

Capítulo 14

Vibraciones de la red.

En este capítulo estudiaremos la propagación de una onda mecánica en un sólido elástico. Empezamos con el tratamiento clásico de la elasticidad. La ley de Hooke nos dice que en un material elástico el esfuerzo es proporcional a la deformación unitaria. En una barra sólida el esfuerzo Γ es igual a la fuerza dividida entre la sección transversal y por tanto la ley de Hooke establece que

$$\Gamma = \frac{F}{A} = C \frac{\partial \xi}{\partial x} \quad (14.1)$$

donde a la constante C se le conoce como el módulo elástico del material. Se puede demostrar directamente que una perturbación en un material elástico se propaga como una onda con una velocidad de propagación $v = \sqrt{C/\rho}$ donde ρ es la densidad del material. Este análisis clásico es válido siempre y cuando se satisfaga que la longitud del elemento de sólido que se mueve δx sea mucho mayor que dimensiones atómicas y al mismo tiempo sea menor que la longitud de onda de la perturbación que se propaga. Estamos pensando en la propagación de ondas acústicas, con velocidades características de 1 km/s y por tanto podemos describir la propagación de ondas con frecuencias inferiores a una frecuencia de corte dada por

$$\nu_{\text{corte}} = \frac{v}{a} \approx \frac{1 \text{ km/s}}{5 \times 10^{-10} \text{ m}} = 2 \times 10^{12} \text{ Hz} \quad (14.2)$$

en el infrarrojo.

A continuación describiremos la propagación clásica de ondas en una red cristalina. Consideraremos los modelos más simples en una dimensión que permiten estudiar los modos normales de vibración de cadenas formadas de átomos unidos por potenciales interatómicos de corto alcance.

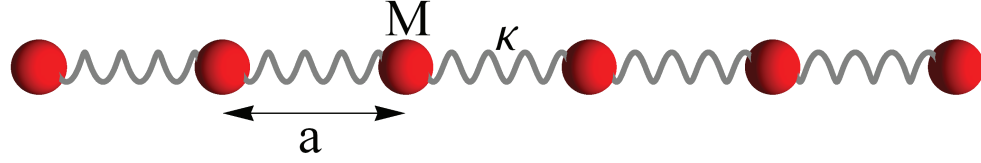


Figura 14.1: Cadena lineal monoatómica

14.1. Cadena lineal monoatómica.

Empezaremos considerando una cadena lineal formada por N átomos idénticos colocados en los mínimos de un potencial periódico $V(x)$ como se muestra en la figura 14.1. Podemos hacer la expansión del potencial al que está sometido cada átomo alrededor de su posición de equilibrio

$$V_n(x) \approx V_n(na) + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 V}{\partial x^2} \Big|_{na} (x - na)^2 = V_0 + \frac{1}{2} \kappa (x - na)^2 \quad (14.3)$$

que es la expresión para un potencial armónico. Para oscilaciones pequeñas estamos considerando entonces un conjunto de N osciladores armónicos cada uno de masa M y unidos a sus vecinos por resortes idénticos de constante κ . Podemos utilizar mecánica clásica para escribir la ecuación de movimiento de cada una de las masas. Sobre la masa que ocupa el lugar i actúan dos fuerzas, una debida al resorte que la conecta a la masa $i - 1$ y otra la resorte que la une con la masa $i + 1$. Si llamamos ξ_i a la separación de la masa i respecto a su posición de equilibrio ia , la segunda ley de Newton resulta en la ecuación de movimiento:

$$m \frac{d^2 \xi}{dt^2} = \kappa(\xi_{i+1} - \xi_i) - \kappa(\xi_i - \xi_{i-1}) = \kappa(\xi_{i+1} + \xi_{i-1} - 2\xi_i) \quad (14.4)$$

Buscamos ahora los modos normales que son solución de este conjunto de ecuaciones diferenciales. Para ello suponemos una solución de la forma:

$$\xi_n = A \exp i(kx_n^0 - \omega t) \quad (14.5)$$

Esto es, suponemos que todas las masas oscilan con la misma amplitud y frecuencia. También suponemos que la dependencia espacial sólo se da a

través de la posición de equilibrio $x_n^0 = na$. Sustituyendo esta expresión en la ecuación de movimiento 14.4 se obtiene:

$$\exp i(kna - \omega t)(-\omega^2 MA) = \kappa A \exp i(kna - \omega t)[\exp(ika) - 2 + \exp(-ika)] \quad (14.6)$$

Cancelando el factor común $A \exp i(kna - \omega t)$ resulta

$$-\omega^2 M = 2\kappa(\cos ka - 1) \quad (14.7)$$

y despejando se obtiene

$$\omega^2 = 4 \frac{\kappa}{M} \sin^2\left(\frac{ka}{2}\right) \quad (14.8)$$

Que da lugar a la relación de dispersión

$$\omega = 2\sqrt{\frac{\kappa}{M}} \left| \sin \frac{ka}{2} \right| \quad (14.9)$$

En la figura 14.2 se muestra una gráfica de esta relación de dispersión que da la frecuencia de oscilación de la red en función del vector de onda k . Es claro que hay una frecuencia máxima de oscilación que se obtiene de la ecuación 14.9 cuando $ka/2 = \pi/2$ y es:

$$\omega_{max} = 2\sqrt{\frac{\kappa}{M}} \quad (14.10)$$

Falta saber los valores que toma el vector de onda k . Si tenemos N átomos en la cadena entonces su longitud L debe satisfacer $L = Na$. Pedimos que se satisfaga la condición de periodicidad $\xi_{n+N} = \xi_n$, lo que hace que los valores del vector de onda estén dados por la relación

$$k_p = \frac{2\pi p}{Na} = \frac{2\pi p}{L} \quad (14.11)$$

donde p es un entero entre 0 y $N - 1$.

De la relación de dispersión también podemos obtener la velocidad de propagación de ondas en el sólido, que es igual a la velocidad de grupo

$$v_g = \frac{d\omega}{dk} \quad (14.12)$$

que está definida para toda k excepto en los mínimos. Si conocemos el comportamiento de la velocidad de grupo cerca de $k = 0$ entonces podremos

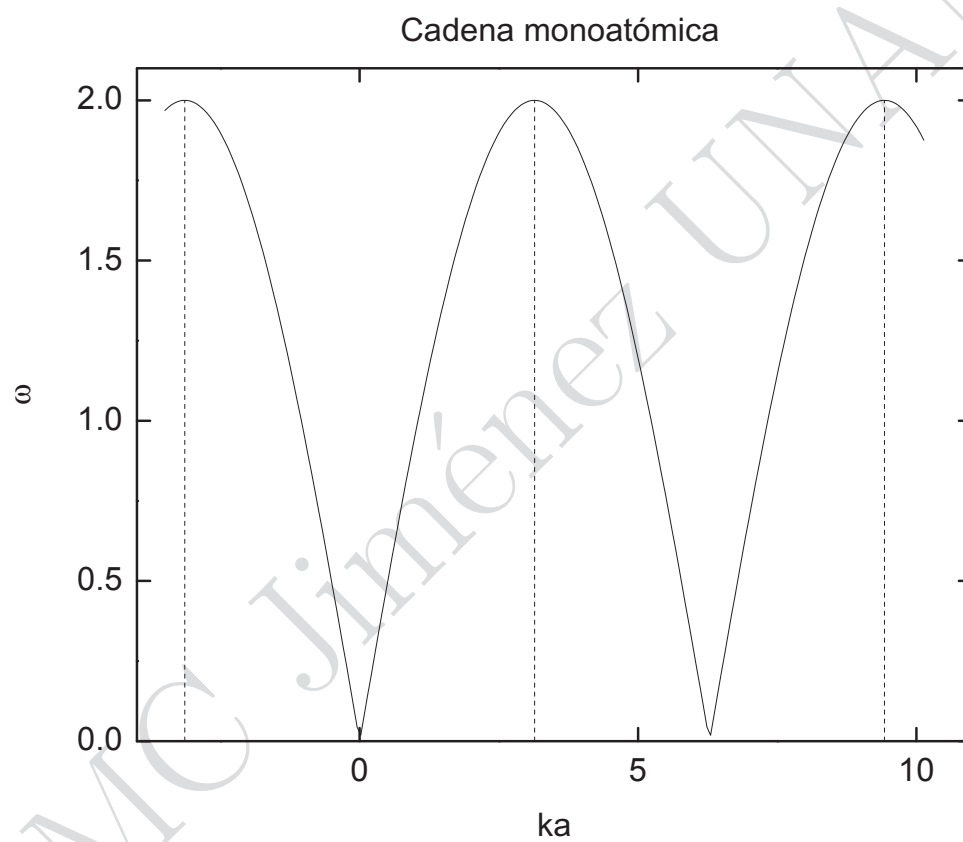


Figura 14.2: Relación de dispersión para las vibraciones de una cadena monoatómica de átomos.

comparar con el modelo macroscópico y así relacionar la constante elástica C con la constante del resorte κ . Para ésto consideremos el límite de longitud de onda grande, esto es, deseamos obtener el valor de la velocidad de grupo cuando $\lambda = 2\pi/k \gg a$. En este caso $\sin ka/2 \approx ka/2$ y por tanto $\omega^2 \approx \kappa/Mk^2a^2$. La velocidad de grupo está dada por

$$v_g \approx \frac{\omega}{k} \approx \sqrt{\frac{\kappa}{M}}a \quad (14.13)$$

Nótese que para ondas de longitud de onda grande la velocidad de grupo es igual a la velocidad de fase. Por otra parte el modelo macroscópico dice que la velocidad de fase está dada por $v = \sqrt{C/\rho}$. La densidad (lineal) de la cadena es $\rho = M/a$ y por tanto se tiene

$$v = \sqrt{\frac{Ca}{M}} = \sqrt{\frac{\kappa}{M}}a \quad (14.14)$$

y por tanto $C = \kappa a$

El signo que se obtiene de la velocidad de grupo dada por la relación de dispersión 14.9 indica que en la frontera de la zona de Brillouin cambia la dirección de propagación de las ondas, esto es, hay una reflexión de la onda de oscilación justo en la frontera de la zona de Brillouin.

14.2. Cadena lineal diatómica.

Podemos ahora estudiar las vibraciones de una cadena lineal formada por dos tipos de átomos como la que se muestra en la figura 14.3. La distancia entre átomos consecutivos es $a/2$ y consideraremos que los átomos de masa M ocupan las posiciones $na/2$ con n un entero par, mientras que los átomos de masa m ocupan las posiciones con n impar. Además supondremos que tenemos N celdas diatómicas en la cadena, y que se satisface la condición de periodicidad $\xi_{n+N} = \xi_n$. Los resortes que unen a átomos consecutivos son todos idénticos, y estamos suponiendo que sólo hay interacción entre primeros vecinos. Podemos por tanto escribir las ecuaciones de movimiento del sistema. Para el átomo de masa M en el sitio n (por tanto n es par) la ecuación es

$$M \frac{d^2 \xi_n}{dt^2} = \kappa(\xi_{n+1} - 2\xi_n + \xi_{n-1}) \quad (14.15)$$

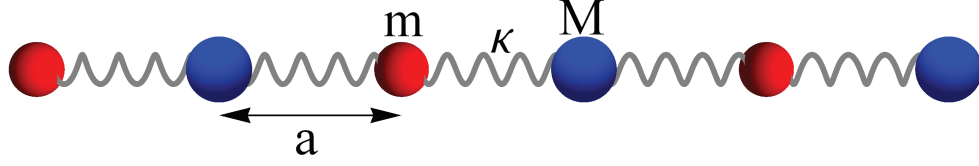


Figura 14.3: Cadena lineal de dos átomos

y para el átomo de masa m en el sitio $n - 1$ la ecuación de movimiento es

$$m \frac{d^2 \xi_{n-1}}{dt^2} = \kappa (\xi_n - 2\xi_{n-1} + \xi_{n-2}) \quad (14.16)$$

Nuevamente queremos obtener los modos normales de oscilación de este sistema. Suponemos soluciones de la forma:

$$\xi_n = A \exp i(kx_n - \omega t) \quad (14.17)$$

para los átomos M con n par; y de la forma

$$\xi_n = \alpha A \exp i(kx_n - \omega t) \quad (14.18)$$

para los átomos de masa m . También supondremos que $x_n \approx x_n^0 = na/2$. Estamos suponiendo que los dos átomos oscilan a la misma frecuencia y también que α tiene la información sobre la diferencia en la amplitud de oscilación de cada tipo de átomo. Sustituyendo estas funciones en las ecuaciones de movimiento obtenemos

$$-MA\omega^2 \exp i\left(k\frac{na}{2} - \omega t\right) = \kappa A \exp i\left(k\frac{na}{2} - \omega t\right) \left[\alpha \left(e^{i\frac{ka}{2}} + e^{-i\frac{ka}{2}} \right) - 2 \right] \quad (14.19)$$

y

$$\begin{aligned} -m\alpha A\omega^2 \exp i\left[k\frac{(n-1)a}{2} - \omega t\right] &= \kappa A \exp i\left[k\frac{(n-1)a}{2} - \omega t\right] \times \\ &\times \left\{ \left[e^{i\frac{ka}{2}} + e^{-i\frac{ka}{2}} \right] - 2\alpha \right\} \end{aligned} \quad (14.20)$$

Cancelando los factores comunes obtenemos el sistema de ecuaciones

$$-M\omega^2 = 2\kappa \left(\alpha \cos \frac{ka}{2} - 1 \right) \quad (14.21)$$

$$-m\alpha\omega^2 = 2\kappa \left(\cos \frac{ka}{2} - \alpha \right) \quad (14.22)$$

que tenemos que resolver para α y ω . Por ejemplo, podemos despejar α de cada ecuación, obteniendo

$$\alpha = \frac{2\kappa - M\omega^2}{2\kappa \cos(ka/2)} \quad (14.23)$$

$$\alpha = \frac{2\kappa \cos(ka/2)}{2\kappa - m\omega^2} \quad (14.24)$$

Igualando se obtiene la siguiente ecuación para la frecuencia

$$mM\omega^4 - 2\kappa(M + m)\omega^2 + 4\kappa^2 \sin^2 \frac{ka}{2} = 0 \quad (14.25)$$

cuya solución es

$$\omega^2 = \frac{\kappa(M + m)}{Mm} \pm \kappa \left[\left(\frac{M + m}{Mm} \right)^2 - \frac{4}{Mm} \sin^2 \frac{ka}{2} \right]^{1/2} \quad (14.26)$$

Los dos signos dan dos relaciones de dispersión y por tanto dos ramas. Con el signo $-$ se tiene la rama *acústica* que corresponde a la propagación de ondas de longitud de onda grande. Con el signo $+$ se tiene propagación de ondas de longitud de onda pequeña de la rama *óptica*. En la figura 14.4 se muestran las curvas de dispersión acústica y óptica para el caso en que las masas M y m están en la relación 2 : 1. Sustituyendo las relaciones de dispersión 14.26 se puede obtener el valor de α que, a su vez, indica la relación entre las amplitudes de oscilación de las masas M y m . No haremos aquí el álgebra correspondiente. En uno de los ejercicios se obtendrá α para casos particulares.

14.3. Fonones.

Los cálculos que hemos realizado hasta ahora han sido clásicos. Para pasar a una descripción cuántica de las vibraciones en el cristal emplearemos, como en el caso de las vibraciones moleculares, los resultados del oscilador armónico cuántico. Para cada frecuencia de modo normal ω_i habrá un conjunto de valores de energía dados por

$$E_{n_i} = (n_i + \frac{1}{2})\hbar\omega_i \quad (14.27)$$

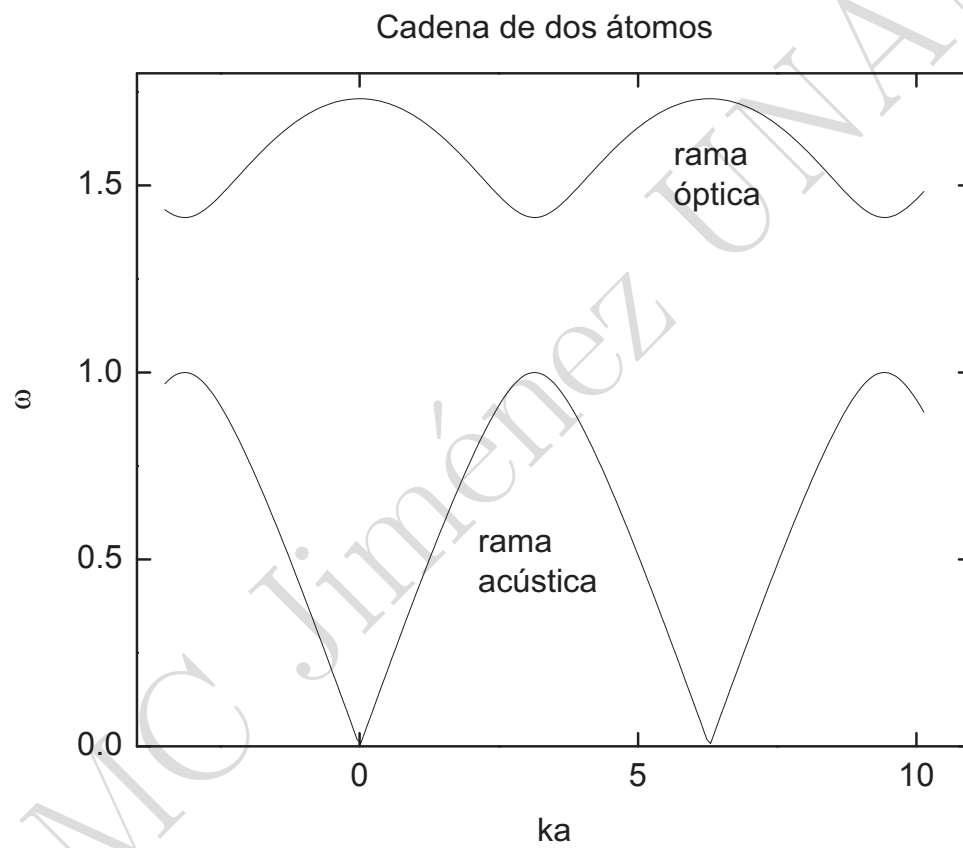


Figura 14.4: Relaciones de dispersión de una cadena lineal diatómica.

Hablaremos entonces de que en el modo i hay n_i *fonones*. Los fonones son entonces las partículas asociadas a los modos de excitación vibracional en un sólido, de igual manera que los fotones son las partículas que corresponden a los modos de excitación del campo electromagnético. Ambas partículas, fonones y fotones, son bosones y por tanto emplearemos la estadística de Bose-Einstein para describirlos. Como para cualquier bosón, la cantidad de fonones en un sólido no se conserva. Los fonones pueden ser creados o destruidos en procesos de colisiones.

14.4. Contribución al calor específico de los metales.

Contamos ahora con la información necesaria para hacer un cálculo aproximado de la contribución de las vibraciones a la capacidad calorífica de un sólido (en un aislante esta es la única contribución, mientras que en un conductor hay que agregar la del gas de electrones libres). Utilizaremos el modelo de Debye para realizar el cálculo.

Consideremos primero la energía promedio de un oscilador armónico de frecuencia característica ω . A la temperatura T la energía promedio es

$$\langle E \rangle = \frac{\sum_{n=0}^{\infty} (n + 1/2) \hbar \omega \exp[-(n + 1/2) \hbar \omega / k_B T]}{\sum_{n=0}^{\infty} \exp[-(n + 1/2) \hbar \omega / k_B T]} \quad (14.28)$$

y podemos evaluar esta energía promedio utilizando la función de partición

$$Z = \sum_{n=0}^{\infty} \exp[-(n + 1/2) \hbar \omega / k_B T] \quad (14.29)$$

como

$$\langle E \rangle = k_B T^2 \frac{\partial (\ln Z)}{\partial T} \quad (14.30)$$

La función de partición se puede evaluar de forma cerrada

$$\begin{aligned} Z &= \exp(-\hbar \omega / 2 k_B T) [1 + e^{-\hbar \omega / k_B T} + e^{-2\hbar \omega / k_B T} + \dots] \\ &= \frac{e^{-\hbar \omega / 2 k_B T}}{1 - e^{-\hbar \omega / k_B T}} \end{aligned} \quad (14.31)$$

resultando una energía promedio del oscilador

$$\langle E \rangle = \frac{1}{2} \hbar \omega + \frac{\hbar \omega}{e^{\hbar \omega / k_B T} - 1} \quad (14.32)$$

que es la suma de la energía de punto cero $\hbar\omega/2$ más la energía de un fonón $\hbar\omega$ por el número promedio de fonones a la temperatura T , que está dado por (Bose-Einstein)

$$\langle n \rangle = \frac{1}{e^{\hbar\omega/k_B T} - 1} \quad (14.33)$$

La capacidad calorífica C de este oscilador está dada por la derivada de la energía promedio respecto a la temperatura, y resulta

$$C = \frac{d\langle E \rangle}{dT} = k_B \left(\frac{\Theta}{T} \right)^2 \frac{e^{\Theta/T}}{(e^{\Theta/T} - 1)^2} \quad (14.34)$$

Aquí $\Theta = \hbar\omega/k_B$. En la figura 14.5 se muestra el comportamiento la energía promedio y de la capacidad calorífica de un oscilador en función de la temperatura. Se comparan los resultados cuánticos con las predicciones clásicas de $k_B T$ para la energía promedio y k_B para C .

Consideremos ahora el conjunto de osciladores en el sólido. En este caso la energía promedio del sistema es

$$U = \int_0^\infty \left(\frac{1}{2} \hbar\omega + \frac{\hbar\omega}{e^{\hbar\omega/k_B T} - 1} \right) g(\omega) d\omega \quad (14.35)$$

donde $g(\omega)$ es la densidad de estados dada por

$$g(\omega) = g(k) \frac{dk}{d\omega} \quad (14.36)$$

y $g(k)$ es la densidad de estados en el espacio k . Por tanto, para obtener $g(\omega)$ necesitamos la relación de dispersión $\omega(k)$ para los fonones, cosa que vuelve el tratamiento general muy complicado. Debye propone una forma para evaluar la integral 14.35. La suposición básica es que solo se excitan los modos de frecuencias bajas (o longitud de onda larga), para los que la relación de dispersión es simplemente

$$\omega = v_s k \quad (14.37)$$

donde v_s es la velocidad del sonido en el sólido. Nótese que éste es el límite $k \rightarrow 0$ de la relación de dispersión de la cadena monoatómica y de la rama acústica de la cadena diatómica. En tres dimensiones la densidad de estados resultante es proporcional al cuadrado de la frecuencia $g(\omega) = \zeta \omega^2$. Para obtener la constante de proporcionalidad Debye introduce una frecuencia de

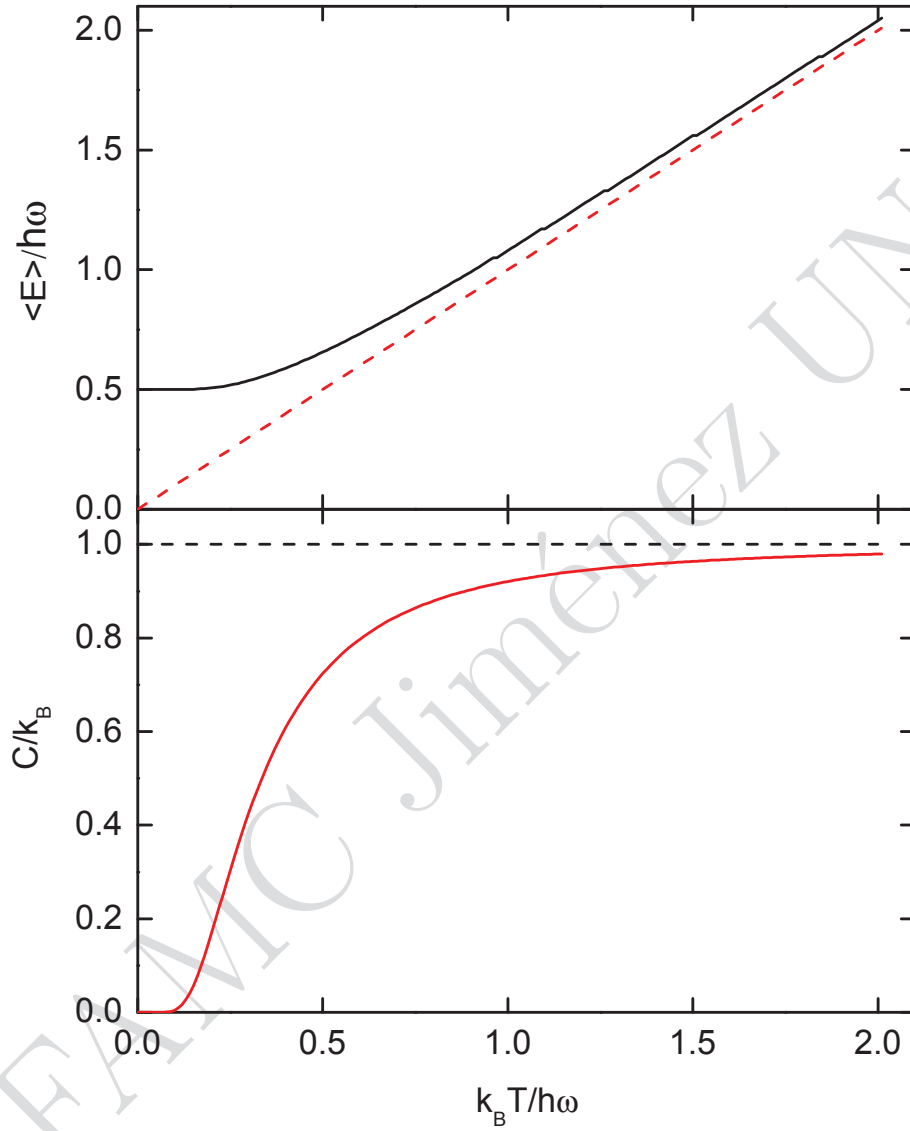


Figura 14.5: Energía promedio y capacidad calorífica de un oscilador armónico.

corte ω_D (frecuencia de Debye) de tal manera que el número total de modos en la red es igual a tres veces el número de átomos en el cristal (tres modos por cada átomo).

$$\int_0^{\omega_D} \zeta \omega^2 d\omega = \zeta \frac{\omega_D^3}{3} = 3N \quad (14.38)$$

De aquí se obtiene $\zeta = 9N/\omega_D^3$. Sustituimos ahora esta densidad de estados en la energía vibracional del sólido, ecuación 14.35 resultando

$$\begin{aligned} U &= \frac{9N}{\omega_D^3} \int_0^{\omega_D} \left(\frac{1}{2} \hbar \omega + \frac{\hbar \omega}{e^{\hbar \omega / k_B T} - 1} \right) \omega^2 d\omega \\ &= \frac{9}{8} N \hbar \omega_D + \frac{9N}{\omega_D^3} \int_0^{\omega_D} \frac{\hbar \omega^3}{e^{\hbar \omega / k_B T} - 1} d\omega \end{aligned} \quad (14.39)$$

La capacidad calorífica es la derivada de la energía por unidad de volumen respecto a la temperatura

$$C = \frac{d(U/V)}{dT} = \frac{9N}{V \omega_D^3} \frac{\hbar^2}{k_B T^2} \int_0^{\omega_D} \frac{\omega^4 e^{\hbar \omega / k_B T}}{(e^{\hbar \omega / k_B T} - 1)^2} d\omega \quad (14.40)$$

Haciendo el cambio de variable $x = \hbar \omega / k_B T$ se obtiene

$$C = 9 \frac{N}{V} k_B \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3 \int_0^{\Theta_D / T} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx \quad (14.41)$$

donde hemos definido la temperatura de Debye como $\Theta_D = \hbar \omega_D / k_B$. Consideremos ahora el límite de bajas temperaturas. En este caso el límite superior de la integral es muy grande, y puede tomarse como $x \rightarrow \infty$. La integral es igual a $4\pi^4/15$ y la capacidad calorífica resulta

$$C = \frac{12\pi^4}{5} \frac{N}{V} k_B \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3 \quad (14.42)$$

La capacidad calorífica de la red cristalina a bajas temperaturas es entonces proporcional a T^3 , lo que está en excelente acuerdo con datos experimentales. En el caso opuesto, a altas temperaturas, el límite superior de la integral es pequeño, y por tanto podemos hacer $e^x \approx 1 + x$ en el denominador. La capacidad calorífica resultante es ahora

$$C \approx 9 \frac{N}{V} k_B \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3 \int_0^{\Theta_D / T} \frac{x^4}{x^2} dx = 3 \frac{N}{V} k_B \quad (14.43)$$

14.4. CONTRIBUCIÓN AL CALOR ESPECÍFICO DE LOS METALES.363

que es el resultado clásico (ley de Dulong y Petit). La forma empleada por Debye para aproximar la integral da excelentes resultados en ambos límites. Sin embargo no es tan buena en puntos intermedios. La principal razón de esta falla se debe a la suposición de que la relación de dispersión es la de longitud de onda larga y no se satisface en todo el intervalo de frecuencias.

FAMC Jiménez UNAM