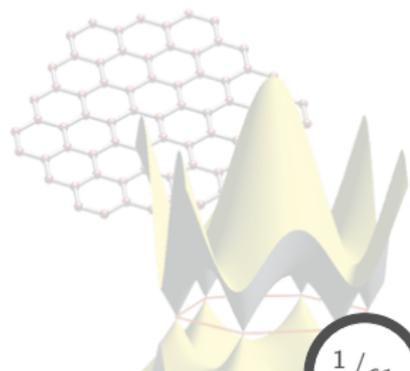
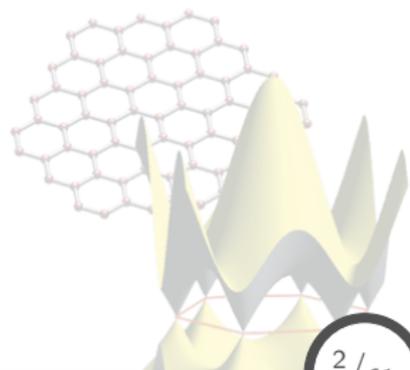


3. Vibraciones de la red y propiedades térmicas



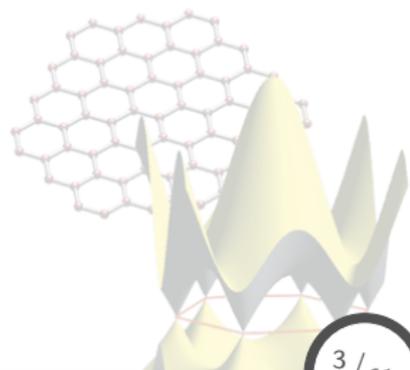
Contenido: Tema 03

- 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



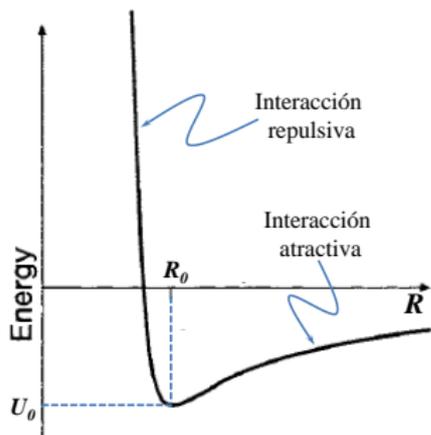
Contenido: Tema 03

- 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



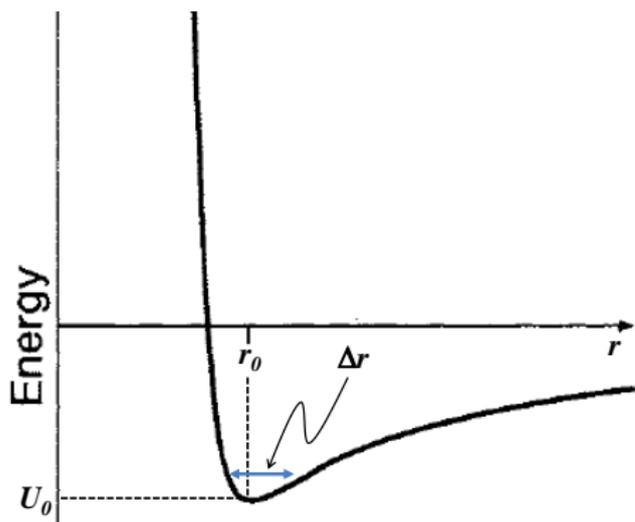
El **modelo de la red estática** ha servido para explicar muchos fenómenos, tal como algunas de las propiedades de equilibrio en metales y aislantes iónicos y moleculares, así como también propiedades de transporte.

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:

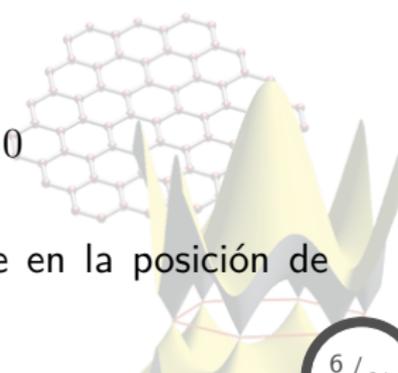
- El **término independiente** corresponde a la energía del sistema en equilibrio ($\Delta r = 0$):

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

- 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

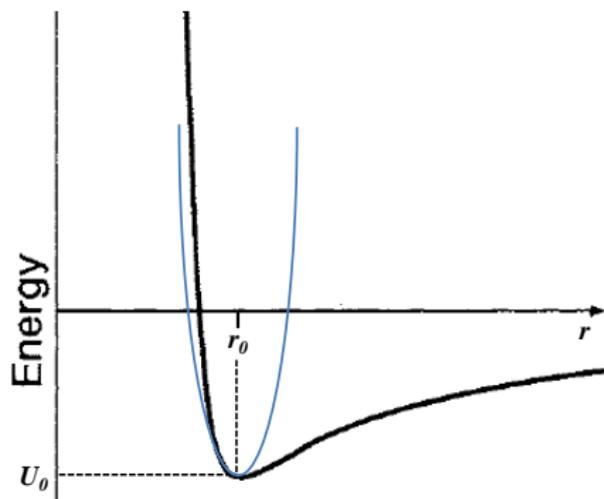
Por tanto, el potencial queda de la siguiente manera:

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

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

en donde:

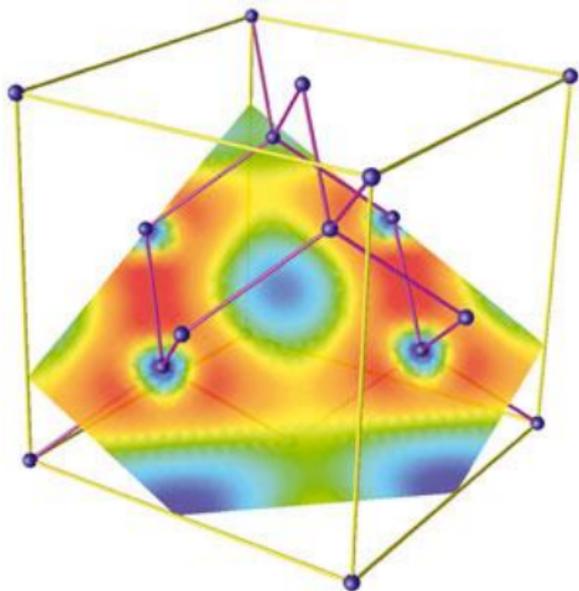
- $C = (\partial^2 U / \partial r^2)_{r_0}$ representa la **constante de acoplamiento**,
- $V(r) = U(r) - U(r_0)$ es el **potencial armónico** del sistema que se está analizando.



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

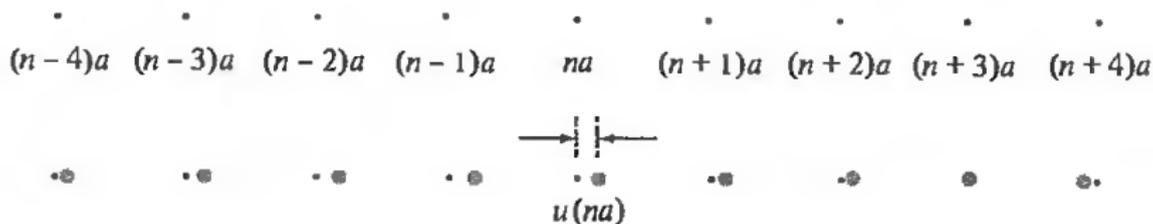
Considerando que los iones (10^5 cm/s) se mueven mucho más lento que los electrones (10^8 cm/s), entonces la nube electrónica se adapta **instantáneamente** a los cambios de posición de los iones (con un costo energético), desacoplando la interacción dinámica entre iones y electrones.

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

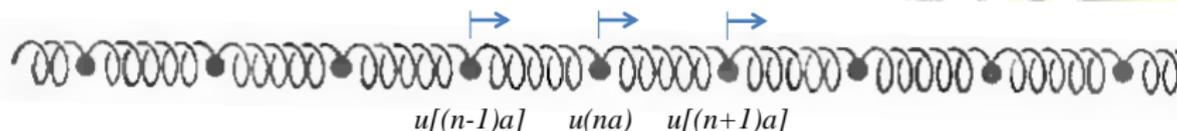
Modos vibracionales de una red monoatómica lineal

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 $r_0 = na$.

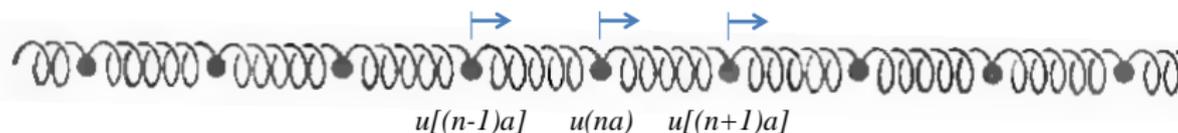
En este caso, se toman en cuenta interacciones a **primeros vecinos** solamente, con una interacción tipo **armónica**:



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:

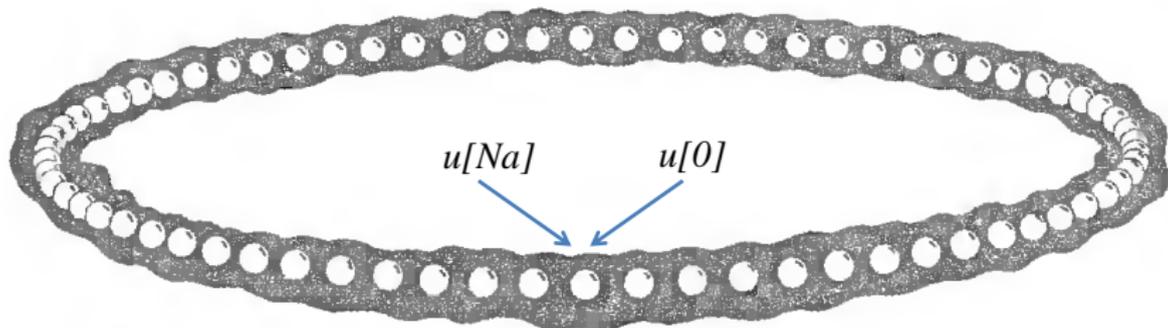
$$M \frac{d^2 u[na]}{dt^2} = - \frac{\partial V}{\partial u[na]} = C \{u[(n-1)a] + u[(n+1)a] - 2u[na]\}.$$

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:¹

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



¹Condiciones 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:

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

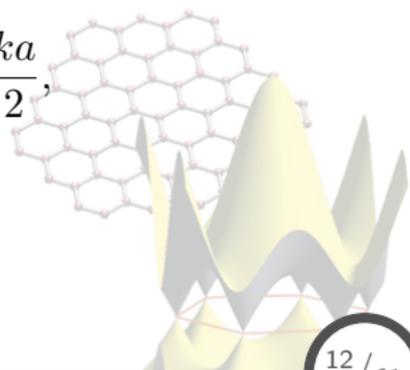
en donde se deben de determinar A , k , y ω .

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

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

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

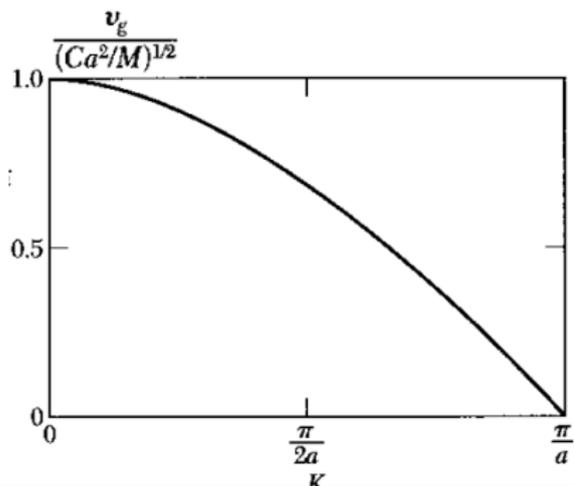
Modos vibracionales de una red monoatómica lineal: Velocidad de grupo

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**² para un medio **discreto**.

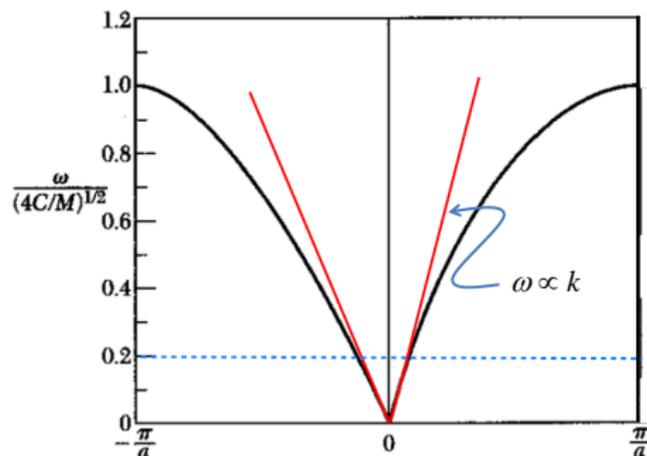
Debido a ello, es que la región en ω correspondiente a $k \ll \pi/a$ se le conoce como la región del **audible**.

Obteniendo $\omega(k)$ en ese límite:

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

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

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



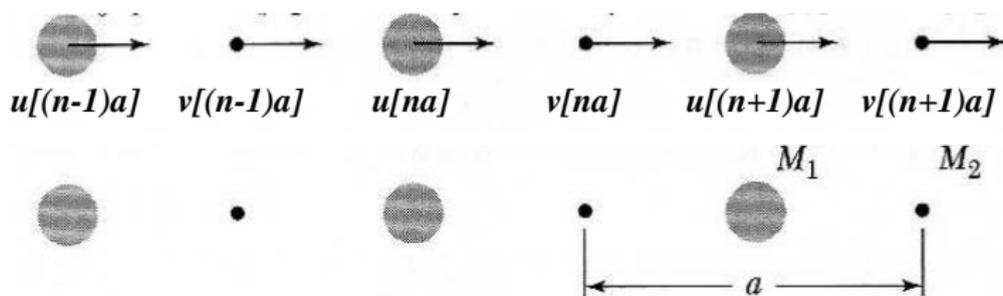
Por tanto, ω es proporcional a k en la región del **audible**, es decir, a **bajas frecuencias**.

²En 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

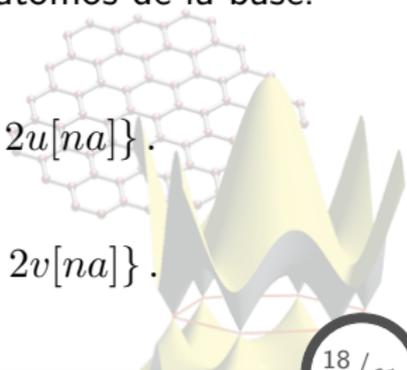
Modos vibracionales de una red diatómica lineal

Expandiendo el potencial para la cadena diatómica:

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

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:

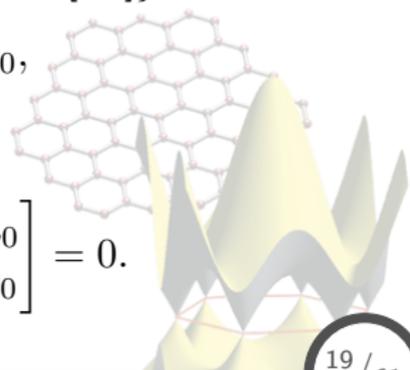
$$u[na, t] = u_0 e^{i(kna - \omega t)}, \quad v[na, t] = v_0 e^{i(kna - \omega t)}.$$

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 ω^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**,

- $k = 0$

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

$$\omega_2 = 0.$$

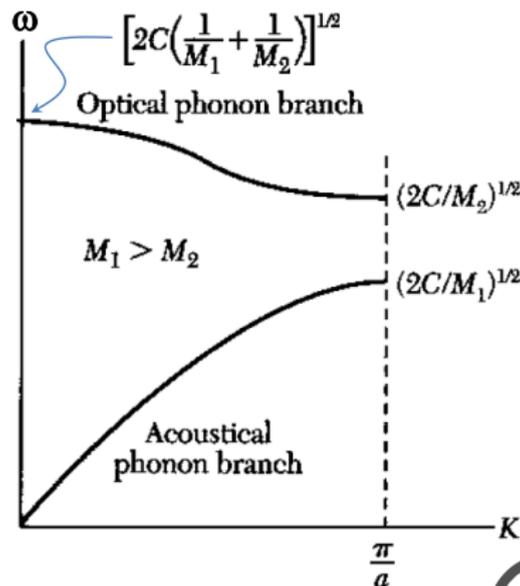
- $k \ll \pi/a$

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

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

- $k = \pi/a$

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



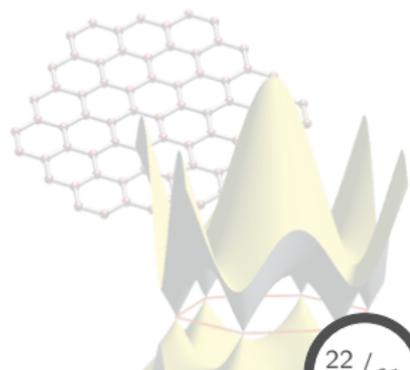
Contenido: Tema 03

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 (ν)	fotón	$\hbar\nu$	$\hbar\mathbf{k}$
Vibración de la red (ω)	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

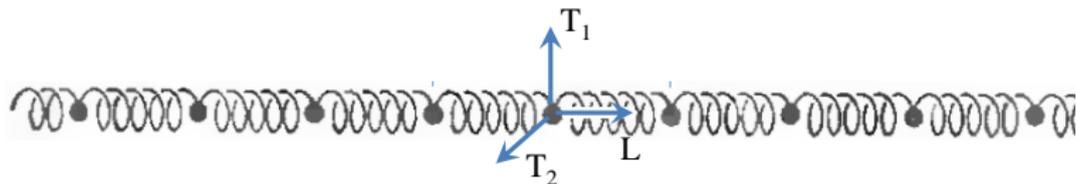
La **discretización** de los niveles de energía se obtiene considerando la naturaleza **cuántica** de la interacción:

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

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

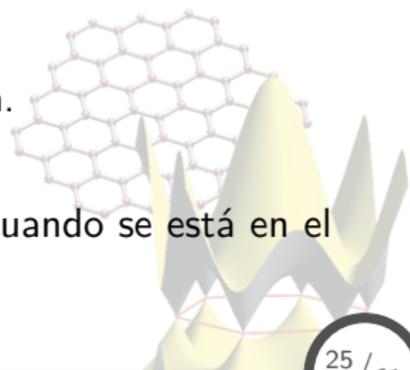
Cuantización de las vibraciones de la red

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** ω .
- **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 $q = 2\pi m / Na \quad \forall \quad m \in \mathbb{Z}$:

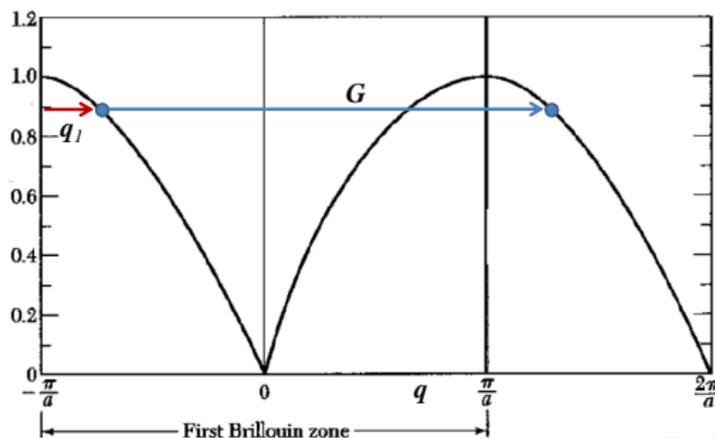
$$p = M \frac{du}{dt} \frac{1 - e^{i2\pi m}}{1 - e^{i2\pi m/N}} = 0.$$

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 $\hbar\mathbf{q}$,³ 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**,

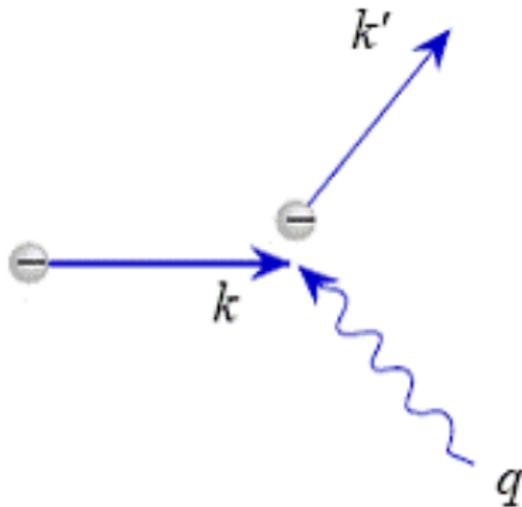
$$\mathbf{q} = \mathbf{q}_1 + n\mathbf{G} \quad \forall n \in \mathbb{Z}.$$

³Cuando 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	ΔE
Fonones	q	1 – 100 meV	1 – 100 meV
Luz (región visible)	$\sim 10^{-3}q$	–	–
Rayos X	q	10^4 eV	~ 1 eV
Neutrones	q	0.1 – 1 eV	~ 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:

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

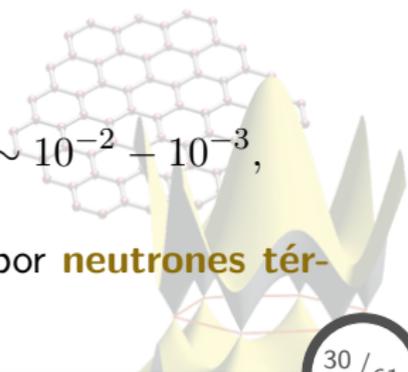
Para obtener aberturas tan **pequeñas**, se necesitan fuentes de **alta** intensidad (radiación de sincrotrón), además de monocristales de alta pureza.

Neutrones

En este caso se tienen condiciones mas realistas:

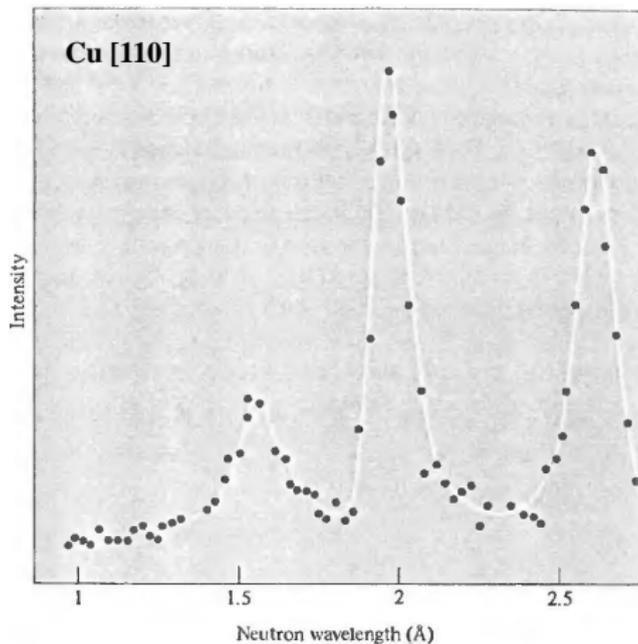
$$\frac{\Delta E}{E} = \frac{10^{-3}\text{eV}}{0.1 - 1\text{eV}} \sim 10^{-2} - 10^{-3} \quad \Rightarrow \quad \frac{\Delta\lambda}{\lambda} \sim 10^{-2} - 10^{-3},$$

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

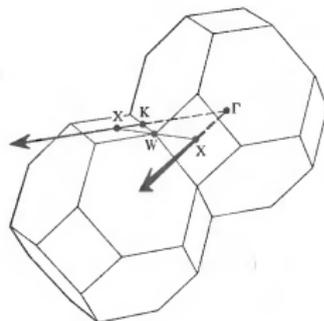
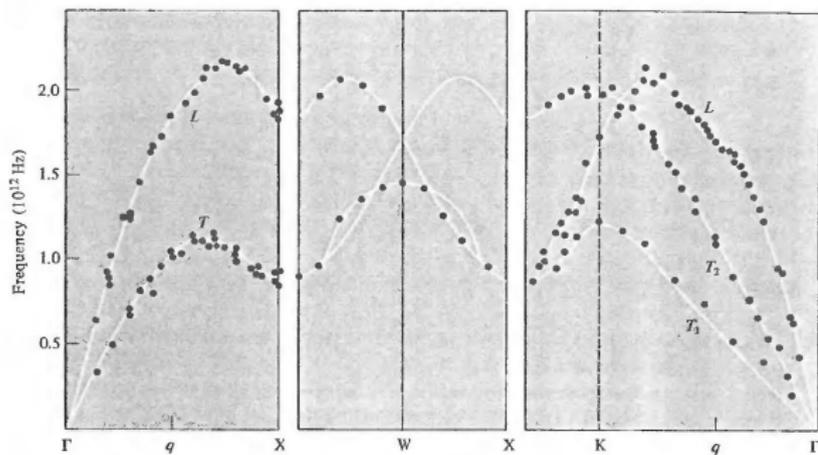
Dispersión inelástica de neutrones (INS)



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)



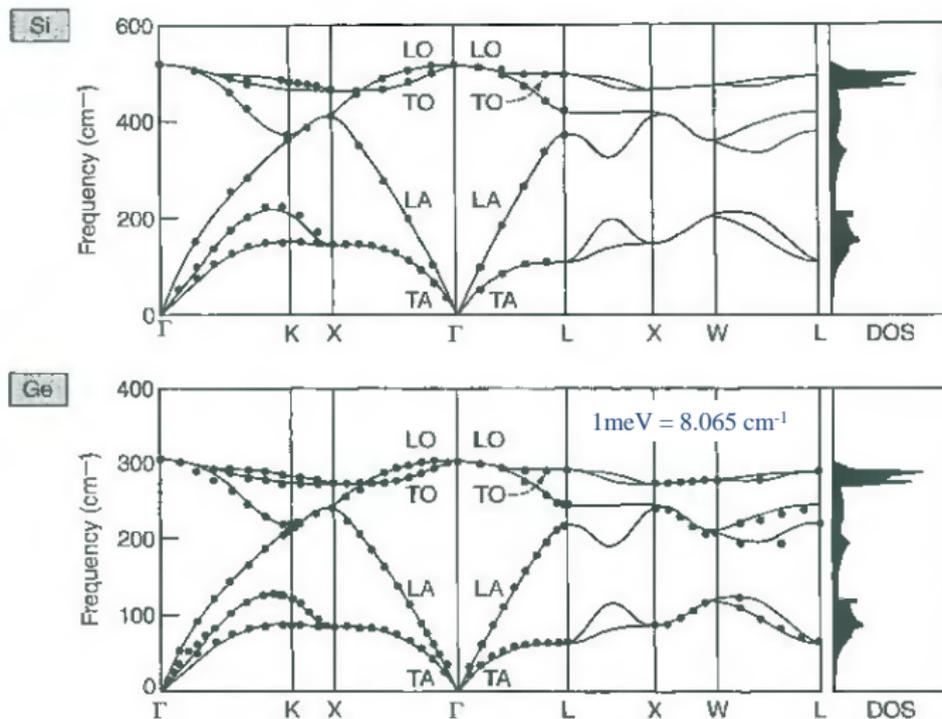
1 THz = 4.15 meV

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].

Quantization of lattice vibrations, phonon momentum

Inelastic neutron scattering (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].

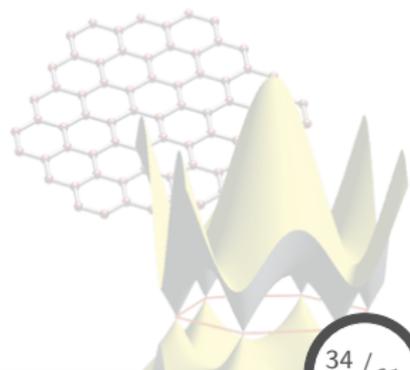
Contenido: Tema 03

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**⁴ 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 magnética⁵.

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**.

⁴Conocida también como **calor específico**.

⁵Órdenes de magnitud menor que los otros términos.

Propiedades térmicas

Capacidad calorífica térmica

Para calcular el promedio de energía en equilibrio térmico, se puede utilizar 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 ϵ_n es la energía del n -ésimo estado del cristal, la cual se obtiene de resolver el Hamiltoniano del sistema de N osciladores cuánticos:

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

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

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

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

Propiedades térmicas

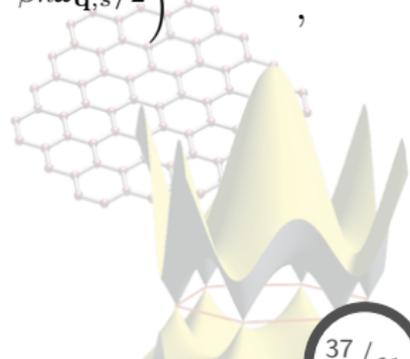
Capacidad calorífica térmica

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

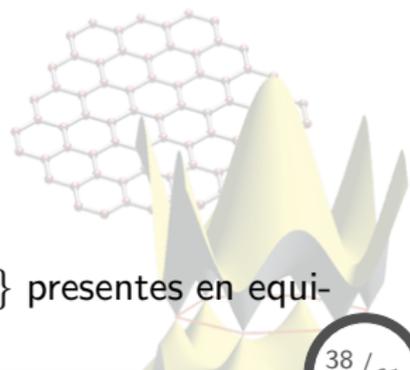
Con la expresión anterior, se calcula la **energía interna** U_{red} ,

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

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 :

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

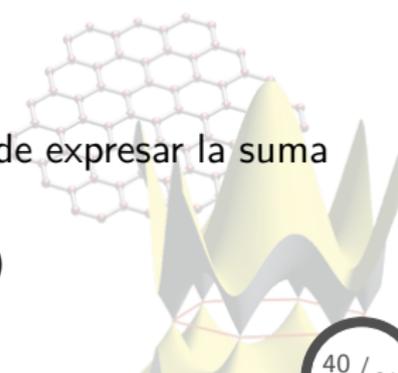
Se observa que para una función suave $F(\mathbf{q})$, en donde \mathbf{q} pertenece al volumen $\Delta \mathbf{q} = 8\pi^3/V$, se tiene:

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

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 .

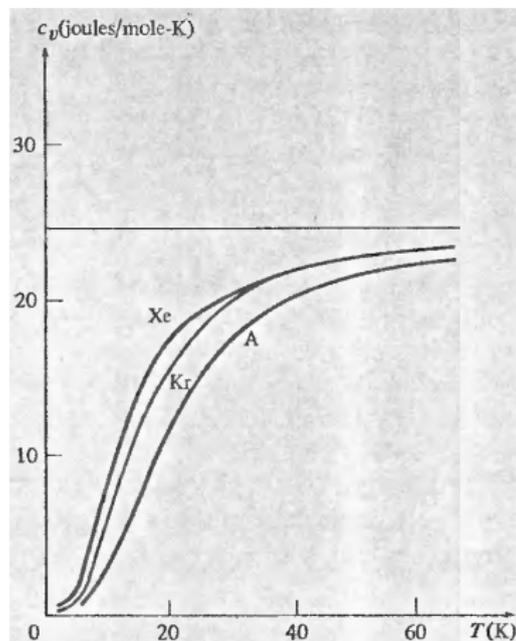


Propiedades térmicas

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 ω 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 $c_v = C_v/V$,

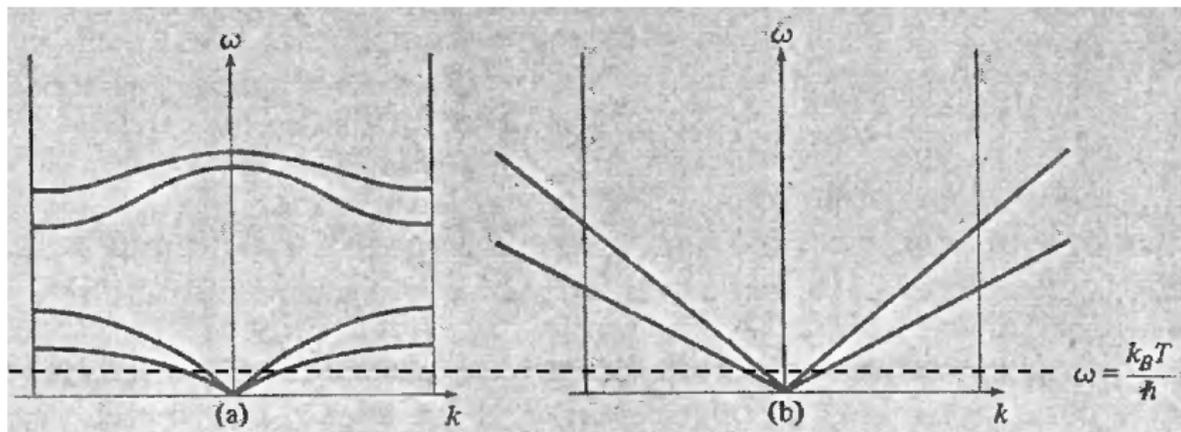
$$C_v = \frac{\partial}{\partial T} \sum_s \int_{IBZ} \frac{V d\mathbf{q}}{(2\pi)^3} \frac{\hbar\omega_s(\mathbf{q})}{e^{\beta\hbar\omega_s(\mathbf{q})} - 1},$$

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

Propiedades térmicas

Capacidad calorífica térmica: Modelo de Debye

Para calcular la **densidad de estados** $D(\omega)$, se aplica el **modelo de Debye**: $\omega_s(\mathbf{q}) = v_s(\mathbf{q})q$,⁶ 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**.

⁶Límite 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**:

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

siendo N 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,

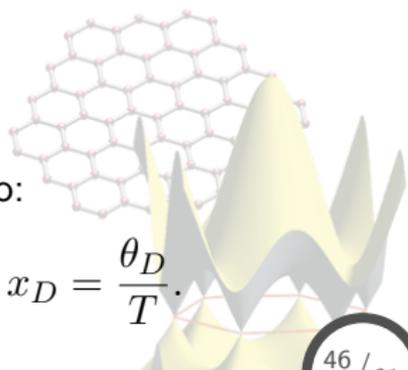
$$x_D = \frac{\hbar\omega_D}{k_B T} = \frac{\theta_D}{T},$$

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:

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

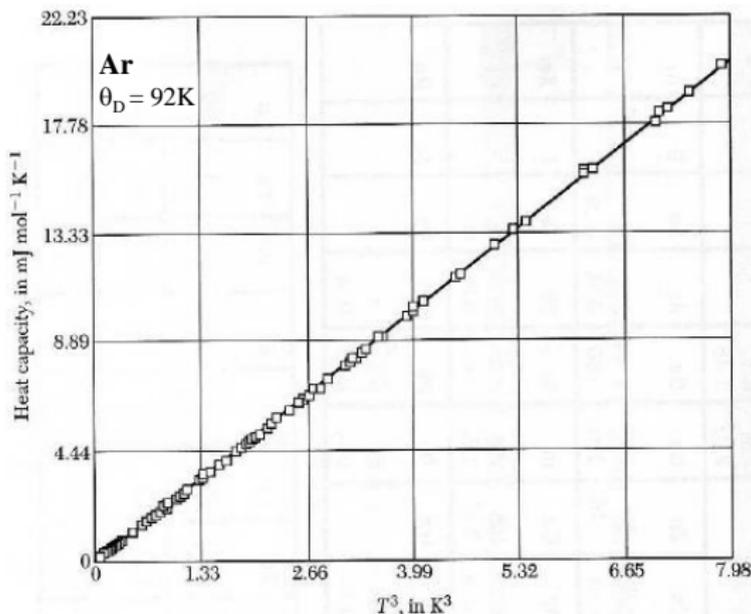


Propiedades térmicas

Capacidad calorífica térmica: Límite a bajas temperaturas

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

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

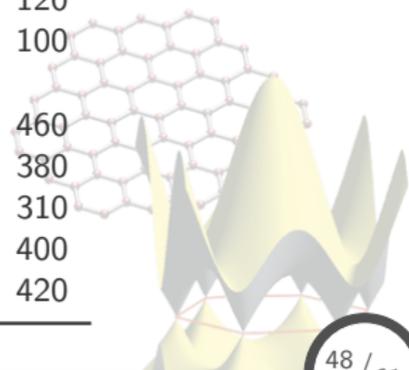


Propiedades térmicas

Capacidad calorífica térmica: Temperatura de Debye

Temperatura de Debye de algunos elementos:

Elemento	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

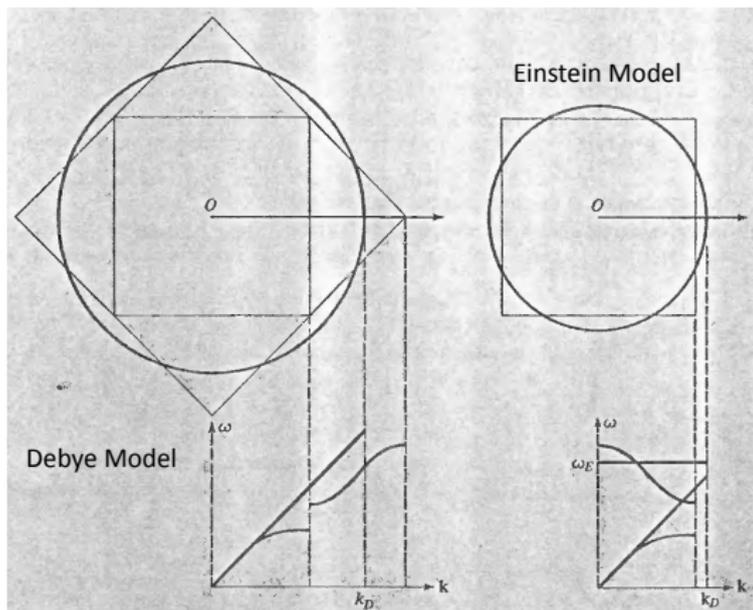


Propiedades térmicas

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. ω_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** ω_E a la energía vibracional:

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

Con lo cual, la energía vibracional de la parte óptica queda como:

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

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

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

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

Propiedades térmicas

Capacidad calorífica térmica: Modelo de Einstein

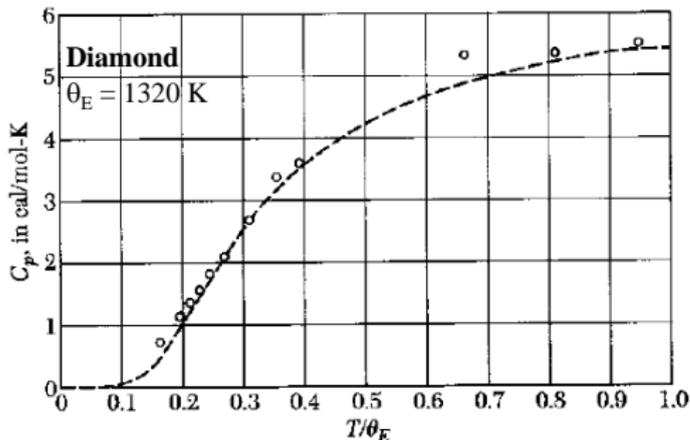
De la expresión de C_v en el **modelo de Einstein**,

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

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 red⁷ 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 ω y $\omega + d\omega$ contenidos en el volumen total del cristal,

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

⁷Como el calor específico C_v .

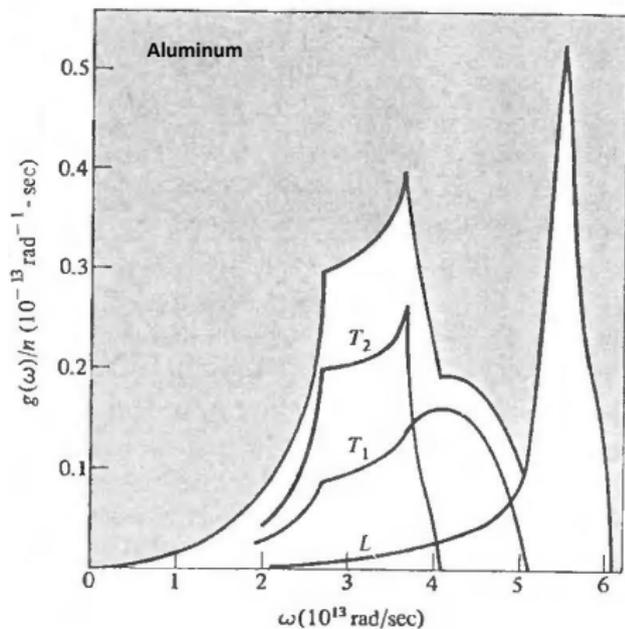
Propiedades térmicas

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 $\omega_s(\mathbf{q}) \equiv \omega$.

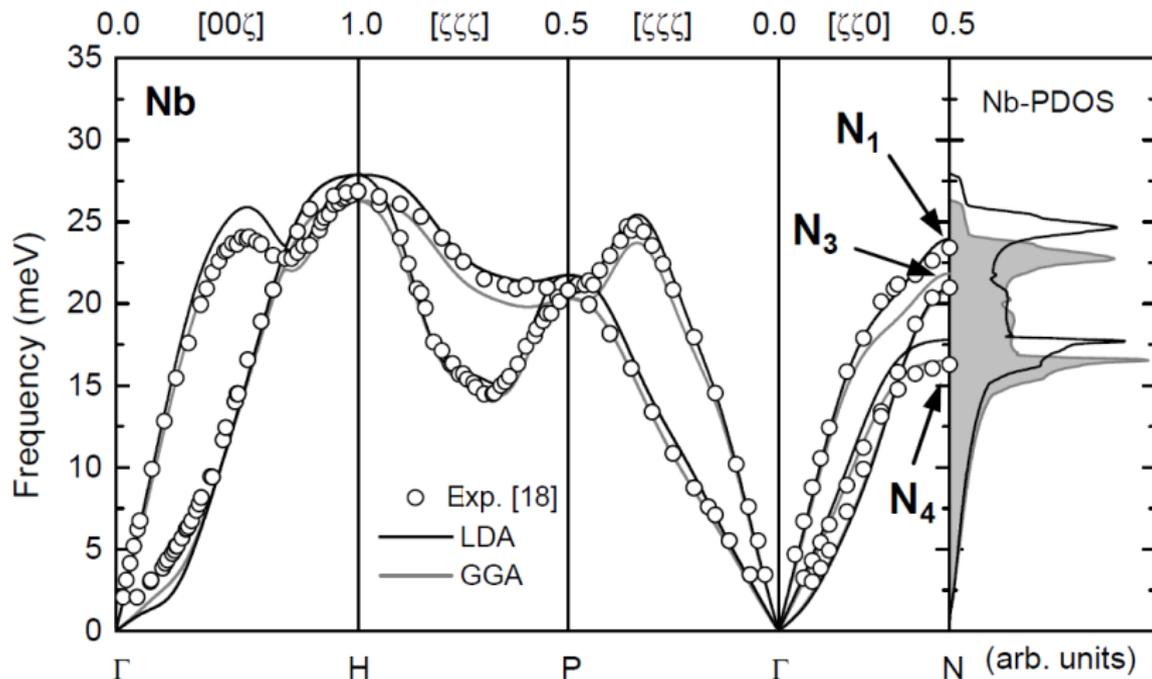


Debido a la forma de $D(\omega)$, se observa que para valores en los cuales $|\nabla\omega_s(\mathbf{q})| = 0$ se presentarán singularidades, conocidas como **singularidades de van Hove**.

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

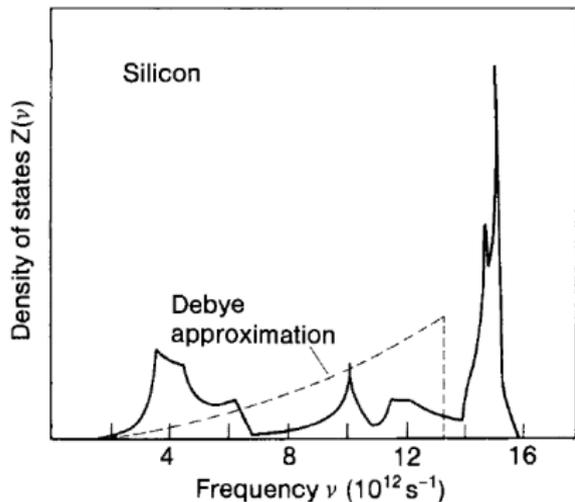
Analizando el comportamiento de $D(\omega)$ en el **modelo de Debye**,

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

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

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,

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

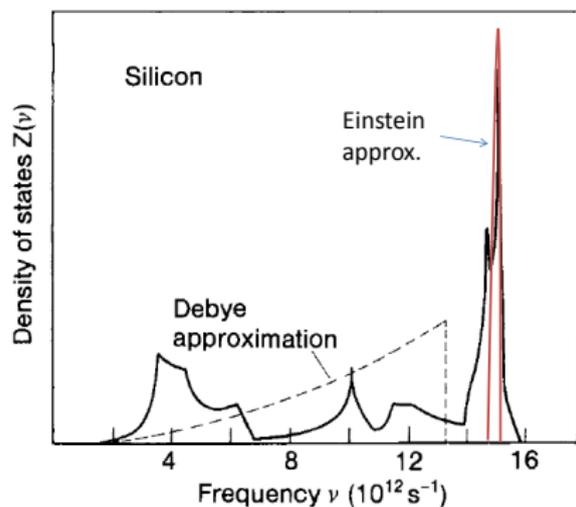
Acústicas

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

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 harmónica** hasta $n = 2$,

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

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

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

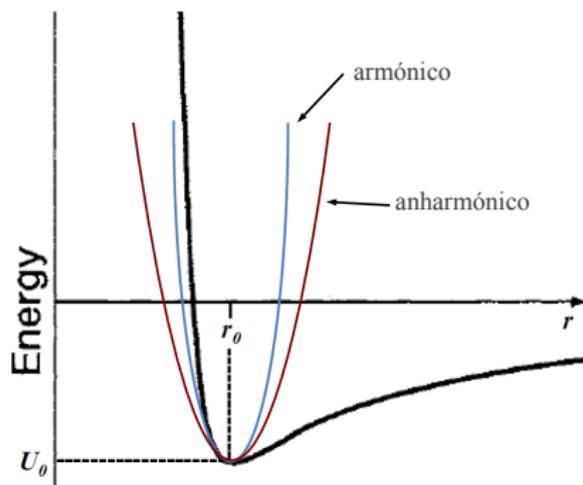
$$u = \Delta r = r - r_0.$$

Propiedades térmicas

Efectos anarmónicos

El modelo **harmónico** 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. harmónica, es decir, términos **anarmónicos**.

Propiedades térmicas

Efectos anarmónicos: Expansión térmica

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

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

en donde,

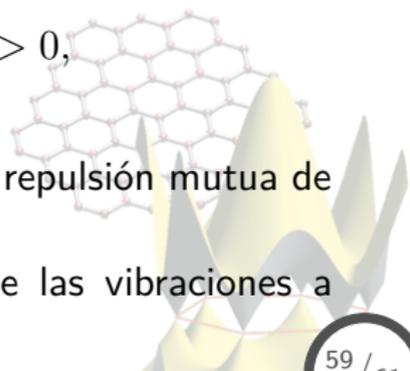
$$\int_{-\infty}^{\infty} x e^{-\beta U(x)} dx = \int_{-\infty}^{\infty} x e^{-\beta ax^2} dx = 0 \quad \Rightarrow \quad \langle x \rangle = 0.$$

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,

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

⁸Integral 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.

