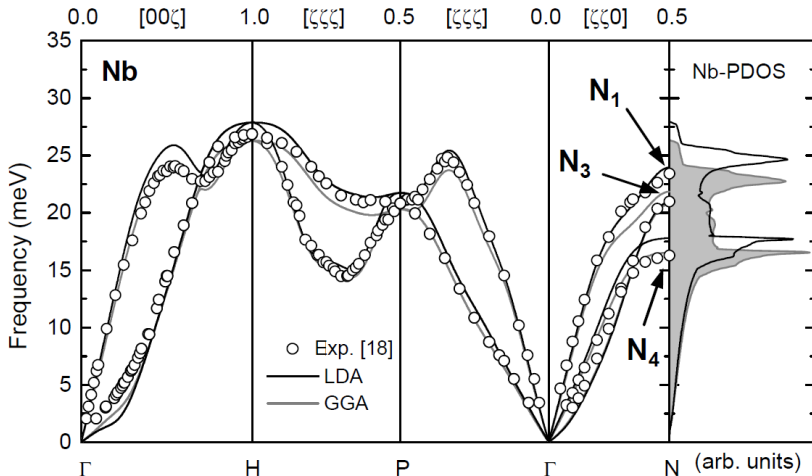


Debido a la forma de  $D(\omega)$ , se observa que para valores en los cuales  $|\nabla\omega_s(\mathbf{q})| = 0$  se presentarán singularidades, conocidas como **singularidades de van Hove**.

# Propiedades térmicas

## Densidad de estados fonónicos

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



# Propiedades térmicas

## Densidad de estados fonónicos

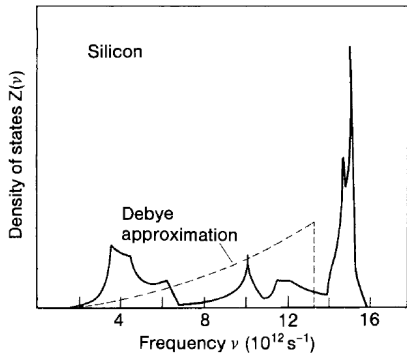
Analizando el comportamiento de  $D(\omega)$  en el **modelo de Debye**,

$$D(\omega) = \sum_s \int \frac{V d\mathbf{q}}{(2\pi)^3} \delta(\omega - \omega_s(\mathbf{q})),$$

$$\begin{aligned} D_D(\omega) &= 3 \int_{q < q_D} \frac{V d\mathbf{q}}{(2\pi)^3} \delta(\omega - vq), \\ &= \frac{3V}{2\pi^2} \int_0^{q_D} q^2 dq \delta(\omega - vq), \\ &= \begin{cases} 3V\omega^2 / 2\pi^2 v^3, & \omega < \omega_D; \\ 0, & \omega > \omega_D; \end{cases} \end{aligned}$$

en donde  $\omega_D = q_D v$ .

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



# Propiedades térmicas

## Densidad de estados fonónicos

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

$$D(\omega) = \sum_s \int \frac{V d\mathbf{q}}{(2\pi)^3} \delta(\omega - \omega_s(\mathbf{q})),$$

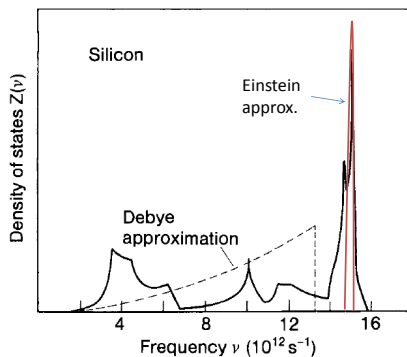
### Acústicas

$$D_D = \frac{3V}{2\pi^2} \frac{\omega^2}{v^3} \quad \forall \quad \omega < \omega_D,$$

### Ópticas

$$\begin{aligned} D_E(\omega) &= \sum_s \int_{IBZ} \frac{V d\mathbf{q}}{(2\pi)^3} \delta(\omega - \omega_E), \\ &= 3N \delta(\omega - \omega_E). \end{aligned}$$

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





# Propiedades térmicas

## Efectos anarmónicos

Recordando que del potencial de interacción se analizó la expansión para **pequeños desplazamientos**,

$$U(r) = U(r_0) + \Delta r \left( \frac{\partial U}{\partial r} \right)_{r_0} + \frac{1}{2} \Delta r^2 \left( \frac{\partial^2 U}{\partial r^2} \right)_{r_0} + \dots$$

o de manera más compacta,

$$\Rightarrow V(r) = \frac{1}{2} C u^2,$$

$$U(r) = U(r_0) + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n!} \Delta r^n \left( \frac{\partial^n U}{\partial r^n} \right)_{r_0}, \quad \text{en donde,}$$

siendo la **aproximación armónica** hasta  $n = 2$ ,

$$U(r) \approx U(r_0) + \frac{1}{2} \Delta r^2 \left( \frac{\partial^2 U}{\partial r^2} \right)_{r_0},$$

$$V(r) = U(r) - U(r_0),$$

$$C = \left( \frac{\partial^2 U}{\partial r^2} \right)_{r_0},$$

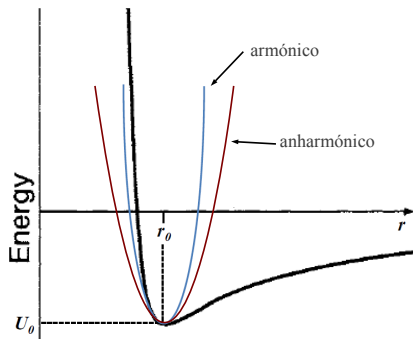
$$u = \Delta r = r - r_0.$$

# Propiedades térmicas

## Efectos anarmónicos

El modelo **armónico** funciona bien para el cálculo de propiedades vibracionales y de calor específico, sin embargo para otras no reproduce las observaciones experimentales:

- No predice la **expansión térmica**.
- Predice **conductividad térmica** infinita (resistencia térmica nula).
- La **capacidad calorífica** converge a un valor constante a temperaturas intermedias ( $T > \theta_D$ ).



Para poder explicar y describir de manera adecuada tales fenómenos, es necesario expandir el potencial a términos más allá de la aprox. armónica, es decir, términos **anarmónicos**.

# Propiedades térmicas

Efectos anarmónicos: Expansión térmica

Calculando la **expansión térmica** en el modelo **armónico**:

$$\langle x \rangle = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} x e^{-\beta U(x)} dx}{\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta U(x)} dx} \quad \forall \quad U(x) = ax^2,$$

en donde,

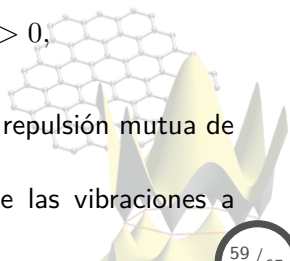
$$\int_{-\infty}^{\infty} x e^{-\beta U(x)} dx = \int_{-\infty}^{\infty} x e^{-\beta ax^2} dx = 0 \quad \Rightarrow \quad \langle x \rangle = 0.$$

Para obtener el comportamiento de  $\langle x \rangle$ , es necesario incluir efectos **anarmónicos**,

$$U(x) = ax^2 - bx^3 - cx^4 \quad \forall \quad a, b, c > 0,$$

en donde:

- **Término cúbico**: Representa la asimetría de la repulsión mutua de los átomos/iones.
- **Término cuártico**: Representa el *softening* de las vibraciones a grandes desplazamientos.



# Propiedades térmicas

## Efectos anarmónicos: Expansión térmica

Calculando la expansión térmica con el potencial **anharmónico**:

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta U(x)} dx = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta(ax^2 - bx^3 - cx^4)} dx = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta ax^2} dx = \sqrt{\frac{\pi}{\beta a}},^8$$

en donde se ha utilizado el menor grado en la expansión de  $U(x)$  para obtener resultados diferentes de cero.

Calculando ahora la siguiente parte de la expresión:

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{\infty} x e^{-\beta U(x)} dx &= \int_{-\infty}^{\infty} x e^{-\beta(ax^2 - bx^3 - cx^4)} dx, \\ &\approx \int_{-\infty}^{\infty} x e^{-\beta ax^2} (1 + \beta bx^3 + \beta cx^4) dx, \end{aligned}$$

en donde se ha considerado,

$$e^{\beta(bx^3 + cx^4)} \approx 1 + \beta bx^3 + \beta cx^4 \quad \forall \quad \beta bx^3 + \beta cx^4 \ll 1.$$

---

<sup>8</sup>Integral de Gauss:  $\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\alpha x^2} dx = \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}$ .

# Propiedades térmicas

## Efectos anarmónicos: Expansión térmica

Del resultado anterior se obtiene:

$$\int_{-\infty}^{\infty} x e^{-\beta U(x)} dx = \int_{-\infty}^{\infty} x e^{-\beta a x^2} (1 + \beta b x^3 + \beta c x^4) dx,$$
$$\approx \int_{-\infty}^{\infty} \beta b x^4 e^{-\beta a x^2} dx = \frac{3\sqrt{\pi}}{4} \left( \frac{b}{a^{5/2}} \right) \beta^{-3/2},$$

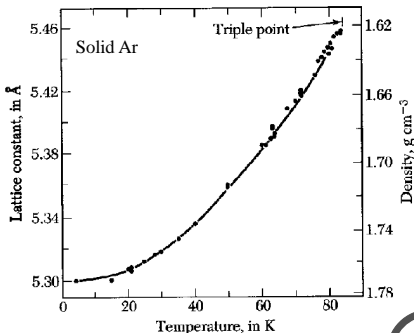
en donde se ha explotado la paridad de las funciones.

Relacionando los res. obtenidos:

$$\langle x \rangle = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} x e^{-\beta U(x)} dx}{\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta U(x)} dx},$$
$$= \frac{3b}{4a^2\beta} = \frac{3b}{4a^2} k_B T,$$

$$\Rightarrow \langle x \rangle \propto T,$$

resultado aplicable en el límite **clásico** (altas temperaturas).



# Propiedades térmicas

## Efectos anarmónicos: Conductividad térmica

La **conductividad térmica**  $K$  se define con respecto al flujo de calor, en estado estable, a través de una barra con gradiente de temperatura:

$$j_v = -K \frac{dT}{dx},$$

en donde  $j_v$  es el **flujo de energía térmica**, o la energía transmitida por unidad de área, por unidad de tiempo.

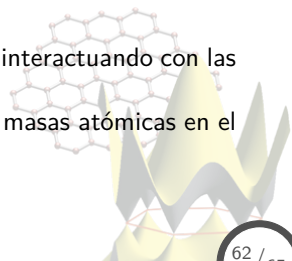
Existen diferentes contribuciones a la **conductividad térmica**,

- **Efectos extrínsecos**

- Impurezas o imperfecciones en el material.
- Tamaño de la muestra (cristal): Modos acústicos interactuando con las fronteras del sistema.
- Efecto isotópico: Distribución no-uniforme de las masas atómicas en el material.

- **Efectos intrínsecos**

- Interacción fonón-fonón.

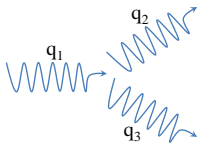
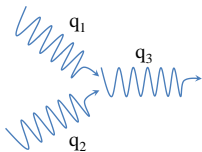


# Propiedades térmicas

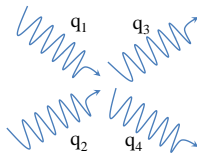
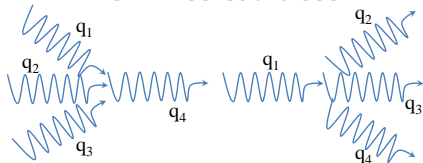
## Efectos anarmónicos: Conductividad térmica

La **interacción fonón-fonón** no es considerada en la **aprox. armónica**, en cambio, las contribuciones **anarmónicas** son las que dan origen a tal interacción:<sup>9</sup>

### Términos cúbicos



### Términos cuárticos



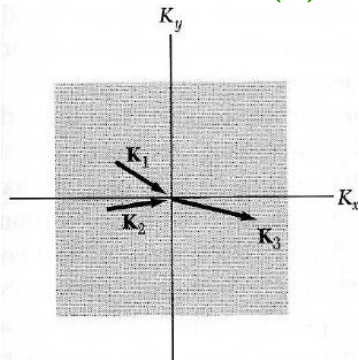
<sup>9</sup>C. Herring, Phys. Rev. **95**, 954 (1954).

# Propiedades térmicas

## Efectos anarmónicos: Conductividad térmica

No todas las int. fonón-fonón contribuyen a  $K$ , sólo aquellas en las cuales el **momento total** del gas de fonones cambia por tal interacción.

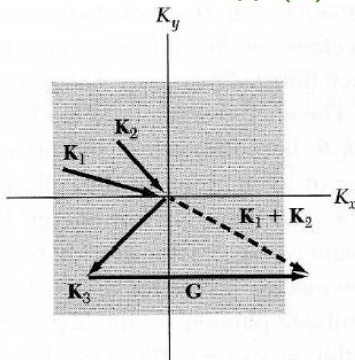
### Proceso Normal (N)



$$\mathbf{q}_1 + \mathbf{q}_2 = \mathbf{q}_3,$$

**no** produce resistividad térmica.

### Proceso Umklapp (U)



$$\mathbf{q}_1 + \mathbf{q}_2 = \mathbf{q}_3 + \mathbf{G},$$

**si** produce resistividad térmica.



# Propiedades térmicas

## Efectos anarmónicos: Conductividad térmica

Para el cálculo de la **conductividad térmica**, se considera el flujo de partículas en la dirección  $x$  en un espécimen, dado por:

$$f_v = \frac{1}{2}n \langle v_x \rangle,$$

en donde  $n$  es la concentración de moléculas.

Además, si existe un desplazamiento entre regiones a temps.  $\Delta T + T$  a  $T$ , se estará donando una energía  $c\Delta T$ , donde  $c$  es la densidad de calor específico por partícula.

Ahora,  $\Delta T$  entre los puntos del **camino libre medio** será,

$$\Delta T = \frac{dT}{dx} l_x = \frac{dT}{dx} \langle v_x \rangle \tau,$$

por tanto el flujo total es:

$$\begin{aligned} j_v &= -n \langle v_x \rangle c \Delta T = -n \langle v_x \rangle^2 c \tau \frac{dT}{dx}, \\ &= -\frac{1}{3}n \langle v \rangle^2 c \tau \frac{dT}{dx} = -\frac{1}{3}Cvl \frac{dT}{dx}, \end{aligned}$$

en donde  $l = v\tau$ ,  $C = nc$  (densidad de capacidad calorífica), siendo  $K = \frac{1}{3}Cvl$ .